

SCUOLA DI SCIENZE  
Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Preparazione e caratterizzazione di catalizzatori  
PdCu/MCM-41 e loro utilizzo  
nella reazione di idrodeclorurazione**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Sara Andreoli

**RELATORE**

**Prof.** Giuseppe Fornasari

**CORRELATORI**

**Dott.ssa** Stefania Albonetti

**Dott.** Manuel Gregori

**Dott.** Stefano Millefanti

**Sessione II**

---

**Anno Accademico 2012-2013**

---



## **Parole Chiave**

Protocollo di Montreal

Idrodeclorurazione

Sintesi di MCM-41

Catalizzatori Pd/Cu supportati

Fluorocarburi insaturi

Hyflon<sup>®</sup> ION



## Abbreviazioni usate nel testo

<b>CFC</b>	Clorofluorocarburi
<b>HCFC</b>	Idroclorofluorocarburi
<b>HFC</b>	Idrofluorocarburi
<b>HDC</b>	Idrodeclorurazione catalitica
<b>MCM-41</b>	Mobil Crystalline Material n°41
<b>TEOS</b>	Tetraetilortosilicato
<b>CTABr</b>	Cetiltrimetilammonio bromuro
<b>TMAOH</b>	Tetrametilammonio idrossido
<b>LCT</b>	Liquid Crystal Template
<b>AM</b>	1,2-dicloro-1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometossi)etano
<b>MVE</b>	1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometossi)etene
<b>AMH</b>	1-cloro-1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etano
<b>AMH*</b>	1-cloro-2,2-difluoro-1-(trifluorometossi)etene
<b>HMVE</b>	1,1-difluoro-2-(trifluorometossi)etene



# **SOMMARIO**

<b>SCOPO DEL LAVORO</b>	<b>1</b>
<b>CAPITOLO 1- REAZIONE DI IDRODECLORURAZIONE</b>	<b>3</b>
1.1 INTRODUZIONE	3
1.2 CLOROFLUOROCARBURI (CFC)	3
1.2.1 Sintesi di clorofluorocarburi (CFC)	4
1.2.2 Regolamentazione sull'emissione e tecnologie di trattamento dei CFC	5
1.3 IDRODECLORURAZIONE	8
1.3.1 Caratteristiche del processo e meccanismo di reazione	9
1.3.2 Idrodechlorurazione per ottenere prodotti insaturi	12
1.4 PERFLUOROCARBURI E PERFLUOROPOLIMERI	16
1.4.1 Sintesi del perfluorovinilene e del perfluorometilvinilene	17
1.4.2 Sintesi del Teflon PFA	18
1.4.3 Proprietà del Teflon PFA	19
1.5 MEMBRANA HYFLON ION	19
<b>CAPITOLO 2 - MATERIALI MESOPOROSI</b>	<b>22</b>
2.1 INTRODUZIONE	22
2.2 SILICATI MESOPOROSI	23
2.2.1 Sintesi di MCM-41	24
2.3 MECCANISMO DI FORMAZIONE	28
2.3.1 Meccanismo LCT	28
2.3.2 Meccanismo ad accoppiamento di carica	30
2.3.3 Meccanismo ad interazione con legami ad idrogeno	31
2.4 SISTEMI MESOPOROSI CONTENENTI METALLI	32
2.5 APPLICAZIONI	33
<b>CAPITOLO 3 - PARTE SPERIMENTALE</b>	<b>35</b>
3.1 INTRODUZIONE	35
3.2 MATERIALI UTILIZZATI	36
3.3 SINTESI DEL SUPPORTO (MCM-41)	37
3.3.1 Sintesi da precursore silicato	37
3.3.2 Sintesi da precursore TEOS	39
3.3.3 Sintesi a pH acidi	40
3.3.4 Trattamenti successivi la sintesi	40
3.4 SINTESI DEI CATALIZZATORI PdCu/MCM-41	41
3.4.1 Introduzione dei metalli	42
3.4.2 Aggraffaggio di Pd e Cu su MCM-41 con acetilacetoni	43
3.4.3 Sintesi di PdCu/MCM-41 con nanoparticelle metalliche preformate	45
3.5 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI	46
3.5.1 Analisi XRD	47
3.5.2 Analisi porosimetrica e area superficiale	51
3.5.3 Analisi TPR	54
3.5.4 Analisi termogravimetrica (TGA)	56
3.5.5 Spettroscopia infrarossa	57

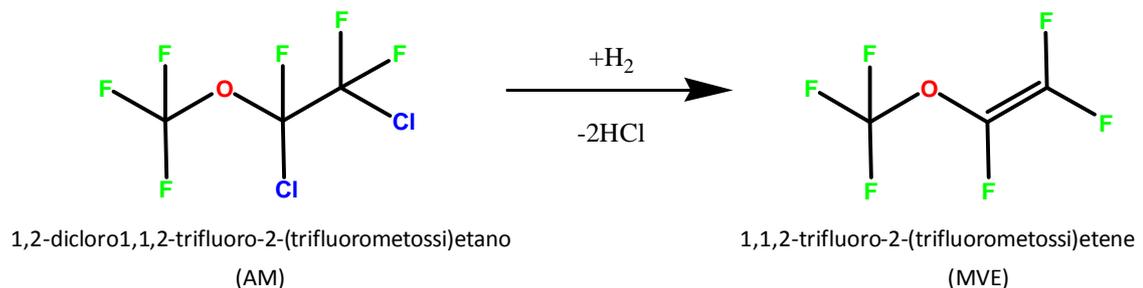
## SOMMARIO

3.5.6 Analisi XRF	58
3.5.7 Analisi TEM	60
3.5.8 Analisi DLS	61
3.6 PROVE CATALITICHE	62
<b>CAPITOLO 4 - RISULTATI E DISCUSSIONE</b>	<b>65</b>
4.1 INTRODUZIONE	65
4.2 SINTESI DI MCM-41	68
4.3 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI PdCu INSERITI IN MCM-41	73
4.3.1 Sistemi monometallici di Pd e Cu su MCM-41	73
4.3.2 Sistemi bimetallici PdCu su MCM-41 da silicati: effetto della quantità di fase attiva	77
4.3.3 Sistemi bimetallici PdCu su MCM-41 da TEOS: effetto della metodologia di sintesi	85
4.3.4 Studio di metodologie alternative per la rimozione del templante	92
4.3.5 Trattamento con microonde	97
4.3.6 Studio di metodologie alternative per la sintesi del catalizzatore	98
4.4 PROVE CATALITICHE	109
4.4.1 Sistemi monometallici di Pd e Cu su MCM-41	110
4.4.2 Sistemi bimetallici PdCu su MCM-41 da silicati: effetto della quantità di fase attiva	113
4.4.3 Sistemi bimetallici PdCu su MCM-41 da TEOS: effetto della metodologia di sintesi	119
4.4.4 Sistemi bimetallici PdCu su MCM-41 da silicati: sintesi alternative	124
<b>CONCLUSIONI</b>	<b>131</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>137</b>

# SCOPO DEL LAVORO

La necessità di raggiungere la sostenibilità ambientale delle produzioni industriali rappresenta un motore di sviluppo per tecnologie impiantistiche innovative e nuove filosofie produttive. Ad esempio, la necessità di promuovere lo smaltimento dei clorofluorocarburi, causa i loro dimostrati effetti dannosi sullo strato di ozono stratosferico, ha promosso lo sviluppo di nuovi processi industriali<sup>[1]</sup>. In questo ambito ha acquisito sempre maggior importanza la reazione di idrodeclorurazione, in particolare, rivolta alla produzione di idrocarburi fluorurati insaturi che mostrino caratteristiche interessanti per la produzione di polimeri con specifiche proprietà di resistenza meccanica, termica e chimica<sup>[2]</sup>.

In questo lavoro di tesi sono stati studiati catalizzatori innovativi per la reazione di idrodeclorurazione in presenza di H<sub>2</sub> di un etere clorofluorurato prodotto dalla Solvay Specialty Polymers Italy (1,2-dicloro 1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometossi)etano - AM) per la produzione di perfluorometilvinilietere (MVE), secondo lo schema riportato di seguito:



Il catalizzatore studiato è costituito da una fase attiva bimetallica a base di Pd e Cu inserita in silice mesoporosa con struttura MCM-41. Il prodotto ottenuto da questa reazione risulta interessante per la produzione di polimeri utilizzati in membrane ionoselettive, denominate Hyflon ION®, impiegate ad esempio nelle fuel cells.

Attualmente, il processo industriale per la produzione di MVE, condotto con l'utilizzo di quantità stechiometriche di Zn in dimetilformammide<sup>[3]</sup>, risulta assai dispendioso dal punto di vista economico ed ambientale, a causa della necessità di smaltire grandi quantità di zinco cloruro e solvente. Ciò rende molto interessante la possibilità di sviluppare un processo alternativo, come quello di idrodeclorurazione catalitica in fase gas dell'AM. Nel corso di lavori precedenti<sup>[4,5]</sup>, è stato evidenziato come

## SCOPO DEL LAVORO

catalizzatori a base di Pd e Cu supportati su C attivo siano in grado di effettuare efficacemente questa trasformazione. La tipologia microporosa del supporto, però, può limitare l'efficienza del catalizzatore e risulta quindi interessante investigare la possibilità di utilizzare catalizzatori con stessa fase attiva ed area superficiale elevata, come quella del carbone attivo, ma con dimensione dei pori maggiore, quali per esempio, i materiali mesoporosi a base di silice<sup>[6]</sup>, in particolare l'MCM-41.

Nello specifico, durante il mio lavoro di tesi sono stati sviluppati i seguenti punti:

- Studio dell'effetto del metodo di sintesi sulla preparazione di silice mesoporosa con struttura MCM-41 tal quale e contenente Pd e Cu.
- Studio dell'effetto del contenuto metallico sulle proprietà chimico fisiche e catalitiche dei sistemi a base di Pd e Cu supportati su MCM-41;
- Ottimizzazione del processo di trattamento idrotermale ed eliminazione del templante dai catalizzatori Pd/Cu-MCM-41 preparati.
- Ottimizzazione del processo di sintesi dei sistemi MCM-41 contenente i metalli, con lo scopo di ottenere una fase attiva costituita da particelle bimetalliche PdCu in intimo contatto e di dimensioni ridotte;

# REAZIONE DI IDRODECLORURAZIONE

## 1.1 INTRODUZIONE

Il processo di idrodechlorurazione consiste nella rimozione di uno o più atomi di cloro da una molecola alogenata con l'ausilio di idrogeno, il quale in alcuni casi può sostituire gli atomi rimossi dalla molecola. Tale processo consiste quindi nell'interazione tra un substrato alogenato ed una fonte di idrogeno e porta ad una miscela di prodotti, tra cui molecole dealogenate (sature e/o insature), substrati ancora alogenati ed acidi alogenidrici.

Negli ultimi anni questa reazione è stata oggetto di numerosi studi inerenti ad un suo possibile utilizzo nel trattamento dei CFC (clorofluorocarburi), principalmente per esigenze ambientali.

## 1.2 CLOROFLUOROCARBURI (CFC)

I clorofluorocarburi, denominati CFC, sono composti contenenti esclusivamente atomi di cloro, fluoro e carbonio. Essi vennero introdotti sul mercato negli anni 30' come liquidi refrigeranti per i sistemi frigoriferi, agenti espandenti e schiumanti.

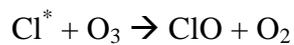
Tra le loro caratteristiche, le più importanti sono:

- L'atossicità nei confronti dell'uomo;
- la non infiammabilità, che li rende ottimi estinguenti di fiamma;
- il relativo basso costo;
- la compatibilità con l'utilizzo nei cicli frigoriferi, poiché non presentano problemi di solubilità con gli oli minerali lubrificanti, utilizzati per i compressori;

## 1-REAZIONE DI IDRODECLORURAZIONE

- l'elevata stabilità chimica, che permette loro di mantenere inalterate le proprietà nelle più svariate condizioni.

E' proprio quest'ultima caratteristica che garantisce ai CFC, rilasciati nell'ambiente, un tempo di vita sufficiente da poter raggiungere la stratosfera (10-50 Km), dove, in presenza di radiazioni UV, subiscono fotodegradazione. La decomposizione dei CFC comporta il rilascio di cloro radicalico che reagisce con l'ozono secondo le reazioni:

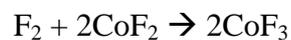


Il ciclo delle reazioni stratosferiche dell'ozono non ha fine, in quanto il diossido di cloro, che si forma per reazione tra l'ozono ed il cloro radicalico, viene a sua volta foto degradato a rigenerare il radicale iniziale.

### 1.2.1 Sintesi di clorofluorocarburi (CFC)

Per la sintesi di CFC esistono diversi metodi:

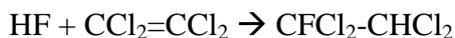
1. sostituzione di idrogeno negli idrocarburi clorurati per reazione con fluoro molecolare e fluoruri di metalli ad alta valenza:



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.

La sintesi industriale dei CFC può avvenire sia in catalisi omogenea che eterogenea; il processo più utilizzato viene condotto in catalisi omogenea, in fase liquida, con temperature tra 80 e 120 °C e pressioni di 30 bar. Il catalizzatore è  $\text{SbCl}_5$ , il quale fornisce intermedi parzialmente fluorurati che sono le specie attive in reazione e che permettono la fluorurazione di substrati clorurati, come  $\text{CCl}_4$  e  $\text{CCl}_3\text{F}^{[1]}$ , ottenendo una serie di prodotti con struttura del tipo  $\text{C}_x\text{Cl}_{2x+2-n}\text{F}_n$ .

Negli anni si è cercato di spingersi verso sintesi in un unico stadio; un esempio è il processo Montedison per la clorofluorurazione di idrocarburi con l'ausilio di acido fluoridrico e cloro molecolare:



A causa delle elevate quantità di acido cloridrico prodotte, questo processo risulta poco conveniente in fase di smaltimento<sup>[2]</sup>.

### 1.2.2 Regolamentazione sull'emissione e tecnologie di trattamento dei CFC

Tra gli anni 70' e 80' vennero pubblicati i primi studi in cui si ipotizzava che la causa dell'assottigliamento dello strato di ozono fosse proprio la presenza di CFC nella stratosfera<sup>[3]</sup>; negli anni a seguire furono approvati diversi protocolli e convenzioni, al fine di proteggere lo strato di ozono. Una delle prime azioni, messe in atto a livello internazionale, fu la "Convenzione per la protezione dello strato dell'ozono" stilata e firmata da parte della Comunità Internazionale, a Vienna, nel 1985; lo scopo di tale accordo era la riduzione della produzione dei CFC.

In seguito, nel settembre del 1987, con l'obiettivo di fissare i limiti per il consumo dei CFC, 47 paesi approvarono il "Protocollo di Montreal relativo alle sostanze che

## 1-REAZIONE DI IDRODECLORURAZIONE

distrucono l'ozono"; ad oggi i paesi che hanno ratificato questo protocollo sono 191. La Comunità Europea ha aderito al protocollo mediante la direttiva 88/540/CEE.

Il protocollo di Montreal (MOP), entrato in vigore il 1 gennaio 1989, rappresenta lo strumento operativo dell'O.N.U. per l'attuazione della Convenzione di Vienna "a favore della protezione dell'ozono stratosferico". A partire da questa data, i governi firmatari del MOP hanno adottato normative interne per l'adempimento dell'accordo preso. In Italia, tramite la legge 549/93 poi modificata dalla legge 179/97, si è definita la cessazione dell'impiego dei CFC e la disciplina delle fasi di raccolta, riciclo e smaltimento.

I successivi decreti ministeriali, 26 Marzo 1996 e 10 Marzo 1999, prevedono l'attuazione del recupero dei CFC per il loro riciclo, riutilizzo e distruzione. Infine, tramite il decreto 3 Ottobre 2001, viene completato il programma di dismissione di tali sostanze, prevedendone il recupero anche dagli impianti e dalle apparecchiature di condizionamento e di refrigerazione, come da attuazione dell'art.16 del Regolamento (CE) 2037/2000.

L'attuazione delle misure promosse dalla Convenzione di Vienna ha portato ad una sensibile riduzione nella produzione di sostanze nocive per l'ozono e perciò anche della loro concentrazione nella troposfera. In tal senso, ne dovrebbe derivare una sensibile diminuzione degli effetti negativi dei CFC sull'ozono stratosferico.

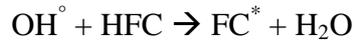
Lo sviluppo tecnologico ha permesso di trovare composti a minor impatto ambientale, in sostituzione ai CFC, come gli idroclorofluorocarburi (HCFC) e gli idrofluorocarburi (HFC).

Grazie alla scoperta di questi nuovi materiali, sono state introdotte misure più restrittive per eliminare la produzione ed il commercio di CFC; infatti, dal 2010 è vietata la loro distribuzione, mentre l'eliminazione dal mercato degli HCFC è prevista per il 2040.

Gli HCFC contengono atomi di cloro, ma in minor quantità rispetto ai CFC, per cui sono molto meno reattivi nei confronti dell'ozono. Gli HFC, non contenendo atomi di cloro, non hanno alcun effetto negativo sullo strato di ozono e quindi risultano meno impattanti dei primi; infatti la sostituzione degli atomi di cloro con atomi di idrogeno permette l'eliminazione delle reazioni radicaliche di decomposizione in stratosfera.

## 1-REAZIONE DI IDRODECLORURAZIONE

Nonostante ciò, gli HFC risultano comunque attivi a livello di stratosfera e seguono la reazione:



In seguito, il radicale  $\text{FC}^*$  reagisce con  $\text{O}_2$  e  $\text{NO}_x$  a formare alcanocarburi, arrestando così il suo processo di decomposizione in stratosfera. Gli HFC rappresentano senza dubbio i sostituti ideali per i CFC, sia dal punto di vista delle proprietà che del minor impatto ambientale.

Per quanto riguarda i CFC, HCFC e HFC, ancora da smaltire oppure provenienti da processi industriali come sottoprodotti, sono state proposte diverse tecnologie di trattamento, attualmente suddivise in due categorie: quelle per la loro conversione e quelle per la loro distruzione.

Tra i trattamenti di conversione, quello che possiede una maggior applicazione in campo industriale è sicuramente la idrodealogenazione; essa, infatti, permette la rimozione di alogeni e la produzione di acidi alogenidrici e idrocarburi (come fluorocarburi di interesse industriale).

I trattamenti di distruzione, invece, consistono in una conversione dei composti clorofluorurati in acidi alogenidrici e  $\text{CO}_2$  tramite:

- Irradiazione con raggi UV,  $\gamma$  ed ultrasuoni;
- Ossidazione con  $\text{H}_2\text{O}$  supercritica;
- Trattamenti termici, quali incenerimento e pirolisi;
- Distruzione catalitica.

Attualmente la metodologia più applicata è la distruzione per via termica<sup>[3]</sup>, poiché le altre tecnologie sono ancora in fase di studio: industrialmente, essa viene condotta con trattamenti di incenerimento ad alte temperature ed in presenza di ossigeno. Sono necessarie condizioni estremamente spinte poiché i CFC sono inibitori di fiamma; inoltre, tale tecnologia deve risultare resistente a fenomeni corrosivi poiché durante il trattamento, oltre a  $\text{CO}_2$ , vengono prodotti anche acidi alogenidrici e alogeni allo stato fondamentale.

## 1-REAZIONE DI IDRODECLORURAZIONE

Una valida alternativa all'incenerimento, è rappresentata dalla pirolisi in plasma a temperature elevate (tra i 10000 e i 30000 K); il plasma è costituito da ioni monovalenti di argon, accelerati tramite un campo elettrico ad alta frequenza. I CFC, da sottoporre al trattamento, vengono trasportati al plasma con l'ausilio di un gas ossidante come  $O_2$  o vapore acqueo, col quale si evita la formazione di prodotti secondari quali  $CF_4$  e  $CF_3Cl$ , composti caratterizzati da elevati tempi di dimezzamento.

Entrambe le tecnologie proposte, incenerimento e pirolisi in plasma, risultano dispendiose poiché richiedono grandi quantità di energia per il loro funzionamento<sup>[4]</sup>.

Il problema, che accomuna sia le tecnologie di distruzione che quelle di conversione, è legato alle elevate temperature di esercizio; perciò risulta efficace l'utilizzo della catalisi, per la riduzione dei consumi energetici. In questo ambito è necessario uno studio approfondito, poiché risulta fondamentale la presenza di una fase attiva che sia chimicamente resistente agli agenti corrosivi (acidi), prodotti durante il trattamento, in modo da mantenere stabile l'attività del sistema catalitico utilizzato.

Il processo più comunemente applicato consiste in un'ossidazione catalitica dei CFC in presenza di catalizzatori del tipo  $BPO_4$ ,  $PO_4-ZrO_4$ ,  $V_2O_5$  e  $W_2O_3$ ; essi mostrano un'elevata attività catalitica anche se affetti da fenomeni di disattivazione.

In conclusione, tra le varie tecniche di trattamento dei CFC utilizzate tuttora, tra cui l'incenerimento (l'unica realmente applicata a livello industriale), la pirolisi in plasma, l'ossidazione catalitica, quella più promettente è la conversione in prodotti chimici con alto valore aggiunto, utili e soprattutto non dannosi per l'ambiente.

### 1.3 IDRODECLORURAZIONE

La reazione di idrodechlorurazione acquista importanza proprio nell'ottica di conversione e rivalutazione dei CFC, che, tramite la reazione con idrogeno, sono convertiti principalmente in HFC, quando il cloro è sostituito da idrogeno, e fluorocarburi insaturi, quando il cloro è eliminato. Quest'ultimi sono poi utilizzati come monomeri per la produzione di polimeri termoresistenti<sup>[5]</sup>.

Nel processo di idrodechlorurazione, perciò, i substrati alogenati reagiscono con un donatore di idrogeno, di solito  $H_2$  gassoso, formando una miscela di idrocarburi, sostanze organiche alogenate ed acidi alogenidrici; in particolare gli atomi di cloro, contenuti nella

molecola di partenza, vengono estratti o sostituiti da idrogeno e reagiscono con quest'ultimo a dare HCl<sup>[6]</sup>.

La dealogenazione dei CFC risulta selettiva verso gli atomi di cloro poiché l'energia di legame C-Cl è minore rispetto a quella del legame C-F; ne deriva che gli atomi di fluoro non vengono coinvolti nella reazione, se non in piccole percentuali. Ad esempio, per il clorotrifluoroetilene (CTFE) l'energia di dissociazione del legame C-Cl e C-F sono rispettivamente pari a 81 Kcal/mol e 109 Kcal/mol<sup>[7]</sup>; in Tabella 1.1 sono riportati altri esempi di valori di energia di legame C-Cl nei CFC<sup>[8]</sup>.

CFC	Energia di legame (KJ/mol)
CF <sub>3</sub> -CF <sub>2</sub> Cl	325
CF <sub>3</sub> -CHFCl	323
CF <sub>3</sub> -CFCl <sub>2</sub>	294
CF <sub>3</sub> -CCl <sub>3</sub>	261
CCl <sub>4</sub>	302

**Tabella 1.1** Valori relativi all'energia di legame C-Cl di alcuni CFC<sup>[8]</sup>.

### 1.3.1 Caratteristiche del processo e meccanismo di reazione

Il processo di idrodechlorurazione può avvenire tramite l'ausilio di un sistema catalitico volto a diminuire le elevate temperature di trattamento, quindi i consumi energetici, ma anche a favorire la selettività intrinseca della reazione; da qui il nome di idrodechlorurazione catalitica o HDC. Il catalizzatore deve essere progettato in modo da resistere all'elevata aggressività degli acidi alogenidrici, HCl e HF, prodotti durante la reazione.

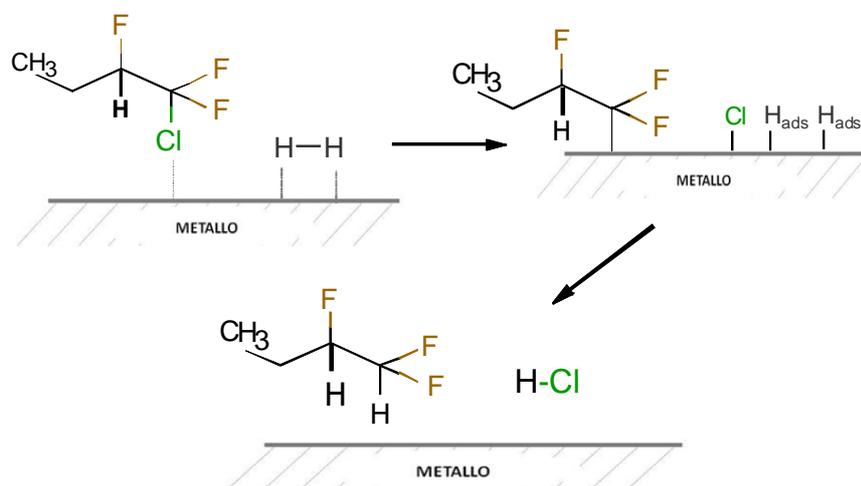
Generalmente, il processo di HDC è condotto in condizioni di catalisi eterogenea, in un intervallo di temperature tra i 200 e i 300 °C<sup>[9]</sup>, a pressione atmosferica ed in fase liquida o gassosa; nel primo caso la fonte di idrogeno può essere un alcol (come 2-propanolo) o un idruro (come NaBH<sub>4</sub>), mentre nel secondo è idrogeno molecolare<sup>[7]</sup>. La maggior parte degli studi relativi a questo processo è focalizzata sulla reazione in fase gassosa perché offre numerosi vantaggi rispetto alla fase liquida, in termini di: maggior stabilità del catalizzatore, elevata efficienza ed assenza di solventi; di conseguenza non è necessaria la separazione dei prodotti dal catalizzatore. Al contrario il processo di HDC condotto in fase liquida risulta più impattante, dal punto di vista ambientale, poiché

## 1-REAZIONE DI IDRODECLORURAZIONE

richiede l'utilizzo di solventi e spesso lo stadio di separazione prodotti-solventi-catalizzatore si rivela essere di difficile realizzazione<sup>[7,10]</sup>.

Per quanto riguarda il meccanismo di reazione, ne sono stati proposti diversi, ma la maggior parte degli studi sostiene che lo stadio determinante per la velocità della reazione sia la rottura del legame C-Cl; quest'ultima avviene in modo omolitico con una piccola redistribuzione di carica<sup>[11]</sup>. Tra le diverse teorie, quella più accreditata sostiene che la HDC avvenga in due stadi<sup>[12]</sup>, i quali variano in base alla tipologia di prodotto che si ottiene (satturo o insatturo).

Per la formazione del prodotto fluorurato saturo accade che nel primo stadio avviene la dechlorurazione della molecola CFC e nel secondo l'intermedio chemisorbito viene idrogenato e successivamente desorbito (Figura 1.1).



**Figura 1.1** Ipotesi di meccanismo di HDC su CFC per ottenere il prodotto saturo (HFC).

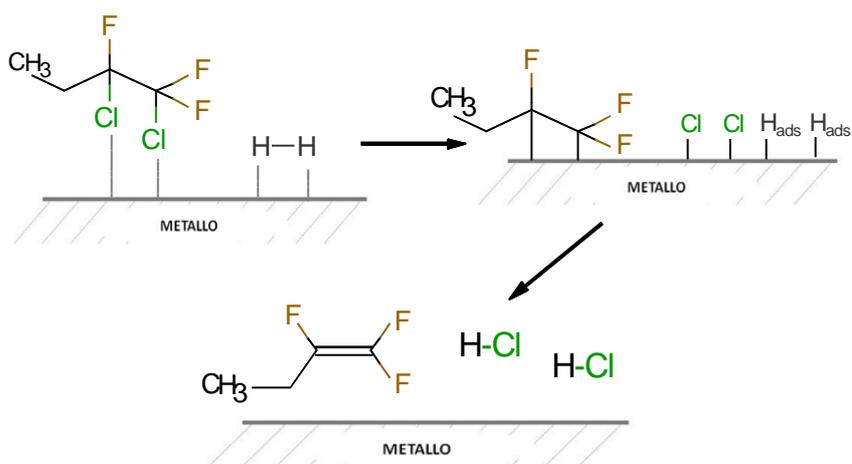
In particolare, la sequenza degli eventi è la seguente:

1. Adsorbimento del CFC tramite rottura del legame C-Cl, con conseguente formazione del legame metallo-C, cioè l'intermedio fluorocarbene, e metallo-Cl.
2. Reazione tra gli intermedi e l'idrogeno chemisorbito sulla superficie attiva, con conseguente idrogenolisi dei legami e la formazione dell'idrofluorocarburo (HFC) e di HCl.

La possibile formazione di sottoprodotti si ritiene in questo caso dipendente dal rapporto tra la velocità di dealogenazione e quella di idrogenolisi<sup>[12]</sup>: il prodotto monoidrogenato si ottiene nel momento in cui la velocità di idrogenolisi è maggiore di

quella di dechlorurazione; mentre il prodotto poli-idrogenato si forma nel caso contrario, cioè quando la velocità di idrogenolisi è minore di quella di dealogenazione<sup>[13]</sup>.

Per la formazione del prodotto fluorurato insaturo, invece, accade che nel primo stadio avviene la dechlorurazione della molecola CFC adsorbita sulla superficie del catalizzatore tramite due atomi di carbonio. Nel secondo stadio, l'intermedio desorbe attraverso un riarrangiamento, non l'idrogenolisi dei legami, con cui si forma l'insaturazione (Figura 1.2). In questo caso, l'idrogeno chemisorbito ha la sola funzione di permettere l'eliminazione del cloro attraverso la formazione dell'acido (HCl)<sup>[13]</sup>.



**Figura 1.2** Ipotesi di meccanismo di HDC su CFC per ottenere il prodotto dechlorurato insaturo.

In particolare, la sequenza degli eventi è la seguente:

1. Adsorbimento del CFC tramite rottura di due legami C-Cl di due atomi di C adiacenti, con conseguente formazione dei legami metallo-C e metallo-Cl.
2. Eliminazione di Cl tramite la formazione di HCl, grazie all'idrogeno chemisorbito, riarrangiamento e desorbimento del substrato con formazione dell'insaturazione.

Nel caso di CFC contenenti atomi di Cl legati a carboni adiacenti nella catena, la formazione di sottoprodotti idrogenati è legata all'intermedio da cui derivano i prodotti insaturi. L'unica differenza con quest'ultimi è che il desorbimento dei prodotti idrogenati viene promosso dall'idrogenolisi degli atomi di H<sub>2</sub> chemisorbiti. Si ritiene che la formazione di sottoprodotti monoidrogenati derivi dall'intermedio visto per la formazione del prodotto saturo (HFC) da CFC, cioè quello legato alla fase attiva tramite un solo atomo di C<sup>[13]</sup>.

## 1-REAZIONE DI IDRODECLORURAZIONE

Per quanto riguarda i prodotti completamente idrogenati, essi si formano per estrazioni consecutive degli atomi di Cl dal substrato, con formazione di intermedi carbonici (o carbinici). Viene così esclusa la teoria secondo la quale la formazione di molecole completamente idrogenate sia legata a cicli di desorbimento e riadsorbimento del substrato parzialmente idrogenato<sup>[6]</sup>.

Infine, poiché è difficile che la reazione di HDC sia completamente selettiva nella rimozione dei soli atomi di cloro, spesso si ottengono piccole quantità di prodotti defluorurati insieme a HF, a prescindere dalla tipologia di meccanismo di reazione.

### 1.3.2 Idrodechlorurazione per ottenere prodotti insaturi

Lo scopo principale della HDC è la conversione dei CFC in prodotti ad alto valore aggiunto, come molecole fluorurate insature, per cui è necessaria la preparazione di catalizzatori che possiedano sia un carattere parzialmente dealogenante, in modo da eliminare dai CFC solo gli atomi di cloro, che parzialmente idrogenante per ottenere prodotti insaturi.

Il sistema catalitico, inoltre, deve essere resistente all'azione corrosiva degli acidi alogenidrici, liberati durante la reazione, e stabile nelle condizioni operative.

In letteratura sono presenti diversi esempi di catalizzatori per la reazione di HDC che si diversificano sia per la tipologia di fase attiva che di supporto<sup>[13,14]</sup>; di seguito ne verrà proposta una breve panoramica.

#### La fase attiva

In riferimento alla sola fase attiva, i catalizzatori più studiati in letteratura si differenziano in: monometallici, monometallici impregnati con altri metalli e bimetallici.

I catalizzatori monometallici più studiati sono costituiti da: Pd, Pt, Rh, Ir e Ru. Ognuno di questi metalli fornisce un comportamento diverso nei confronti dell'HDC<sup>[13,14]</sup>, in particolare:

- 1 Il Pd è il metallo che assicura la maggior selettività nella rimozione degli atomi di cloro;
- 2 il Pt catalizza la formazione di prodotti dechlorurati e defluorurati;
- 3 il Rh presenta un comportamento simile a Pt;

4 il Ru e Ir hanno una spiccata tendenza a rimuovere solo un atomo di cloro portando ad una parziale idrodechlorurazione dei CFC.

Quindi la fase attiva migliore sembra essere quella costituita da Pd poiché presenta una sufficiente affinità sia con idrogeno che con i CFC tale da garantire parziale dealogenazione e formazione di prodotti insaturi; al contrario, il Pt e il Rh portano alla formazione di prodotti totalmente idrogenati a causa delle loro elevate proprietà idrogenanti.

Per quanto riguarda i catalizzatori monometallici, sono state monitorate le variazioni delle loro performance catalitiche e, grazie all'utilizzo di diverse tecniche di caratterizzazione<sup>[13]</sup>, si è potuto concludere che le cause di tali cambiamenti sono:

- modifiche della dispersione del metallo sul supporto (maggiore dispersione, maggiore selettività);
- forte adsorbimento dei prodotti di reazione, tra cui molecole alogenate ad alto peso molecolare, sulla superficie del catalizzatore;
- formazione di depositi carboniosi sulla superficie del metallo (studiando la tendenza dei vari metalli a dare depositi carboniosi si ottiene questo andamento: Ir > Ru > Rh > Pd > Pt).

Per migliorare le prestazioni catalitiche, si rende quindi necessaria la preparazione di sistemi contenenti ulteriori metalli. In letteratura<sup>[5]</sup>: sono stati studiati catalizzatori a base di Pd impregnati con diversi altri elementi, quali Na, Ca, Cr, Mo, Co, Ni, Cu, Cd, Hg, Pb, Bi. Le prestazioni catalitiche di questi sistemi denotano un sensibile calo dell'attività, probabilmente dovuto ad una parziale copertura della superficie di Pd da parte degli additivi metallici.

I catalizzatori contenenti una fase attiva bimetallica risultano maggiormente impiegati in quanto possiedono proprietà catalitiche uniche e presentano vantaggi, quali incremento della selettività e maggior resistenza del sistema catalitico. In particolare i sistemi bimetallici prevengono, in una certa misura, i fenomeni di forte disattivazione (per avvelenamento o sinterizzazione) che affliggono i catalizzatori costituiti da una fase attiva monometallica.

In letteratura si possono trovare diversi esempi di questo tipo, in cui vengono addizionati ai metalli, quali: La, Bi, Sb, Sn, Ba, Zn<sup>[16]</sup>, Pt<sup>[17]</sup> e Au<sup>[18]</sup>.

## 1-REAZIONE DI IDRODECLORURAZIONE

Nel caso di Bi e Sb si nota un'elevata selettività per la formazione di HFC, mentre per Sn, Ba e Zn non si hanno grosse differenze in selettività fra il sistema monometallico e bimetallico. Perciò questi metalli fungono solo da promotori fisici, cioè stabilizzano la fase attiva e aumentano la resistenza meccanica del sistema catalitico, senza influire sull'attività catalitica.

Per tutti questi catalizzatori si osserva un calo dell'attività rispetto alla fase attiva monometallica probabilmente dovuto a una più scarsa disponibilità di specie riducibili sulla superficie del metallo poiché il Pd è quasi tutto sottoforma di composto intermetallico e in piccola percentuale in forma libera<sup>[16]</sup>.

Nel caso della fase attiva a base di Pd-Pt, effettuando test catalitici con diversi rapporti tra i due metalli, ad una determinata composizione si osserva un massimo di selettività per il prodotto dechlorurato ed allo stesso tempo un minimo nella formazione di depositi carboniosi sulla superficie del catalizzatore. Il massimo nella selettività suggerisce che l'introduzione di piccole quantità di Pt nel Pd è utile per avere un legame prodotto-catalizzatore più debole; in questo modo anche l'intermedio di reazione (carbene) è trattenuto meno fortemente sulla superficie quindi vi resta per un tempo sufficiente a dare il prodotto voluto e non troppo lungo per subire dealogenazione totale a dare depositi carboniosi.

Infine, per i sistemi Pd-Au<sup>[18]</sup> è stato riscontrato un sensibile aumento della selettività nei confronti del prodotto dechlorurato, dovuto alla presenza dell'oro, nonostante le difficoltà riscontrate nell'ottenere una fase bimetallica sufficientemente omogenea, durante la preparazione del catalizzatore.

### Il supporto

Tra i supporti maggiormente utilizzati per la preparazione di catalizzatori per la HDC si hanno la silice, i fluoruri e il carbone attivo. Questi supporti sono chimicamente resistenti a HCl e HF rilasciati durante la reazione, in modo da garantire stabilità del sistema catalitico. Il supporto svolge un ruolo fondamentale perché oltre a supportare la fase attiva, ne modifica le caratteristiche ed il comportamento durante le reazioni.

La tipologia di materiale più interessante è quella costituita da fluoruri inorganici, i quali portano ad un incremento della selettività verso prodotti parzialmente dealogenati. Tale andamento è stato studiato conducendo delle prove con sistemi a base di Pd e viene spiegato tramite una teoria<sup>[11]</sup>, basata su studi FT-IR, che sostiene che il supporto a base di composti fluorurati causa una elettrone-deficienza sulla superficie del Pd. Ciò rende il

legame Pd-intermedio (carbene) più debole e quindi è favorito il desorbimento dell'intermedio come prodotto evitando che questo venga trattenuto dalla superficie e subisca reazioni successive.

### Disattivazione del catalizzatore

La disattivazione del catalizzatore è una delle problematiche che presenta la reazione di HDC. In generale, riferendosi ad un sistema catalitico costituito da un metallo supportato, la disattivazione può essere causata dai seguenti fenomeni:

- sinterizzazione della fasa attiva;
- formazione di depositi carboniosi;
- avvelenamento dei siti attivi da parte degli acidi HX prodotti.

Le prime due cause risultano più comuni nei processi di HDC condotti in fase gassosa rispetto a quelli in fase liquida.

Per quanto riguarda il sistema catalitico a base di Pd supportato, è noto come la presenza di acido cloridrico sia una delle principali ragioni per cui l'attività del catalizzatore può venire inibita<sup>[7]</sup>. Questo fenomeno è legato a due cause principali:

- adsorbimento competitivo sulla superficie del Pd dell' HCl e del substrato;
- azione corrosiva dell' HCl sul supporto o sulla fase del metallo stesso.

Per questo nell'ambiente di reazione si aggiungono spesso delle basi, come NaOH o KOH, proprio per neutralizzare l'acido prodotto evitando il fenomeno della disattivazione.

In realtà anche con questa soluzione avviene comunque una sorta di disattivazione a causa della deposizione di sali clorurati (come NaCl) sulla superficie del metallo, ma l'attività catalitica in questo caso può essere recuperata completamente tramite lavaggi con acqua.

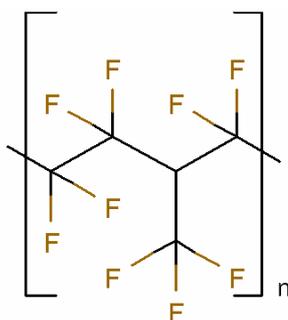
Si può concludere quindi che esistono due tipologie di disattivazione: una reversibile, alla quale appartiene il caso della deposizione di sali, in cui l'attività catalitica può essere ripristinata e una irreversibile, alla quale appartiene per esempio la sinterizzazione, in cui l'attività catalitica non è più recuperabile.

## 1.4 PERFLUOROCARBURI E PERFLUOROPOLIMERI

I perfluorocarburi sono utilizzati per la produzione di perfluoropolimeri, una classe di materiali polimerici a basso peso molecolare contenente atomi di fluoro (e/o di cloro). La loro produzione ebbe inizio con la scoperta del politetrafluoroetilene (PTFE), o più comunemente Teflon, un polimero ottenuto dal  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  (TFE), che possiede ottime proprietà chimico-fisiche e meccaniche. Esso però presenta una problematica, l'elevata cristallinità, che ne impedisce un utilizzo massiccio poiché rende questo materiale di difficile manipolazione; così nel corso degli anni sono state sviluppate delle resine con proprietà molto simili ma facilmente impiegabili a livello industriale.

I primi studi si sono focalizzati sulla produzione di copolimeri a minor grado di cristallinità, grazie all'introduzione di un comonomero (come clorofluoroetilene o esafluoropropilene). Un esempio è il copolimero ottenuto da tetrafluoroetilene (TFE) e esafluoropropilene (HFP), chiamato Teflon FEP; esso viene prodotto industrialmente poiché, una volta fuso, raggiunge valori di viscosità che rendono possibile la sua lavorazione.

In particolare, il Teflon FEP 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).

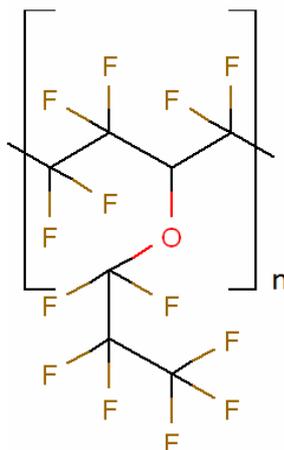


**Figura 1.3** Unità ripetente di Teflon FEP.

Lo svantaggio di questo materiale, nonostante le ottime caratteristiche, è la temperatura di degradazione che risulta minore rispetto a quella del Teflon (200 °C per il Teflon FEP contro i 260 °C per il Teflon).

Perciò si è cercato di sostituire il comonomero HFP con molecole che siano in grado di portare ad una maggior ramificazione nel copolimero finale, come perfluorovinilietere ( $\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ ) o perfluorometilvinilietere ( $\text{CF}_3-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ ).

Infatti, la polimerizzazione del TFE con il perfluorometilvinil etero permette di ottenere un copolimero, il Teflon PFA, con il 65% in meno di cristallinità rispetto al Teflon FEP; in particolare, il Teflon PFA è stato commercializzato da E. I. Dupont de Nemours & Co. a partire dagli anni 60' e possiede una struttura simile al Teflon FEP, ma con ramificazioni che utilizzano l'ossigeno etero e formano ramificazioni molto più complesse (Figura 1.4).

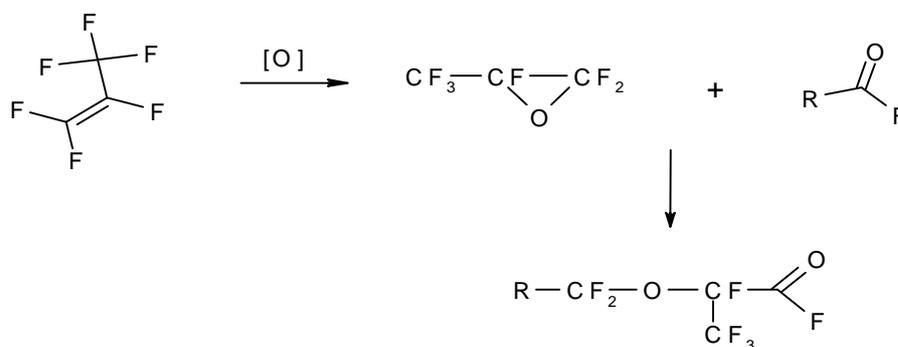


**Figura 1.4** Unità ripetente di Teflon PFA.

Tra le principali caratteristiche del Teflon PFA, vi sono: inerzia chimica, resistenza termica, flessibilità, resistenza meccanica ed alla rottura, non infiammabilità.

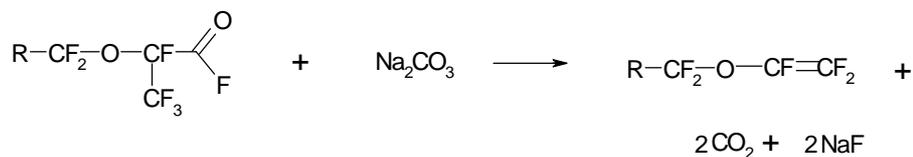
#### 1.4.1 Sintesi del perfluorovinil etero e del perfluorometilvinil etero

Il prefluorovinil etero viene sintetizzato a partire da HFP (esasfluoropropilene); questo viene ossidato ad epossido (HFPO) che, per reazione con un fluoroacilperfluorato (R-COF), porta alla formazione di un fluoroalcoxiacilato<sup>[19]</sup>:

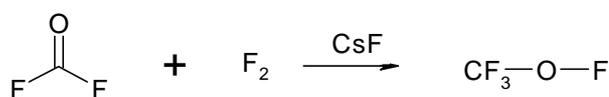


## 1-REAZIONE DI IDRODECLORURAZIONE

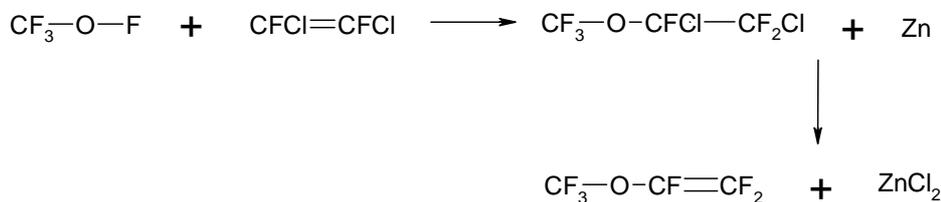
Effettuando un trattamento dell'acilato a 300 °C in ambiente basico, avviene la formazione del viniletere:



Il processo industriale per la produzione del metilviniletere utilizza come reagente il fluorofosgene; esso viene sottoposto a fluorurazione catalitica, in presenza di fluoruro di cesio come catalizzatore, e si ottiene metilipofluorito:



Si procede con l'aggiunta di 1,2-dicloro-1,2-difluoroetilene al metilipofluorito, per ottenere un perfluorometiletere che, tramite la dechlorurazione in presenza di zinco metallico, viene convertito a perfluorometilviniletere:



### 1.4.2 Sintesi del Teflon PFA

La resina, chiamata commercialmente Teflon PFA, si ottiene per copolimerizzazione del perfluorometilviniletere con TFE. Tale sintesi può essere effettuata sia in acqua che in solventi organici; la reazione in acqua è una polimerizzazione in emulsione che utilizza come iniziatore persolfato di ammonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) o permanganato di potassio (K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>) e come emulsionante il sale ammonico dell'acido perfluorooctanoico (CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(COO)NH<sub>4</sub>), in presenza di ossalato di ammonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Questa sintesi è condotta a temperature non superiori a 80 °C, per evitare l'innescare di reazioni parassite, e pressioni comprese tra 10 e 25 bar; inoltre, essa è controllata dai fenomeni di trasferimento di massa e dalla bassa solubilità di TFE.

La sintesi in ambiente organico avviene in solventi come fluoroalcani e clorofluoroalcani, in cui il TFE risulta solubile; la reazione è condotta a temperature minori di 50 °C, per evitare reazioni parassite, e a pressioni comprese tra 2 e 10 bar<sup>[6]</sup>.

### 1.4.3 Proprietà del Teflon PFA

Il Teflon PFA può essere definito come “resina cristallina”; infatti 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 durante la fase di produzione.

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, a temperatura ambiente esse sono simili a quelle del Teflon FEP e risultano stabili sia ad elevate che basse temperature (si può lavorare fino a 260 °C, ma anche test condotti in azoto liquido hanno mostrato ottimi risultati). Le proprietà meccaniche possono essere migliorate grazie a trattamenti di invecchiamento effettuati a 285 °C.

Le proprietà chimiche sono anch'esse ottime. Infatti, il Teflon PFA risulta resistente all'attacco di acidi e basi, alogeni, soluzioni di sali metallici, acidi organici e anidridi; mentre nei confronti di aromatici, aldeidi, alcoli, chetoni, eteri ed esteri risulta meno resistente. Inoltre presenta un'elevata reattività con metalli alcalini e fluoro elementare.

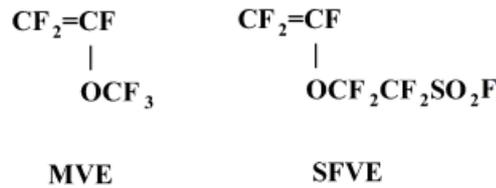
Questo copolimero risulta termicamente stabile poiché fonde a 305 °C e si decompone oltre i 425 °C ; esso è anche un estinguente di fiamma.

Dal punto di vista delle applicazioni, questo copolimero è principalmente utilizzato come isolante termico ed elettrico, ma anche come fibra per l'abbigliamento tecnico; mentre in ambito chimico, è utilizzato per la produzione di tubazioni.

## 1.5 MEMBRANA HYFLON ION

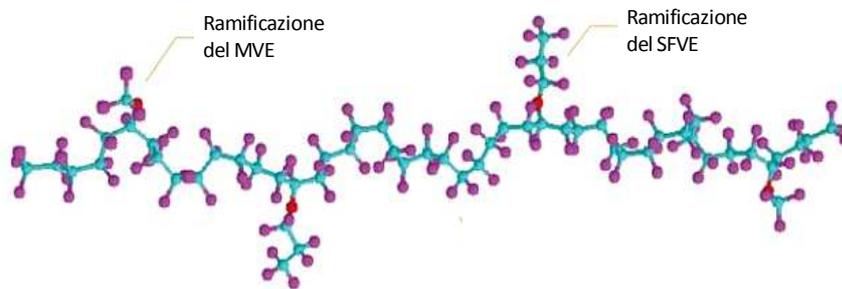
Il copolimero Hyflon ION è costituito da TFE e perfluorosolfonilfluorovinilene (SFVE) ed in minor quantità da perfluorometilvinilene (MVE) (Figura 1.5).

## 1-REAZIONE DI IDRODECLORURAZIONE



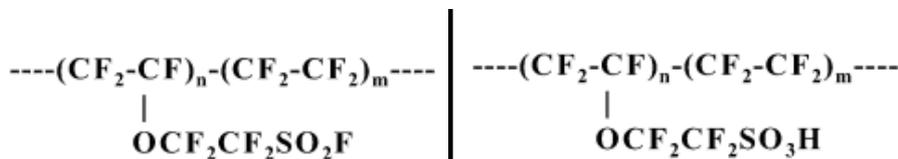
**Figura 1.5** Comonomeri MVE e SFVE, per la produzione di Hyflon ION, oltre a TFE.

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



**Figura 1.6** Struttura del copolimero Hyflon ION.

Per quanto riguarda il processo industriale per la produzione di questo copolimero, molte informazioni sono coperte da brevetto. In letteratura<sup>[20]</sup>, però, viene riportata la sintesi per via radicalica con cui si ottiene un copolimero caratterizzato dalla presenza di catene laterali con gruppi terminali del tipo  $-\text{SO}_2\text{F}$  (Figura 1.7a). Esso viene trattato a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  in soluzione alcalina poi con acido forte in modo da favorire la formazione sulle catene laterali di gruppi terminali  $-\text{SO}_3\text{H}$  (Figura 1.7b).



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

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

Quest'ultimo trattamento, modifica sensibilmente le proprietà del materiale e lo rende ionopermeabile<sup>[20]</sup>.

## 1-REAZIONE DI IDRODECLORURAZIONE

Il rapporto TFE/SFVE possiede un ruolo fondamentale per le caratteristiche del prodotto finale. Infatti, quantità di SFVE superiori al 20 % comportano la formazione di un copolimero completamente amorfo; mentre il passando dal 30 al 10 % mol si ottiene un aumento della temperatura di transizione vetrosa (pari a 140 °C) di circa 50 °C.

Infine, il materiale polimerico Hyflon ION presenta un'ottima stabilità termica, come la maggior parte dei polimeri fluorurati.

# MATERIALI MESOPOROSI

## 2.1 INTRODUZIONE

In catalisi eterogenea vengono utilizzati principalmente i materiali porosi che sono suddivisi in:

- microporosi, con diametro dei pori minore di 20 Å;
- mesoporosi, con diametro dei pori compreso tra 20 e 500 Å;
- macroporosi con diametro dei pori maggiore di 500 Å.

La loro applicazione, in questo campo della chimica, è dovuta essenzialmente al fatto che questi materiali garantiscono un'elevata area superficiale e forniscono una certa selettività nei confronti di molecole con determinate dimensioni; da qui il nome di setacci molecolari.

Le zeoliti, con diametro dei pori inferiore ai 20 Å furono le prime ad essere scoperte nel 1756, da parte dello scienziato svedese Cronsted<sup>[1]</sup>, il quale diede il nome "zeolite" ad un minerale siliceo che fondeva facilmente, emettendo fluorescenza (in greco, zeo = bollire e litho = pietra).

L'utilizzo delle zeoliti nella chimica industriale è legato a numerosi fattori:

- elevata area superficiale;
- grande estensione dei canali porosi;
- capacità di variare la propria natura tra idrofilia e idrofobia;
- adattabilità dei siti acidi in funzione della reazione da catalizzare;
- elevata stabilità termica ed idrotermale;
- capacità di realizzare diverse selettività di forma tramite la propria rete di canali.

L'utilizzo di questi materiali è però legato alla larghezza dei loro pori che ne limita l'applicazione solo a reazioni con molecole non troppo grandi. Perciò la ricerca si è spinta verso la sintesi di materiali nuovi, i materiali mesoporosi, con una struttura di canali porosi più estesa ed un diametro dei pori maggiore (mesopori, 20-500 Å). Solo in questo modo è possibile sfruttarli per una più ampia gamma di reazioni, permettendo l'accesso anche a molecole più grandi.

## 2.2 SILICATI MESOPOROSI

La necessità di ottenere materiali con una rete di canali più estesa ed un diametro dei pori maggiore, rispetto alle zeoliti, ha portato la ricerca verso lo studio e l'ottimizzazione della sintesi di silicati mesoporosi estremamente ordinati e con un'elevata area superficiale.

I primi metodi studiati provenivano da modifiche della sintesi dei materiali microporosi; in particolare si tentava di agire sul meccanismo di interazione tra i precursori inorganici e l'agente templante, cercando di aumentare il diametro dei pori, per esempio con l'utilizzo di ausiliari organici. A partire dagli anni 70', sono stati prodotti molti lavori scientifici riguardo alle metodologie di sintesi di questi sistemi; un esempio è rappresentato da Manton e Davidtz<sup>[2]</sup>, i quali riportano una via sintetica per la produzione di un alluminosilicato mesoporoso, con l'ausilio di un'ammina quaternaria come agente templante. Dopo un breve arresto della ricerca in questo campo, dovuta al mancato raggiungimento dei risultati sperati, negli anni 90' si ebbe una ripresa dei lavori scientifici riguardo alla sintesi di materiali mesoporosi. Nel 1990, Yanagisawa<sup>[3]</sup> e Kresge<sup>[4]</sup> pubblicano i loro studi riguardo la sintesi di materiali mesoporosi, ottenuti con l'ausilio di un tensioattivo cationico.

Nel 1992, l'anno della svolta, viene sintetizzato, da parte dei ricercatori della Mobil Oil Company<sup>[5,6]</sup> l'MCM-41 (Mobil Crystalline Material numero 41), il capostipite della famiglia dei materiali mesoporosi silicei, M41S. Questo materiale possiede una struttura porosa altamente regolare con geometria esagonale, ma variando le condizioni di sintesi si possono ottenere altre disposizioni dei pori (Figura 2.1), come quella cubica (MCM-48) e quella lamellare (MCM-50)<sup>[7]</sup>.

## 2-MATERIALI MESOPOROSI



**Figura 2.1** Principali materiali appartenenti alla famiglia M41S <sup>[7]</sup>.

Questi materiali, tra cui l'MCM-41 è sicuramente quella più studiata, oltre ad avere caratteristiche molto simili ai sistemi microporosi, possiedono alcune peculiari proprietà:

- stretta distribuzione delle dimensioni dei pori, che ricade nella zona mesoporosa con valori compresi tra 15 e 100 Å;
- struttura porosa molto regolare, con geometria esagonale;
- elevata area superficiale (oltre 1000 m<sup>2</sup>/g);
- acidità moderata dei siti attivi (essa è dovuta alla presenza di alcuni atomi di silicio tricoordinato, anziché tetraordinato con l'ossigeno);
- elevata stabilità termica (oltre i 400 °C)<sup>[1]</sup>;
- scarsa stabilità idrotermale ad elevate temperature (oltre i 500 °C)<sup>[1]</sup>;
- carattere leggermente idrofobico<sup>[1]</sup>;
- elevata resistenza nei confronti di acidi, anche forti, ma non delle basi.

### 2.2.1 Sintesi di MCM-41

La sintesi di MCM-41 è condotta tramite una precipitazione sol-gel, a partire da una fonte di silice inorganica ed in presenza di un agente templante organico. Quest'ultimo è solitamente una molecola organica di grandi dimensioni, con una testa idrofilica e una coda idrofobica di lunghezza variabile; in soluzione acquosa queste specie si raggruppano formando micelle sulle quali avviene la polimerizzazione della silice. Il templante quindi fornisce una struttura guida su cui la silice si aggrega e, una volta rimosso, si ottiene la porosità desiderata<sup>[8]</sup>.

La procedura originale dei ricercatori della Mobil Oil Company proponeva l'uso di una soluzione acquosa di un sale di un'ammina organica, il templante, e di sodio silicato, la

fonte di silice<sup>[5]</sup>; il problema era evitare variazioni di pH nell'ambiente di reazione che avrebbero compromesso la buona riuscita della polimerizzazione della silice. Perciò la procedura venne perfezionata tramite aggiunta di acido solforico con cui si riportava il pH, troppo alto per la presenza di sodio silicato, a valori di 10-11.

Tutti i metodi proposti successivamente ricalcano quello originale variando i reagenti; solitamente la sintesi è condotta a temperatura ambiente ed è sempre seguita da una seconda fase di trattamento idrotermale indispensabile per ottenere la regolare struttura esagonale dei pori, tipica della MCM-41. Questo trattamento consiste nel lasciare la soluzione, ottenuta nella prima fase, tra i 100 e 150°C, in pressione autogena, per un lungo periodo di tempo (ad esempio 144 ore<sup>[4]</sup>), che con l'utilizzo di nuove tecnologie, come il forno a microonde, viene notevolmente ridotto.

L'ultima fase per ottenere questo particolare materiale mesoporoso è la calcinazione del solido proveniente da filtrazione della soluzione, sottoposta a trattamento idrotermale. Si tratta di un trattamento termico condotto a temperature oltre i 500°C che serve per rimuovere l'agente templante.

Le variabili che influenzano la struttura del materiale mesoporoso sono molteplici:

1. il rapporto molare Si/templante;
2. la concentrazione del templante in soluzione;
3. la lunghezza della catena del templante;
4. la tipologia della fonte di silice;
5. le condizioni del trattamento idrotermale (tempo e temperatura).

In riferimento al primo punto, si è notato che variando il rapporto molare Si/templante da 0,5 a 2 si passava da una struttura esagonale ad una cubica ed infine lamellare<sup>[1]</sup>. Dopo vari studi<sup>[9]</sup>, si è stabilito che per ottenere una struttura esagonale (MCM-41) è necessario un rapporto molare Si/templante minore di uno, oppure compreso tra 1 e 1,5 per quella cubica (MCM-48) ed infine tra 1,5 e 2 per quella lamellare (MCM-50).

Per quanto riguarda la concentrazione del templante in soluzione, il suo valore ottimale è il 25% in peso<sup>[1]</sup>. Il templante inoltre deve essere in soluzione ad alti valori di pH e a temperatura ambiente, per favorirne il riarrangiamento in micelle cilindriche, le quali garantiscono la formazione di una fase esagonale.

## 2-MATERIALI MESOPOROSI

Focalizzando l'attenzione sulle variabili che incidono sulla dimensione dei pori, le principali sono tre:

1. la lunghezza della catena alchilica del templante;
2. le condizioni del trattamento idrotermale;
3. l'eventuale presenza di agenti espandenti.

Un esempio di agente espandente è il mesitilene; questo viene solubilizzato all'interno delle micelle, quindi nella parte idrofobica, aumentando così il diametro delle micelle stesse. E' stato dimostrato come, variando la lunghezza della catena, sia possibile modulare la larghezza dei pori nella struttura dell'MCM-41 (Figura 2.2), ma al tempo stesso è provato che non è possibile utilizzare templanti la cui catena alchilica sia costituita da un numero di atomi di carbonio inferiore a 8 (Figura 2.3)<sup>[6]</sup>.

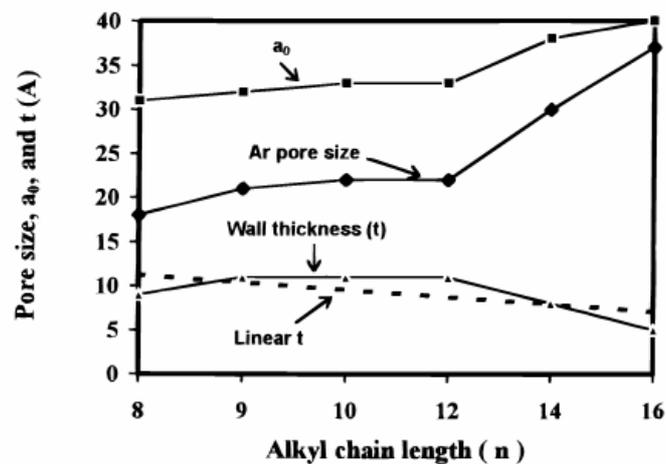
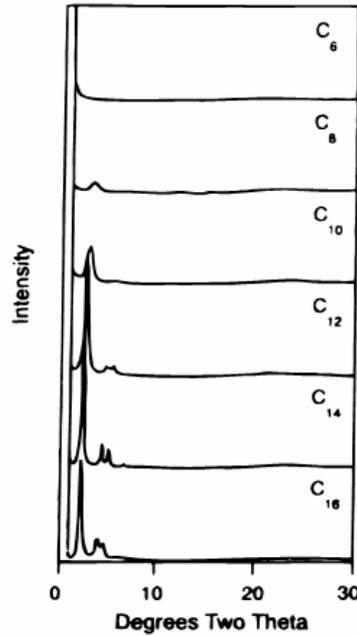


Figura 2.2 Effetto della lunghezza della catena alchilica del tensioattivo sulle caratteristiche dell'MCM-41<sup>[5]</sup>.



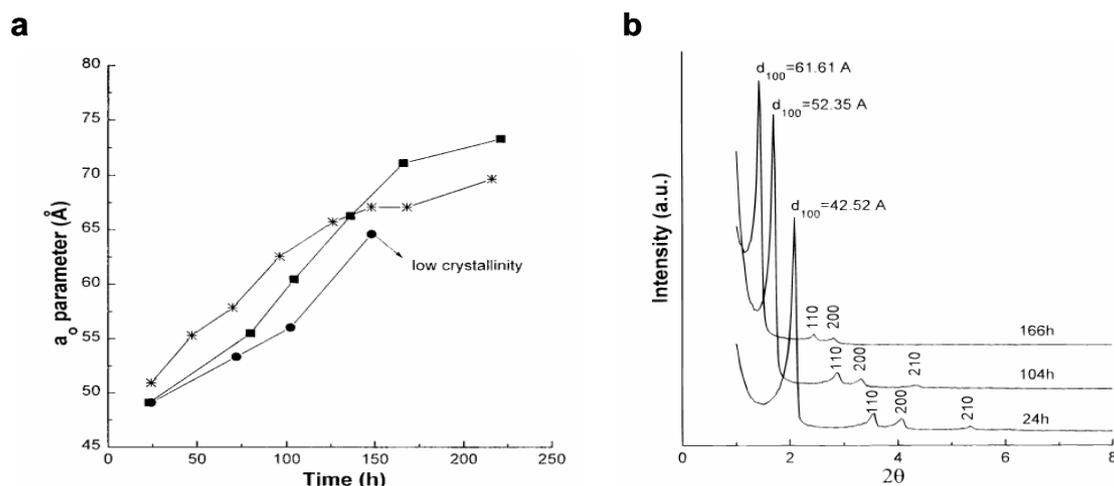
**Figura 2.3** Effetto della lunghezza della catena alchilica nella formazione della fase esagonale caratteristica dell'MCM-41<sup>[6]</sup>.

Il fenomeno che porta le molecole di templante a organizzarsi in micelle è spontaneo e serve per minimizzare le interazioni elettrostatiche che si generano tra le teste polari; ma quando le catene alchiliche sono troppo corte (numero di atomi di carbonio inferiore a 8) non è più necessaria la formazione delle micelle per contrastare i fenomeni di interazione tra le molecole poiché la solubilità del tensioattivo è elevata.

Riguardo al trattamento idrotermale, è stato dimostrato che la temperatura ottimale per l'ottenimento della fase esagonale non deve superare in 150 °C<sup>[6]</sup>, altrimenti avviene la formazione di altre fasi poiché con l'aumento della temperatura diviene maggiore la solubilità del templante che quindi non si organizza più in micelle.

Anche la durata del trattamento idrotermale contribuisce a determinare la formazione della fase esagonale; è stato dimostrato, infatti, che questa variabile non incide solo sull'ottenimento della fase voluta, ma anche sulla struttura mesoporosa ed in particolare sulla diametro dei pori<sup>[10,11]</sup>. Per tempi di trattamento superiori alle 144 ore si nota un aumento della cristallinità del prodotto e della porosità (Figura 2.4a); oltre i 10 giorni si inizia a riscontrare una perdita di regolarità e la formazione di ulteriori fasi cristalline<sup>[8]</sup> (Figura 2.4b).

## 2-MATERIALI MESOPOROSI



**Figura 2.4** Effetto della durata del trattamento idrotermale su : a) il parametro di cella  $a_0$ , legato al diametro dei pori e b) la formazione della fase esagonale<sup>[8]</sup>.

## 2.3 MECCANISMO DI FORMAZIONE

In letteratura vengono proposti diversi meccanismi di formazione della fase esagonale tipica dell'MCM-41, a seconda del metodo di sintesi utilizzato.

### 2.3.1 Meccanismo LCT

Il meccanismo LCT, Liquid Crystal Templating, proposto inizialmente dai ricercatori della Mobil<sup>[1,12]</sup> e che quindi si adatta alla via di sintesi da loro proposta, prevede la formazione di una fase di cristalli liquidi costituita dalle micelle del templante, attraverso due vie (Figura 2.5):

1. nella prima avviene la spontanea disposizione delle micelle cilindriche in una struttura esagonale, poi i precursori inorganici di silice polimerizzano attorno alla struttura preformata;
2. nella seconda sono i precursori inorganici che inducono le micelle isolate a disporsi secondo una struttura esagonale, formando la fase di cristalliti liquidi.

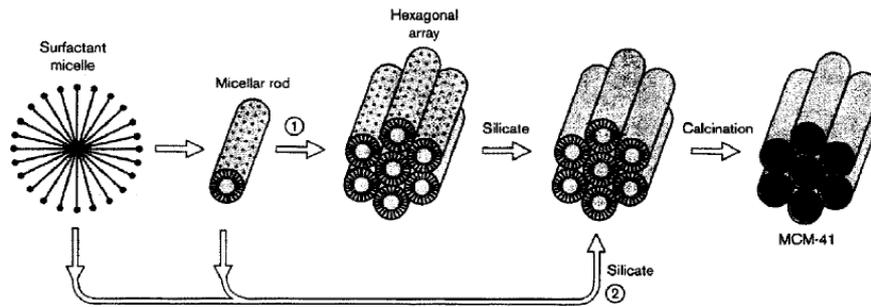


Figura 2.5 Possibili meccanismi di formazione della fase LC esagonale<sup>[5]</sup>.

In entrambi i casi, il precursore inorganico, carico negativamente ai valori elevati di pH utilizzati nella sintesi, interagisce preferenzialmente con la testa del tensioattivo carico positivamente grazie al gruppo ammonio; il tutto si risolve in una condensazione tra le diverse specie che porta alla formazione di un solido con struttura esagonale. In seguito, per rimozione termica dell'agente templante si ottiene l'MCM-41.

Attualmente, è riconosciuto che il percorso realmente seguito durante la sintesi è il secondo poiché le concentrazioni di templante utilizzate sono molto inferiori alla concentrazione micellare critica (CMC), necessaria per la formazione della fase LC esagonale<sup>[7]</sup>; ciò significa che l'interazione tra il precursore inorganico e il tensioattivo stabilizza le micelle cilindriche nella struttura esagonale già al di sotto della CMC. L'aspetto importante da sottolineare è che per questo tipo di sintesi esistono due CMC: la prima richiesta per la formazione delle micelle sferiche e la seconda richiesta per la formazione di quelle cilindriche. In presenza della sorgente di silice è sufficiente raggiungere la prima CMC per avere le micelle cilindriche, disposte secondo un arrangiamento esagonale.

Davis e collaboratori<sup>[7]</sup>, tramite studi condotti con analisi <sup>14</sup>N-NMR in situ, ipotizzano un meccanismo alternativo per la stessa tipologia di sintesi considerata (Figura 2.6); essi sostengono che la formazione di MCM-41 inizia con la deposizione di due o tre monostati del precursore inorganico sulle micelle del templante, grazie alle interazioni coulombiane tra le due specie; segue quindi la condensazione dei silicati, posti su micelle adiacenti, secondo una configurazione esagonale, una disposizione che assicura la minima energia per la tipologia delle micelle presenti.



Figura 2.6 Meccanismo proposto da Davis e collaboratori<sup>[7]</sup>.

### 2.3.2 Meccanismo ad accoppiamento di carica

Monnier<sup>[13]</sup> e Stucky<sup>[14]</sup> propongono un meccanismo diverso per la formazione di MCM-41, detto ad accoppiamento di carica (Figura 2.7); essi, tramite tecniche di diffrazione a raggi X, hanno scoperto la presenza di una fase intermedia lamellare che poi si risolve in quella esagonale. Tale fenomeno avviene attraverso la formazione di legami multidentati tra la testa del templante (S) e gli oligomeri silicei (I), entrambi aventi carica elettrostatica; quando poi i silicati iniziano a condensare, avviene una redistribuzione di tali cariche che favorisce la formazione dell'intermedio lamellare. In seguito, il sistema passa alla struttura esagonale, tramite una curvatura degli strati lamellari necessaria per bilanciare le cariche di S, durante la condensazione di I.

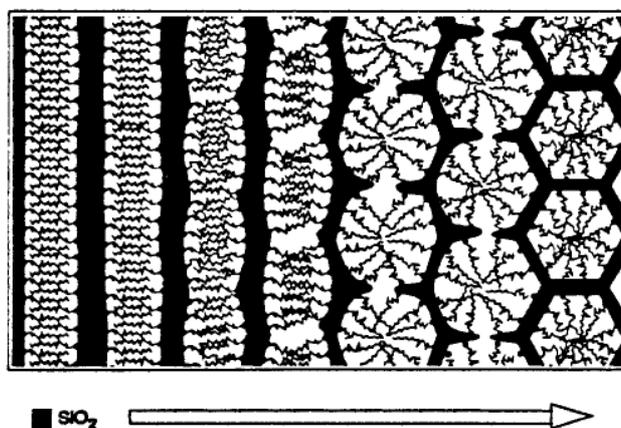
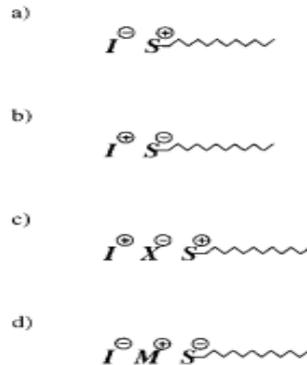


Figura 2.7 Meccanismo ad accoppiamento di carica<sup>[7]</sup>.

Questo meccanismo, analizzando la formazione di MCM-41 dal punto di vista delle interazioni elettrostatiche tra I e S, si adatta bene a diverse tipologie di sintesi (Figura 2.8):

- Sintesi in cui si ha formazione di MCM-41 per accoppiamento tra il precursore inorganico I anionico e il templante S cationico;
- Sintesi, in cui, al contrario di quella precedente, si ha I cationico e S anionico;

- Sintesi in cui è necessaria la presenza di un controione (X o M), aggiunto in quantità stechiometrica, quando la sorgente di silice I ed il templante S possiedono la stessa carica ( $S^+X^-I^+$  o  $S^-M^+I^-$ ).



**Figura 2.8** Le diverse tipologie di interazione previste dal meccanismo ad accoppiamento di carica<sup>[7]</sup>.

In particolare, la carica di I può essere modificata variando il pH di sintesi<sup>[7]</sup>: se basico, si è oltre il punto isoelettrico della silice e di conseguenza I è carico negativamente; se acido, si è sotto il punto isoelettrico della silice, perciò I è positivo.

### 2.3.3 Meccanismo ad interazione con legami a idrogeno

Nel caso in cui si segua una via sintetica, come quella proposta da Tanev e Pinnavia<sup>[15,16]</sup>, che utilizza il templante ( $S^0$ ) neutro, il meccanismo ad accoppiamento di carica non è più valido. In questo caso, il templante ed il precursore inorganico (I) interagiscono attraverso legami a idrogeno, i quali risultano più deboli rispetto alle interazioni elettrostatiche; grazie a ciò, la rimozione dell'agente templante può avvenire per semplice lavaggio in acqua.

Questa tipologia di sintesi presenta alcuni vantaggi significativi, quali:

- L'eliminazione del templante attraverso un lavaggio in acqua, il quale non rende più necessario il trattamento termico, capace di modificare la struttura del prodotto;
- Una maggiore stabilità termica ed idrotermale, grazie alle pareti silicee più spesse.

Il meccanismo con templante neutro possiede degli aspetti in comune con quello che prevede templante e sorgente di silice in forma cationica ( $S^+$  e  $I^+$ ), come nel caso della sintesi di MCM-41 in condizioni fortemente acide. Per tale via sintetica, infatti, il

## 2-MATERIALI MESOPOROSI

meccanismo è del tipo  $T^+X^-S^0$ , dove X simboleggia l'anione proveniente dall'acido che si utilizza in reazione. Il fatto che il templante, anche in questo caso, non possieda una carica netta è testimoniata dal fatto che la rimozione dello stesso può avvenire per lavaggio con acqua.

Il controione possiede un ruolo fondamentale; esso, infatti, genera interazioni elettrostatiche che garantiscono la formazione dell'MCM-41. Inoltre, intercalandosi tra silice e templante, influenza le caratteristiche strutturali del prodotto finale. Ad esempio, la grandezza dell'anione utilizzato influenza la larghezza dei pori; se infatti viene usato acido nitrico, piuttosto che cloridrico, si ottengono dei pori più grandi, essendo lo ione nitrato più grande del cloruro<sup>[8]</sup>.

### 2.4 SISTEMI MESOPOROSI CONTENENTI METALLI

L'introduzione di metalli nella struttura di MCM-41 viene effettuata per migliorarne le proprietà catalitiche a seconda della tipologia della reazione in cui viene utilizzata; tale inserimento può essere effettuato al termine della sintesi oppure durante la stessa. La sostituzione di un atomo di silicio consiste in uno scambio ed è favorito se l'elemento sostitutivo possiede la stessa coordinazione.

In generale, la struttura mesoporosa di MCM-41 può accettare una quantità limitata di metalli, oltre la quale la stabilità del materiale calcinato è compromessa; inoltre, il grado di incorporazione del metallo nella struttura stessa sembra dipendere dal pH di reazione e dalla via di sintesi attuata<sup>[7]</sup>.

Tra le numerose possibilità, sicuramente quella più comune è l'inserzione di alluminio a dare materiali mesoporosi allumino-silicati. L'alluminio presenta una coordinazione tetraedrica, come Si, e determina un'acidità di tipo Bronsted; perciò esso risulta essere facilmente incorporabile ed un sito attivo nei confronti della maggior parte delle reazioni che coinvolgono idrocarburi. In realtà, la localizzazione e la coordinazione di Al dipendono dal precursore del metallo stesso che determina la percentuale di Al tetraedrico ed ottaedrico presente nella struttura.

Nonostante siano ben note le caratteristiche degli alluminosilicati microporosi (le zeoliti), è difficile prevedere le alterazioni che l'inserimento dell'alluminio può provocare alla stabilità ed alla morfologia dei canali mesoporosi costituenti l'MCM-41<sup>[17,18]</sup>. La massima quantità di alluminio che è possibile incorporare nella struttura mesoporosa silicea

senza avere problemi di coordinazione è del 9% molare; ma Fu e collaboratori<sup>[19]</sup>, partendo da un precursore alluminosiliceo a coordinazione tetraedrica, hanno raggiunto il 50% molare. Essi però hanno poi riscontrato un fenomeno evidente di dealluminazione per lunghi tempi di utilizzo.

Altri esempi di materiali mesoporosi ibridi sono MCM-41 contenenti titanio, vanadio, cromo, sodio o cesio. Ti, V e Cr sono utilizzati insieme per le reazioni di ossidazione con perossido di idrogeno, mentre Ti e V da soli presentano applicazioni nel campo della catalisi ambientale, in particolare per la decomposizione di ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>)<sup>[1]</sup>. Infine Na e Cs vengono utilizzati nella catalisi basica<sup>[1]</sup>.

L'attività catalitica di questi sistemi ibridi può essere limitata dalla capacità di carico del supporto; infatti è stato riportato<sup>[17]</sup> che per metalli, aventi coordinazione diversa da Si, non si deve superare un carico del 2% molare, altrimenti si perde in stabilità del prodotto. Questa scarsa capacità di incorporazione dei metalli è legata anche alle condizioni di sintesi del supporto mesoporoso. Esso, nella maggior parte dei casi, è ottenuto ad elevati valori di pH, condizione in cui è molto limitata la capacità di scambio metallo/silicio. In particolare, adottando condizioni di sintesi leggermente più blande, i metalli che hanno mostrato un elevato grado di incorporazione nell'MCM-41 sono Zr (17% mol) e Nb (10% mol)<sup>[20]</sup>.

## 2.5 APPLICAZIONI

Le particolari proprietà dei materiali mesoporosi, appartenenti alla famiglia M41S, hanno permesso lo sviluppo di processi catalitici in cui risulta essenziale avere un supporto con elevata area superficiale e regolarità dei canali porosi. Con lo scopo di avere una maggiore attività catalitica, si deve effettuare uno scambio del silicio con metalli di transizione; i sistemi ibridi che così si ottengono vengono utilizzati principalmente per reazioni di ossidazione ed in catalisi acida.

Per quanto riguarda la reazione di ossidazione, i sistemi di MCM-41 contenenti Ti, V e/o Cr hanno mostrato elevate attività catalitiche. Un esempio di reazione a livello industriale, basata sull'utilizzo di questi sistemi, è l'idrossilazione del 2,6-DTBP (di-terbutil perossido) in presenza di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o di THP (ter-butil idroperossido). Rispetto alle metodologie precedenti che prevedevano l'utilizzo di ossido di titanio, è stato riscontrato un notevole aumento di conversione (dal 15% a valori intorno al 83%) grazie ai sistemi mesoporosi contenenti Ti<sup>[17]</sup>.

## 2-MATERIALI MESOPOROSI

In riferimento alla catalisi acida, le maggiori applicazioni dell'MCM-41 sono legate alla petrolchimica, in particolare per le reazioni di cracking e idrocracking. Ad esempio, nel processo di cracking del gasolio, si è rivelata fondamentale la mesoporosità del sistema catalitico; invece, per la reazione di cracking del TIPB (1,3,5-triisopropilbenzene), i sistemi di MCM-41 contenenti Pt e Al hanno mostrato un'elevata attività catalitica<sup>[21,22]</sup>.

Per l'idrocracking di benzine, recentemente, sono stati investigati nuovi sistemi che prevedono l'aggiunta di materiale zeolitico all'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 (come Ni/W o Pt), mentre la parte microporosa fornisce i siti acidi.

Sistemi catalitici basati su MCM-41 presentano applicazioni anche nel campo della catalisi basica<sup>[1]</sup>. In particolare, sistemi di MCM-41 contenenti sodio e/o cesio forniscono un'elevata attività catalitica per la condensazione di Knoevenagel della benzaldeide in presenza di cianoacetati<sup>[23]</sup>.

Nel campo della catalisi ambientale, vengono studiati sistemi di MCM-41 contenenti Ti o V; in particolare, essi sono utilizzati nella riduzione catalitica selettiva per l'abbattimento di  $\text{NO}_x$ <sup>[1]</sup>.

Più in generale, i materiali della famiglia M41S trovano applicazione non solo nella catalisi eterogenea, ma anche nell'ambito della separazione e dell'assorbimento. I sistemi costituiti da MCM-41 vengono utilizzati, ad esempio, per assorbire idrocarburi dall'acqua oppure per lo stoccaggio di gas o per la separazione di composti biologici e farmaceutici<sup>[1]</sup>. L'applicazione di questi sistemi come assorbenti è resa possibile grazie al loro carattere idrofobico-idrofilico, il quale varia a seconda della composizione e/o delle modifiche subite successivamente.

In conclusione, la sintesi di materiali mesoporosi ha portato una grande innovazione nel campo della catalisi eterogenea poiché presentano caratteristiche importanti, tra cui una struttura dei pori ben definita, con dimensioni che possono essere controllate tramite una scelta mirata del templante, ausiliari chimici e condizioni di reazione. Inoltre, possiedono una buona stabilità termale, un'elevata area superficiale e una bassa acidità che, nel caso degli alluminosilicati, aumenta con il contenuto di alluminio.

Esistono numerose vie di sintesi per ottenere l'MCM-41, ma sostanzialmente tutte si basano sull'interazione tra una fonte di silice ed il templante; diversificati sono anche i meccanismi di formazione proposti dai vari gruppi di ricerca.

Infine, tramite l'inserzione di metalli nella struttura mesoporosa, è possibile ottenere proprietà catalitiche differenti, variando così i campi di applicazione di questi materiali.

# PARTE SPERIMENTALE

## 3.1 INTRODUZIONE

Durante il periodo di tesi, sono state svolte diverse attività orientate principalmente a migliorare la metodologia di preparazione del catalizzatore PdCu/MCM-41, dalla sintesi ai trattamenti che la seguono; in particolare, si è cercato di indagare sulle cause che portano ad una distribuzione della fase attiva (palladio e rame) non omogenea, in termini di dimensioni e composizione delle particelle metalliche.

I catalizzatori ottenuti sono stati utilizzati per la reazione di idrodeclorurazione in fase gas di 1,2-dicloro-1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etano (AM) ad 1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etene (MVE), in modo da poter monitorare e discriminare quali, tra le modifiche nella preparazione del catalizzatore, si ripercuotono in maniera positiva sull'attività catalitica.

Le tecniche analitiche impiegate per la caratterizzazione della fase attiva, del supporto e dell'intero sistema catalitico sono le seguenti:

- Analisi XRD, usata sia sul catalizzatore fresco che usato per identificare le fasi presenti, valutare eventuali modifiche indotte dall'utilizzo in reazione (quali sinterizzazione o segregazione di fasi) ed osservare caratteristiche morfologiche di simmetria delle fasi mesoporose implicate;
- Analisi TPR, utilizzata per ottenere informazioni sulla tipologia di interazione tra i metalli, sul loro stato di ossidazione ed indirettamente sulla omogeneità nella distribuzione di fase attiva;
- Analisi XRF, impiegata per determinare l'effettivo inserimento dei metalli nelle fasi mesoporose, controllando la presenza di metalli nelle acque di lavaggio;
- Analisi porosimetrica e dell'area superficiale, fondamentale per conoscere tipologia ed incidenza di ogni componente dimensionale sulla porosità

### 3-PARTE SPERIMENTALE

- complessiva del catalizzatore, la geometria dei canali mesoporosi ottenuti e l'area superficiale attribuibile ad ogni fase porosa ed il volume totale e specifico della porosità;
- Analisi termogravimetrica, utilizzata dapprima per seguire le diverse fasi di degradazione del templante ed in seguito per caratterizzare il catalizzatore in termini di idrofilicità;
- Spettroscopia FT-IR, impiegata per seguire la rimozione del templante durante la preparazione del catalizzatore, focalizzando l'attenzione sulla presenza nello spettro delle bande caratteristiche del templante stesso;
- Analisi TEM ad alta risoluzione, fondamentale per osservare dimensioni e composizione delle particelle dei metalli, la loro distribuzione sul supporto e la presenza delle fasi desiderate.

### 3.2 MATERIALI UTILIZZATI

I reagenti utilizzati per le varie sintesi sono riportati in tabella 3.1.

Reagente	Formula	Numero CAS	Utilizzo
Sodio silicato in soluzione	$(\text{NaOH})_x(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$	6834-92-0	Fonte di silice
Tetraetilortosilicato (TEOS)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	78-10-4	Fonte di silice
Esadeciltrimetilammonio bromuro (CTABr)	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	57-09-0	Templante
Trimetilammonio idrossido in soluzione (TMAOH)	$(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH})$	75-59-2	Regolatore di pH
Palladio (II) cloruro	$\text{PdCl}_2$	7647-10-1	Precursore metallico
Rame (II) cloruro diidrato	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10125-13-0	Precursore metallico
Rame (II) solfato pentaidrato	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	7758-99-8	Precursore metallico

Acetilacetato di palladio (II)	$\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	14024-61-4	Precursore metallico
Acetilacetato di rame (II)	$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	13395-16-9	Precursore metallico
Polivinilpirrolidone (PVP)	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$	9003-39-8	Agente Stabilizzante
Glucosio	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	50-99-7	Agente riducente

**Tabella 3.1** Reagenti utilizzati nelle diverse sintesi di sistemi PdCu supportati su MCM-41.

### 3.3 SINTESI DEL SUPPORTO (MCM-41)

La sintesi di supporti mesoporosi di tipo MCM-41 è stata condotta tramite il metodo sol-gel, forzando la formazione di una struttura micellare ordinata di un agente templante organico (CTABr) e provocando su di essa, la policondensazione di sorgenti di silice (sodio silicato o TEOS) a formare legami silossanici Si-O-Si. Per ottenere il supporto mesoporoso MCM-41 sono state seguite principalmente due vie sintetiche che si differenziano in alcuni aspetti; in particolare per la tipologia di sorgente di silice, in un caso il sodio silicato e nell'altro il TEOS, e per i diversi rapporti tra i reagenti. Tra le caratteristiche in comune, invece, vi sono il tipo di agente templante (CTABr), il trattamento eseguito tramite microonde e tutte le operazioni unitarie che lo seguono.

#### 3.3.1 Sintesi da precursore silicato

La via di sintesi da precursori silicati, leggermente modificata rispetto a quella proposta per la prima volta da Beck e collaboratori nel 1992 <sup>[1]</sup>, prevede una stabilizzazione iniziale della soluzione di templante, quindi l'aggiunta della fonte di silice ed infine una fase di acidificazione con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluito.

Tutta la procedura viene eseguita sotto un costante controllo del pH, un fattore assai importante per l'accrescimento ordinato della fase esagonale, il cui valore finale deve essere pari a circa 10,5; con valori inferiori si potrebbe avere una polimerizzazione della silice intorno alle micelle di templante troppo veloce ed irregolare, impedendo la

### 3-PARTE SPERIMENTALE

formazione di MCM-41. In quest'ottica l'aggiunta dell'acido viene effettuata lentamente (due gocce ogni minuto) in modo da evitare eccessive diminuzioni di pH localizzate; per lo stesso motivo riveste un ruolo importante anche il volume totale di sintesi poiché al suo aumentare, diviene minore la possibilità di avere variazioni localizzate di pH.

La procedura seguita si divide in varie fasi:

- a) Solubilizzazione di 28,62 g ( $7,9 \cdot 10^{-2}$  moli) di template (CTABr) in 68 ml (3,8 moli) di H<sub>2</sub>O sotto agitazione per 15 minuti;
- b) Aggiunta, sempre sotto agitazione, di 31,78 g ( $1,3 \cdot 10^{-1}$  mol) di sodio silicato (con un contenuto in silice del 27% in peso) e di 68 ml (3,8 mol di H<sub>2</sub>O) per diminuire la viscosità della soluzione finale;
- c) Regolazione del pH a 10,5 con una soluzione 1,1 M di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 gocce al minuto) preparata con 2 g ( $2,0 \cdot 10^{-2}$  moli) di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. (96% v/v) in 18 ml (1 mole) di H<sub>2</sub>O.

Seguendo l'esempio di preparazione sopra menzionato, si dovrebbero ottenere circa 8,5 g di MCM-41 in un volume di 188 ml, considerando anche l'acqua necessaria per un quantitativo recupero dei reagenti dai rispettivi contenitori (le moli di acqua totali usate sono 10,4).

I catalizzatori preparati seguendo questa metodologia sono stati denominati S1.

Le quantità di reagenti utili per le sintesi sono state ricavate dai rapporti molari sulla base di SiO<sub>2</sub> riportati nella Tabella 3.2; essi sono esattamente quelli utilizzati anche da Beck e collaboratori <sup>[1]</sup> e sono stati mantenuti costanti per tutte le prove sintetiche nonostante venisse variato il volume totale di sintesi a seconda della produzione di MCM-41 desiderata.

Reagente	Rapporto molare
SiO <sub>2</sub>	1
CTABr	0,55
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,14
H <sub>2</sub> O	73

**Tab 3.2** Rapporti molari dei reagenti utilizzati per le preparazioni S1.

Si può notare che il rapporto molare Silice/templante è minore di uno poiché per valori superiori non è più possibile ottenere la fase esagonale, ma si ha la formazione di quella cubica (MCM-48) o lamellare (MCM-50) [2].

### 3.3.2 Sintesi da precursore TEOS

La via sintetica da precursore TEOS, seguita anche da Cassiers e collaboratori [3], è stata scelta dopo avere tentato altre procedure e prevede l'utilizzo del tetraetilortosilicato (TEOS) come fonte di silice alternativa al sodio silicato, il tetrametilammonio idrossido (TMAOH) come regolatore di pH, mentre il templante resta lo stesso della sintesi precedente (CTABr). Inoltre, allo stesso modo della procedura precedentemente descritta, anche per questa si opera un continuo controllo del pH.

La procedura eseguita si suddivide nelle seguenti fasi:

- a) Solubilizzazione di 19,54 g ( $5,4 \cdot 10^{-2}$  moli) di tensioattivo (CTABr) in 123 ml (6,8 moli) di H<sub>2</sub>O sotto agitazione per 15 minuti;
- b) Aggiunta, sempre in agitazione, di 15,35 ml ( $4,3 \cdot 10^{-2}$  moli) di soluzione acquosa di TMAOH al 25% in peso;
- c) Aggiunta di 44,8 g ( $2,2 \cdot 10^{-1}$  moli) di TEOS;
- d) Agitazione per 2 ore a 70°C, come prima fase di invecchiamento;
- e) Seconda fase di invecchiamento, lasciando la miscela di reazione a temperatura ambiente per 24 ore.

I catalizzatori preparati con questo metodo sono stati denominati S2.

Nella Tabella 3.3 vengono mostrati i rapporti molari tra i reagenti, calcolati su base TEOS.

Reagente	Rapporto molare
TEOS	1
CTABr	0,25
TMAOH	0,20
H <sub>2</sub> O	35

**Tabella 3.3** Rapporti molari dei reagenti utilizzati per le preparazioni S2.

### 3-PARTE SPERIMENTALE

#### 3.3.3 Sintesi a pH acidi

Questa via di sintesi prevede la formazione della struttura di MCM-41 a pH acidi, sempre tramite condensazione della silice attorno alle micelle di templante.

Dopo un'accurata ricerca bibliografica, si è deciso di applicare la metodologia di sintesi più simile a quelle già eseguite<sup>[4]</sup>; essa infatti prevede l'utilizzo di TEOS come sorgente di silice, la stessa tipologia di templante (CTABr) ed è costituita dai seguenti stadi:

- a) Solubilizzazione di 3,64 g ( $9,9 \cdot 10^{-3}$  moli) di tensioattivo (CTABr) in 166 ml (9,2 moli) di H<sub>2</sub>O sotto agitazione per 15 minuti;
- b) Aggiunta, sempre in agitazione, di HCl concentrato (37%) fino a raggiungere pH minore di 1 (circa 0,4 mol di HCl per raggiungere pH pari a 0,8);
- c) Aggiunta di 17,3 g ( $8,3 \cdot 10^{-2}$  moli) di TEOS e di 23,3 ml (1,3 mol) di acqua;
- d) Agitazione per 3 ore a temperatura ambiente, come prima fase di invecchiamento;

Nella Tabella 3.4 vengono mostrati i rapporti molari tra i reagenti, calcolati su base TEOS.

Reagente	Rapporto molare
TEOS	1
CTABr	0,12
HCl	4,88
H <sub>2</sub> O	127

**Tabella 3.4** Rapporti molari dei reagenti utilizzati per la sintesi di MCM-41 in ambiente acido.

Seguendo la procedura appena spiegata, dovrebbe essere ottenuto una quantità di circa 2 g di prodotto.

### 3.3.4 Trattamenti successivi la sintesi

I trattamenti che seguono la sintesi sono gli stessi per le procedure appena descritte e vengono eseguiti per ottenere il prodotto finale desiderato. Nella figura 3.1 vengono presentate le varie operazioni e la sequenza temporale con cui sono state effettuate.



**Figura 3.1** Schema di sintesi utilizzata per la silice mesoporosa MCM-41 e per i catalizzatori PdCu supportati.

Il trattamento con microonde contribuisce alla formazione della struttura esagonale tipica della MCM-41 ed è stato effettuato mediante sistema a microonde Milestone START Synth. Questo strumento è dotato di 24 tubi in teflon da 60 ml ciascuno e di controllore di pressione e temperatura. La miscela di reazione è stata posta negli appositi tubi e mantenuta per 7 ore a 125°C, nel caso delle sintesi da precursori silicati e TEOS, e 150 °C per la sintesi a pH acidi, in pressione autogena, cioè autogenerata dal sistema sottoposto al trattamento (circa 1,3-1,5 bar di pressione relativa).

Terminato il trattamento con microonde, il prodotto è stato filtrato e lavato con acqua in volume pari a dieci volte quello di sintesi; infine il solido lavato è stato posto in stufa a 90°C per almeno dodici ore.

L'ultimo trattamento consiste in una calcinazione statica cioè un trattamento termico effettuato in aria a temperature elevate con lo scopo di eliminare tutto il contenuto organico presente nella struttura.

### 3-PARTE SPERIMENTALE

Sulla base della letteratura <sup>[5]</sup>, è noto che il meccanismo di decomposizione del templante in aria si suddivide in più fasi, determinate tramite analisi termogravimetriche:

1. Temperatura ambiente-150°C: desorbimento di acqua fisicamente adsorbita;
2. 150-350°C: decomposizione sostanze organiche; questo secondo stadio si suddivide a sua volta in tre fasi:
  - a. 150-250°C: degradazione di Hofmann con cui si liberano ammine e catene idrocarburiche. Qui circa il 46% del templante viene rimosso;
  - b. 250-300°C: frammentazione di idrocarburi in catene più piccole;
  - c. 300-350°C: ossidazione dell'organico residuo a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e specie carboniose;
3. 350-600°C: combustione del coke residuo e deidrossilazione di silanoli.

Rifacendosi a questi studi <sup>[5]</sup>, si è deciso di calcinare i prodotti ottenuti per 6 ore a 540°C; tale temperatura è stata raggiunta con una rampa di 1°C/min in modo da evitare la distruzione della struttura a causa di un aumento della temperatura eccessivamente rapido. Inoltre l'isoterma a 540°C è stata mantenuta per un periodo relativamente lungo (6 ore), con lo scopo di eliminare la maggior parte di depositi carboniosi.

## 3.4 SINTESI DEI CATALIZZATORI PdCu/MCM-41

La fase attiva, costituita da palladio e rame in rapporto molare 1:1, è stata inserita nella struttura mesoporosa direttamente durante la sintesi del supporto stesso; questa metodologia è stata denominata sintesi "bulk" o "in situ".

### 3.4.1 Introduzione dei metalli

Attingendo dai vari esempi riportati in letteratura per altri metalli <sup>[2,6]</sup>, si è seguita una procedura di incorporazione dei metalli nella struttura uguale per entrambe le vie sintetiche; in particolare la soluzione dei precursori metallici viene aggiunta, goccia a goccia, dopo la solubilizzazione dell'agente templante.

In seguito è necessario regolare il pH della soluzione da acido, a causa della presenza di HCl utilizzato per solubilizzare il precursore di palladio, a basico (10,5-11) tramite l'aggiunta di NaOH 1M; ciò è indispensabile per evitare una condensazione troppo veloce ed irregolare della silice.

Dopo questa fase la sintesi procede come già descritto ed è seguita da tutti i trattamenti elencati nella sezione precedente.

Con questa tipologia di preparazione sono stati ottenuti i catalizzatori riportati in Tabella 3.4.

Nome	Sorgente di silice	Metallo totale (p %)	Pd (p%)	Cu (p%)
2.5Pd-S1	Sodio silicato	2.5	2.5	-
1.5Cu-S1	Sodio silicato	1.5	-	1.5
1PdCu-S1	Sodio silicato	1.6	1.0	0.6
1.5PdCu-S1	Sodio silicato	2.4	1.5	0.9
2PdCu-S1	Sodio silicato	3.2	2.0	1.2
2.5PdCu-S1	Sodio silicato	4	2.5	1.5
1PdCu-S2	TEOS	1.6	1.0	0.6
1.5PdCu-S2	TEOS	2.4	1.5	0.9
2PdCu-S2	TEOS	3.2	2.0	1.2
2.5PdCu-S2	TEOS	4	2.5	1.5

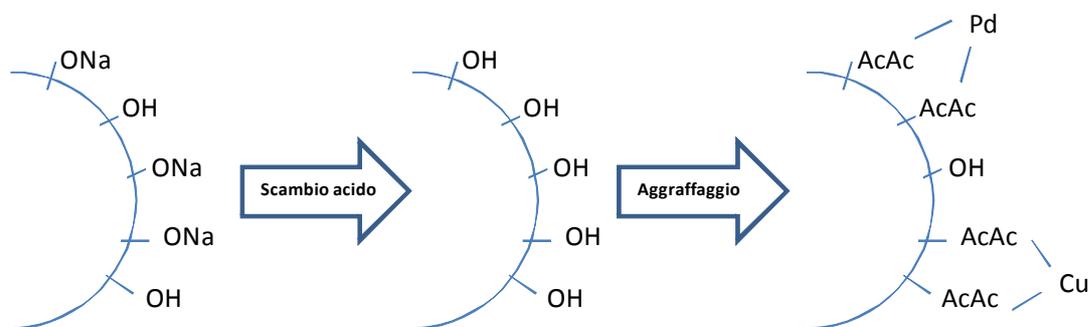
**Tabella 3.4** Catalizzatori a base di Pd e Cu inseriti nel supporto di MCM-41 preparati con le metodologie S1 e S2.

### 3.4.2 Aggraffaggio di Pd e Cu su MCM.41 con acetilacetoni

La metodologia tramite aggraffaggio dei metalli (S3) rappresenta un'alternativa a quella "bulk" o "in situ" e consiste nell'aggraffare i metalli su MCM-41 preformata, anziché porli nell'ambiente di reazione durante la sintesi. L'aggraffaggio avviene tramite precursori organici dei metalli e si basa sullo scambio dei gruppi idrossidi (-OH), presenti sulla superficie dell'MCM-41, con il gruppo organico acetilacetato (Figura 3.2).

### 3-PARTE SPERIMENTALE

Prima di effettuare l'aggraffaggio, è necessario sottoporre l'MCM-41 ad uno scambio acido, in modo da liberare tutti gli ossidrili e renderli disponibili all'ancoraggio dei metalli. Parte dei gruppi ossidrilici infatti potrebbero essere occupati dal sodio poiché l'MCM-41 utilizzata proviene da sintesi Beck, la quale prevede l'utilizzo di sodio silicato come sorgente di silice (Figura 3.2).



**Figura 3.2** Schema relativo allo scambio acido ed al successivo aggraffaggio.

Per lo scambio acido si è lasciata l'MCM-41, a temperatura ambiente per 5 ore in agitazione, dispersa in una soluzione acquosa di HCl; per essere sicuri di liberare tutti i siti per il successivo aggraffaggio, le moli di HCl utilizzate corrispondono a quelle di silice presenti nell'ambiente di scambio.

Terminato il tempo necessario per lo scambio, si lascia il campione in stufa a 120 °C per una notte; in seguito si procede con l'aggraffaggio, seguendo la procedura qui riportata<sup>[7]</sup> con cui sono stati trattati 3,7 g di MCM-41 da sintesi Beck (corrispondenti a  $6,2 \cdot 10^{-2}$  moli sulla base di silice):

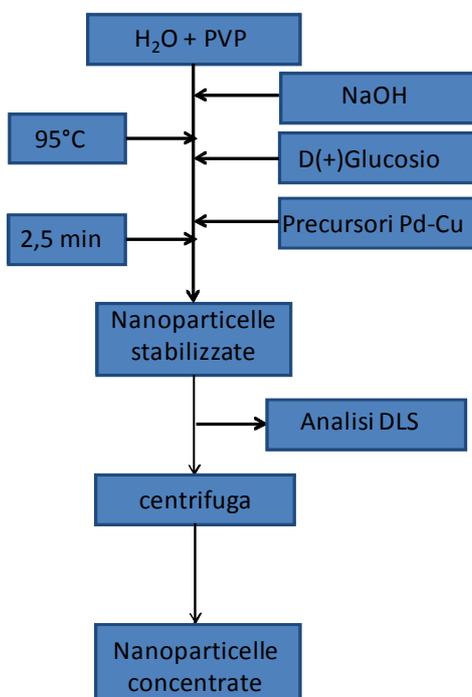
- Solubilizzare gli acetilacetoni di Pd e Cu (nelle quantità necessarie per avere il carico metallico desiderato, nel nostro caso pari a 1,5% p Pd e 0,9% p Cu) in una quantità di pentano pari a 20 volte quella di MCM-41 trattata;
- aggiungere l'MCM-41 e lasciare in agitazione per 24 ore a temperatura ambiente e con refrigerante a ricadere poiché il solvente è basso bollente;
- filtrare e lavare con un volume di pentano pari a quello di sintesi;
- porre in stufa a 50 °C per due ore.

Con questa tipologia di preparazione è stato ottenuto il catalizzatore denominato 1.5PdCu-S3.

### 3.4.3 Sintesi di PdCu/MCM-41 con nanoparticelle metalliche preformate

La sintesi del catalizzatore PdCu/MCM-41 con nanoparticelle consiste nell'introduzione durante la sintesi di MCM-41 da silicati dei metalli nella forma di nanoparticelle bimetalliche Pd/Cu preformate. Quest'ultime, già presenti in fase bimetallica, non dovrebbero precipitare a pH basici come idrossidi e dovrebbero mantenere le dimensioni ridotte (2-5 nm), ottenute nel corso della sintesi, anche una volta inserite nel supporto.

Per la sintesi di nanoparticelle miste Pd/Cu<sup>[8]</sup> si è partiti da palladio cloruro, PdCl<sub>2</sub>, e rame solfato, CuSO<sub>4</sub>, come precursori metallici e si sono eseguite le operazioni schematizzate nella figura 3.3, sulla base di lavori precedenti svolti dal mio gruppo di ricerca<sup>[9,10]</sup>.



**Figura 4.31** Schema della procedura di sintesi delle nanoparticelle di PdCu.

Nella Tabella 3.5 sono riportati i rapporti molari dei reagenti utilizzati per la sintesi, sulla base del contenuto totale di metalli. La quantità dei metalli è stata scelta in base al carico metallico desiderato, in questo caso 1,5 % Pd p e 0,9 % Cup in rapporto molare 1:1.

### 3-PARTE SPERIMENTALE

Reagente	Rapporto molare
Metalli totali	1
PVP	8,88
NaOH	13
Glucosio	7,05

**Tabella 3.5** Rapporti molari dei reagenti utilizzati per la sintesi di nanoparticelle preformate Pd/Cu a rapporto molare 1:1.

Una volta ottenuta la sospensione di nanoparticelle concentrata, si è proseguito con la sintesi di MCM-41 da silicati, già descritta precedentemente.

La sospensione nanoparticellare è stata aggiunta come se fosse la soluzione di precursori metallici, dopo il sodio silicato; in seguito si è proseguito la preparazione, eseguendo le operazioni unitarie già riportate.

Questa metodologia, denominata S4, è stata poi modificata nella sintesi S5, utilizzata per il catalizzatore testato in impianto (1.5PdCu-S5). In particolare, è stato variato l'ordine di aggiunta dei vari reagenti, con lo scopo di ottimizzare la sintesi. Infatti, il tensioattivo è stato solubilizzato direttamente nella sospensione nanoparticellare, con lo scopo di contenere i volumi di reazione e di diminuire la possibile agglomerazione delle nanoparticelle; infatti, evitando lo stadio di concentrazione della sospensione, si rende più veloce la procedura e si dovrebbe evitare l'agglomerazione delle nanoparticelle.

### 3.5 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI

Per la caratterizzazione dei catalizzatori preparati sono state utilizzate numerose tecniche che hanno studiato non solo la fase attiva, ma anche il supporto.

Le diverse analisi, già precedentemente elencate, sono state applicate durante tutto il ciclo di vita del catalizzatore, dalla sua preparazione fino al suo utilizzo in impianto.

### 3.5.1 Analisi XRD

La diffrattometria a raggi X (XRD) è una tecnica di caratterizzazione non distruttiva utilizzata per l'analisi qualitativa e quantitativa dei materiali cristallini; pur non fornendo informazioni dirette sulla composizione elementare, essa permette di definire le proprietà di massa, non superficiali, di un solido come:

- Grado di cristallinità di un solido o di una fase;
- Fasi presenti;
- Stima della grandezza dei microcristalliti presenti;
- Caratteristiche della cella elementare del cristallo (dimensioni e costituenti atomici).

L'analisi XRD si basa sull'interazione tra una radiazione a raggi X e i piani reticolari del solido; tale interazione genera il fenomeno della diffrazione, un effetto combinato di scattering ed interferenza. La radiazione incidente sul campione viene diffratta, ma solo in particolari direzioni dello spazio, secondo la legge di Bragg, la quale stabilisce le condizioni necessarie per avere interferenza costruttiva:

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

dove:

$n$  = ordine di diffrazione;

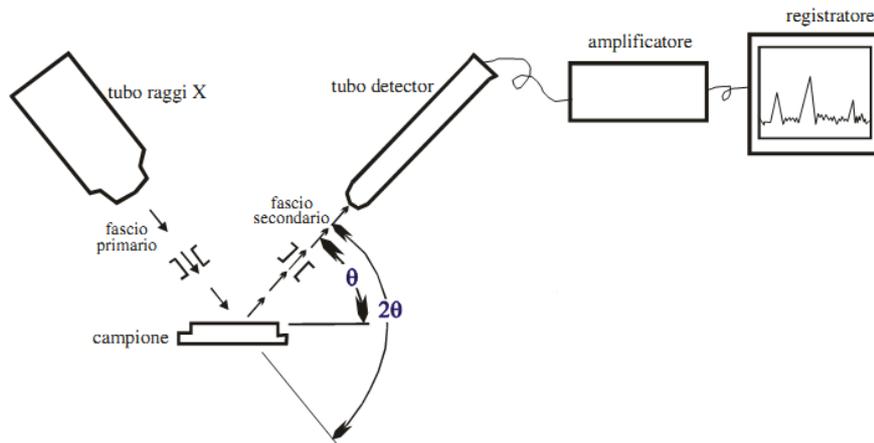
$\lambda$  = lunghezza d'onda del raggio incidente;

$d$  = distanza tra i piani cristallini;

$\theta$  = angolo di incidenza.

Le analisi sono state effettuate su polveri, tramite diffrattometro Bragg/Brentano Philips PW 1710 dotato di un anodo al rame come fonte di raggi X ( $K_{\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$ ), con un intervallo da  $1,6$  a  $15^{\circ} 2\theta$  oppure da  $25$  a  $50^{\circ} 2\theta$  e acquisizioni di 10 secondi ogni  $0.1^{\circ} 2\theta$  (Figura 3.4).

### 3-PARTE SPERIMENTALE



**Figura 3.4** Schema di un diffrattometro a raggi X.

L'analisi XRD è stata utilizzata per poter comprendere diverse caratteristiche del campione; con l'analisi a bassi angoli ( $1,6-15^\circ 2\theta$ ) è stato possibile rilevare la presenza di fase esagonale, tipica della MCM-41; mentre per capire in quali fasi si presentano i metalli e per avere un'indicazione sulle dimensioni delle loro particelle è stata effettuata l'analisi nell'intervallo di angoli da  $25$  a  $50^\circ 2\theta$ . Con quest'ultimo metodo è stato possibile anche notare eventuali cambiamenti nel catalizzatore dovuti al suo utilizzo in impianto.

Per valutare le dimensioni dei cristalliti metallici, è stata utilizzata l'equazione di Scherrer:

$$d = K\lambda / \beta \cos\theta$$

dove:

$K$  = costante

$\lambda$  = lunghezza d'onda dei raggi X incidenti

$\theta$  = angolo di incidenza del raggio

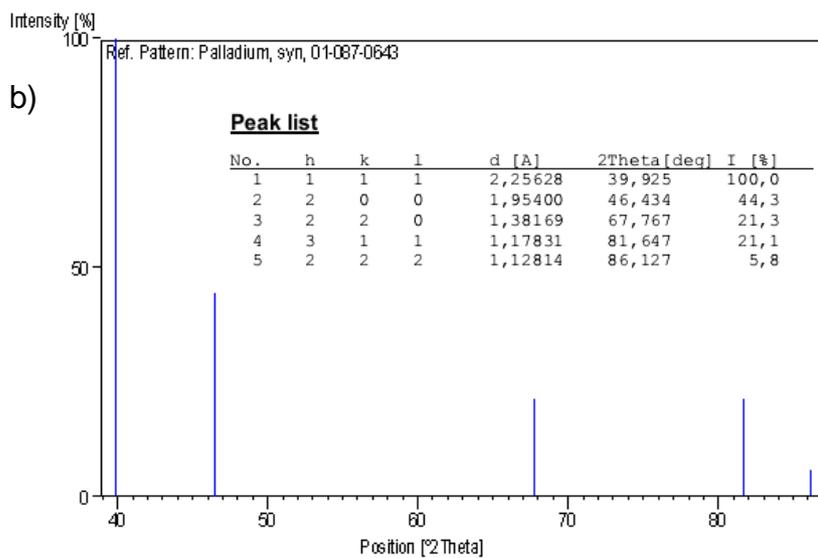
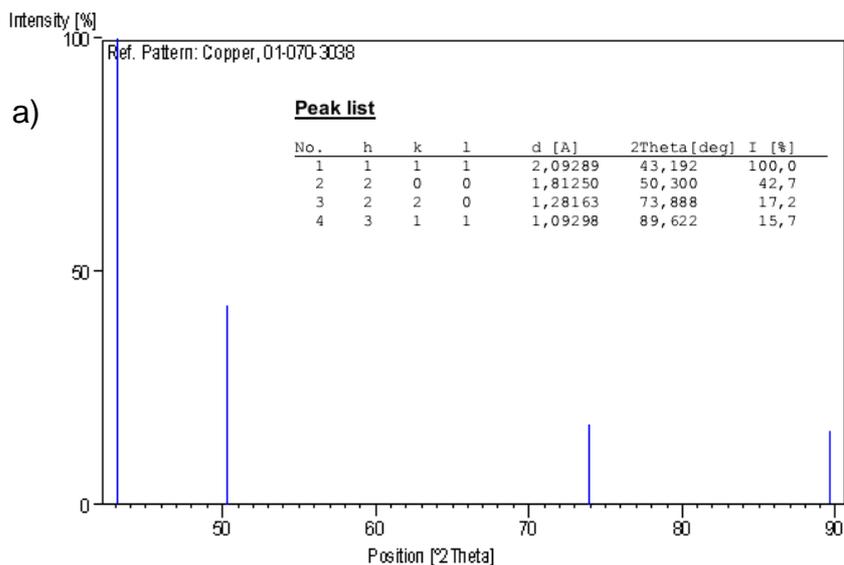
$\beta = \sqrt{(B^2 - b^2)}$

dove:  $B$  = larghezza del riflesso a metà altezza e  $b$  = allungamento strumentale

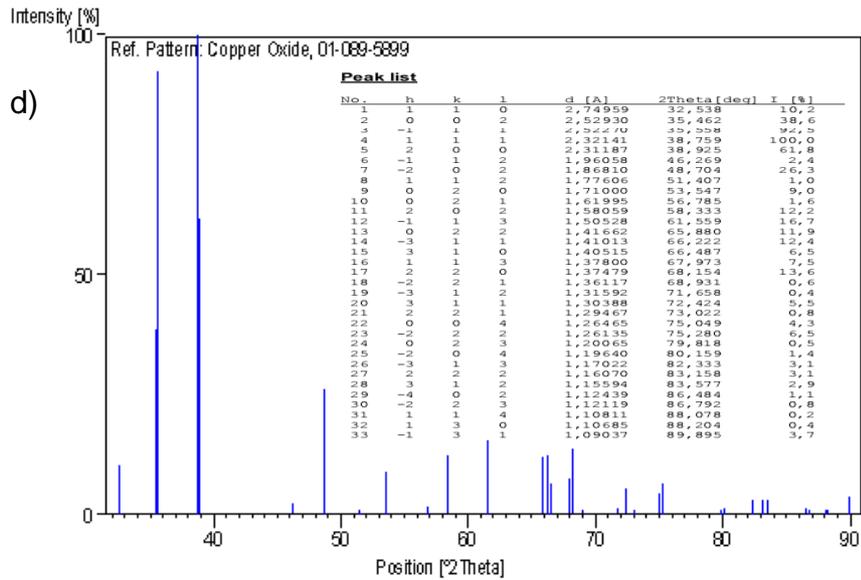
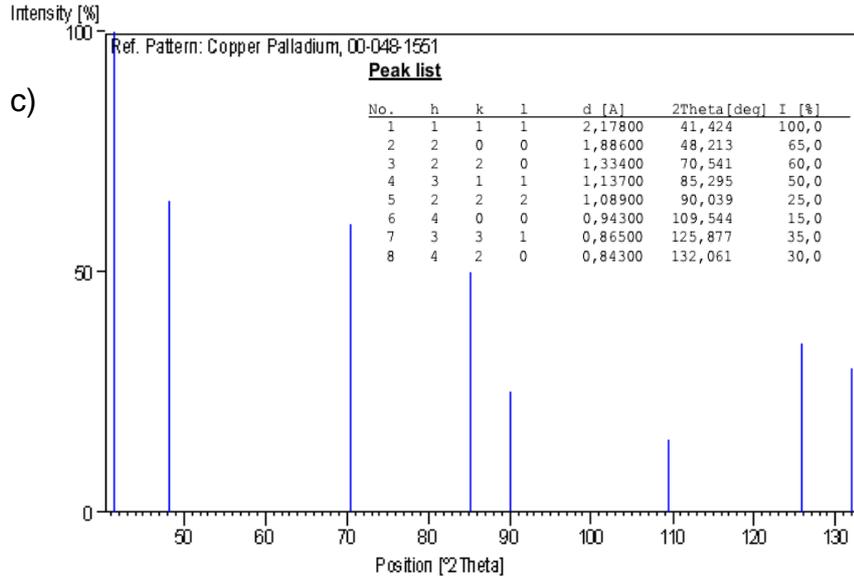
#### *Preparazione dei campioni*

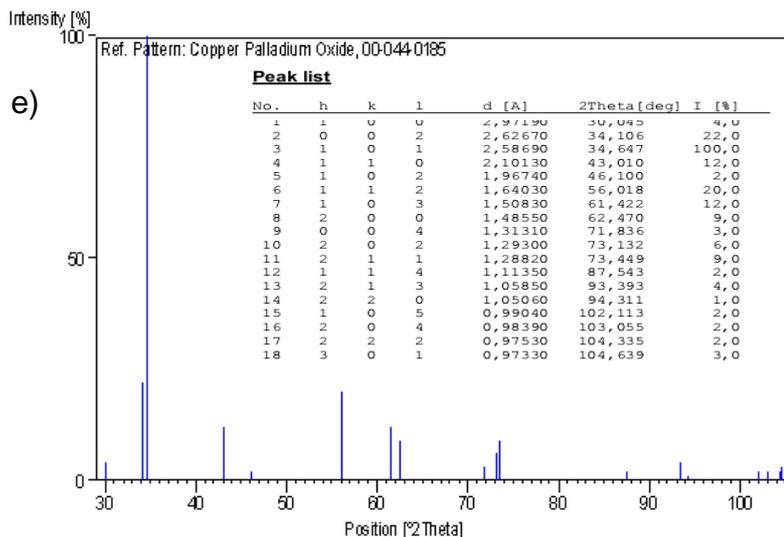
I campioni in polvere sono stati analizzati come tali ponendoli direttamente su un vetrino porta-campione in quarzo monocristallino.

Per l'interpretazione delle numerose analisi XRD effettuate, sono stati utilizzati dei pattern di riferimento (Figura 3.5) che hanno permesso l'attribuzione dei vari riflessi a determinati composti.



### 3-PARTE SPERIMENTALE





**Figura 3.5** Diffratogrammi di riferimento relativi a diverse fasi ed utilizzati per l'attribuzione dei riflessi nell'analisi XRD: a) Cu metallico, b) Pd metallico, c) fase mista PdCu, d) ossido di Cu e e) ossido misto di PdCu.

### 3.5.2 Analisi porosimetrica e area superficiale

Per determinare l'area superficiale e le dimensioni dei pori di un materiale si sfrutta il fenomeno dell'adsorbimento fisico di un gas, solitamente azoto a 77 K, poiché:

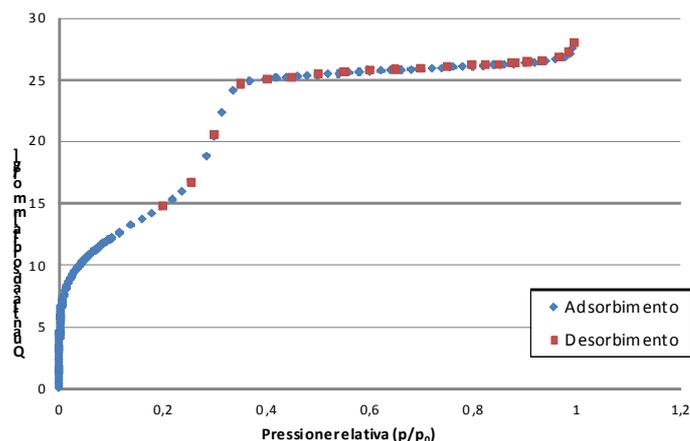
- è un processo spontaneo;
- possiede un basso grado di specificità, perciò viene ricoperta tutta la superficie e non solo determinati siti;
- è veloce e reversibile.

Dopo una fase di degassaggio, per eliminare gas e composti adsorbiti sulla superficie, il campione viene mandato in vuoto e si procede con l'adsorbimento del gas.

Dapprima avviene l'adsorbimento di molecole di gas sulla superficie ed all'interno dei pori, poi con l'aumentare della pressione si forma il multistrato ed infine avviene la liquefazione. L'analisi poi prosegue con il desorbimento del gas.

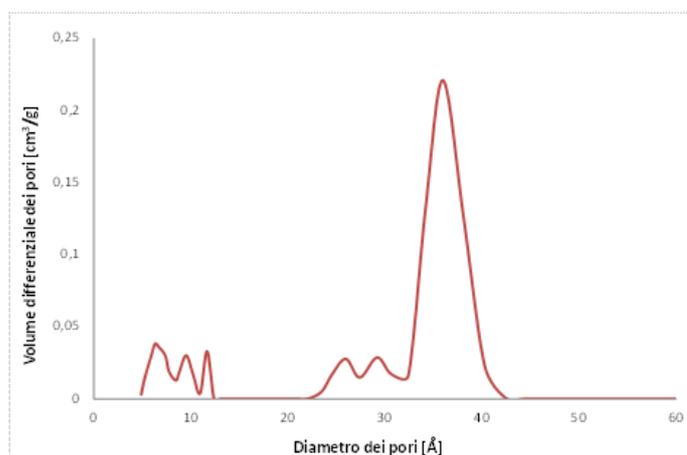
Al termine dell'analisi si ottengono delle curve isoterme di adsorbimento e desorbimento (Figura 3.6) che rielaborate con specifici modelli permettono di ottenere informazioni sulla morfologia e sulle proprietà strutturali del campione solido.

### 3-PARTE SPERIMENTALE



**Figura 3.6** Isotherma di adsorbimento/desorbimento di azoto a 77 K di un campione di MCM-41; il materiale è altamente regolare, per cui le due curve risultano sovrapposte.

In particolare le dimensioni dei pori e la relativa distribuzione sono state determinate applicando il modello matematico DFT (Density Functional Theory) che calcola il profilo di densità del fluido di analisi, per ciascuna dimensione dei pori, basandosi sulle interazioni molecolari fluido-fluido e fluido-solido. Da tali profili si ricavano le relative isoterme che, combinate linearmente, permettono di ottenere l'isoterma reale del campione e di valutare la frazione di volume dei pori attribuibile alle varie tipologie di porosità presenti nel campione (Figura 3.7).



**Figura 3.7** Esempio di rielaborazione di una isoterma mediante modello matematico DFT.

Per quanto riguarda la determinazione dell'area superficiale totale, viene utilizzato il modello BET (Brunauer, Emmett e Teller) rappresentato dall'equazione seguente:

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

Questa è l'equazione di una retta dove:

V = volume totale adsorbito;

$V_m$  = volume di saturazione con un monostato di molecole;

P = pressione del gas adsorbito;

$P_0$  = pressione di saturazione del gas;

C = costante di BET, legata alla forza di interazione tra il primo strato e la superficie.

Da questa, conoscendo le variabili necessarie, si ricava il valore del volume del monostato gassoso ( $V_m$ ) che, una volta inserito nell'equazione riportata di seguito, permette di ottenere l'area superficiale del campione ( $S_{BET}$ ):

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

$V_0$  = volume molare del gas

$N_A$  = numero di Avogadro

$A_{N_2}$  = sezione della molecola  $N_2$

g = massa del campione analizzato

Perciò noti il volume del monostato del gas utilizzato (in questo caso  $N_2$ ) e la sezione della molecola di  $N_2$  ( $0,162 \text{ nm}^2$ ), si ricava l'area superficiale specifica.

I degasaggi e le analisi sono stati eseguiti con lo strumento Micromeritics ASAP 2020, con lo scopo di caratterizzare i vari campioni in termini di area superficiale e di tipologia di porosità presente. Tutti i campioni sono stati analizzati dopo la calcinazione.

### 3-PARTE SPERIMENTALE

#### *Preparazione dei campioni*

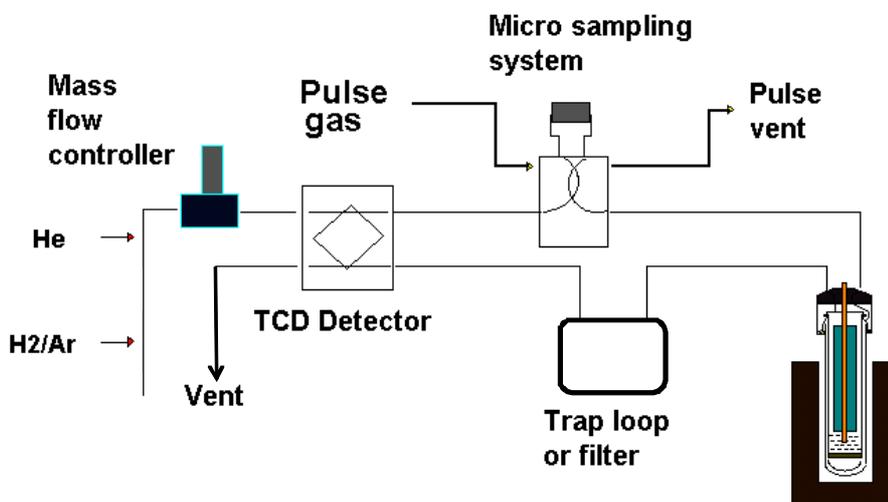
Il campione in polvere viene posto nel portacampione apposito in un quantitativo non superiore a 0,1g ed al termine del degasaggio il tutto viene pesato nuovamente, in modo da poter conoscere l'esatta quantità sottoposta all'analisi.

#### **3.5.3 Analisi TPR**

L'analisi di riduzione in programmata di temperatura (TPR) è utile per determinare le specie riducibili presenti nel campione e la loro temperatura di riduzione. Con questa tecnica si segue la riduzione in temperatura programmata del campione, il quale viene esposto ad una corrente gassosa riducente (di solito una miscela di idrogeno in un gas inerte), mentre la temperatura aumenta linearmente. Si tratta di un'analisi di bulk che non fornisce informazioni riguardo la superficie del materiale.

Il campione, posto in un reattore a letto fisso all'interno di un forno, prima dell'analisi subisce un pretrattamento in gas inerte, solitamente He, al fine di rimuovere l'acqua assorbita ed eventuali contaminanti.

Le analisi sono state effettuate tramite lo strumento TPD/R/O 1100 Catalytic Surface Analyzer della ThermoQuest dotato di un rivelatore TCD (detector a conducibilità termica); durante l'analisi il gas alimentato passa dapprima nella cella di riferimento del TCD poi, dopo avere attraversato il reattore ed interagito con il campione, entra nella cella di analisi (Figura 3.8); in questo modo si può stabilire la composizione del gas entrante ed uscente, e per differenza dedurre la quantità di idrogeno consumato dalla riduzione.



**Figura 3.8** Schema dello strumento per analisi TPR.

Il pretrattamento viene condotto in flusso di He di 20 ml/min da temperatura ambiente fino a 120 °C con un incremento di 20 °C/min, segue un' isoterma di 30 min e poi una fase di raffreddamento fino a 60 °C.

Le analisi sono effettuate con un flusso di 20 ml/min di una corrente al 5% (v/v) di H<sub>2</sub> in Ar, utilizzando la seguente programmata di temperatura:

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

Diversi sono i parametri che possono influenzare il profili TPR, quali:

- natura del metallo e del supporto;
- percentuale del metallo presente;
- dimensioni degli aggregati metallici;
- presenza di eventuali inquinanti.

Le analisi TPR sono state effettuate sui catalizzatori calcinati ma non ridotti, con l'obiettivo di avere un'indicazione sulla distribuzione dei metalli nel supporto e il grado di omogeneità; infatti l'interazione più o meno forte tra metalli diversi ed il supporto influenza l'interazione degli stessi con l'idrogeno e di conseguenza varia la temperatura a cui avviene la riduzione.

Inoltre è stato possibile anche osservare dal profilo TPR i vari stati di ossidazione dei metalli, quindi dedurre la valenza con cui sono presenti nel catalizzatore.

#### *Preparazione dei campioni*

Il campione viene caricato nel reattore non in polvere, ma sottoforma di pellett in una quantità pari a 0,06-0,07g; in questo modo si cerca di diminuire le perdite di carico. Inoltre per evitare trascinamenti del solido a causa del flusso gassoso, il campione viene posto tra due strati di lana di quarzo.

#### 3.5.4 Analisi termogravimetrica (TGA)

Tramite l'analisi termogravimetrica (TGA) si studia la variazione di massa di un campione in funzione della temperatura. La perdita di peso può essere dovuta all'evoluzione di sostanze assorbite o alla degradazione del campione stesso e la tipologia degli eventi termici può essere controllata mediante una corretta scelta dell'atmosfera in cui viene effettuata l'analisi, ad esempio utilizzando un gas inerte si possono evitare reazioni di ossidazione.

L'analisi termogravimetrica è sia qualitativa che quantitativa e viene applicata ad un'ampia gamma di materiali; l'unico svantaggio è che essa è limitata a campioni che danno variazioni di massa, perciò fenomeni come fusione o transizione di fase non possono essere studiati.

La strumentazione è principalmente costituita da una bilancia ultrasensibile inserita in un forno; a seguito dell'evento termico il sistema viene riportato alla situazione iniziale di equilibrio attraverso la generazione di un campo elettrico. La perdita di peso risulta proporzionale alla variazione del campo elettrico; perciò registrando l'andamento di quest'ultimo si ricava poi quello del peso del campione.

Le analisi sono state effettuate tramite TA Instrument Q500 con TGA, con una rampa di temperatura di 10°C/min a partire da 20 fino a 550°C, in flusso di azoto. L'analisi TGA è stata eseguita sui prodotti di sintesi essiccati, per seguire le varie fasi della decomposizione del templante<sup>[5]</sup>, in una quantità compresa tra 4 e 16 mg.

#### *Stima caratteristiche idrofiliche/idrofobiche*

Per avere una stima delle caratteristiche idrofiliche dei materiali di interesse; l'evento termico studiato è stato la perdita di acqua da parte dei campioni idratati. La stessa analisi è stata condotta anche sugli stessi non idratati per avere un termine di confronto; dai risultati è possibile dedurre quale campione possiede la maggiore affinità nei confronti dell'acqua e cioè quello che ha generato la maggior perdita di peso, rispetto alla porosità specifica.

#### *Preparazione dei campioni per misura idrofilicità*

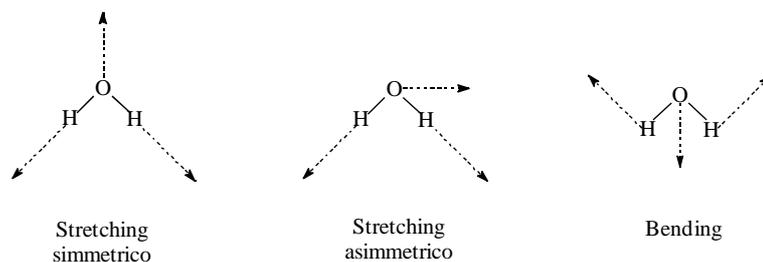
Tutti i campioni sottoposti all'analisi per la stima di idrofilicità sono stati calcinati a 540 °C; in seguito quelli da idratare sono stati posti in stufa a 60°C per 24 ore all'interno di un apposito contenitore in cui è stata creata un'atmosfera satura d'acqua. Le

analisi sono state condotte su quantità comprese tra 4 e 16 mg, in flusso di azoto e con una rampa di temperatura di 10°C/min a partire da 20 fino a 550°C.

### 3.5.5 Spettroscopia Infrarossa

La spettroscopia infrarossa è una tecnica di analisi che sfrutta l'interazione tra la materia e la radiazione infrarossa e si riferisce ad una determinata regione dello spettro elettromagnetico compresa tra la zona del visibile e quella delle microonde, cioè da 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Quando una molecola viene investita da una radiazione infrarossa, l'energia di questa è trasformata in energia vibrazionale con cui si possono avere due tipologie di vibrazione: stretching e bending (Figura 3.9). Il primo è lo stiramento lungo l'asse di legame, può essere simmetrico oppure asimmetrico e causa un cambiamento della distanza interatomica; il secondo è una variazione dell'angolo di legame e può avvenire sul piano o fuori dal piano.



**Figura 3.9** Esempi di vibrazioni per la molecola di acqua.

L'energia necessaria per provocare l'eccitazione di bending o stretching dipende dalla massa degli atomi o gruppi di atomi e dall'ordine di legame; in generale l'energia richiesta per il bending è inferiore a quella di stretching. L'energia di eccitazione diminuisce all'aumentare della massa degli atomi coinvolti nel legame, mentre diviene maggiore all'aumentare dell'ordine di legame cioè della sua forza. La spettroscopia IR fornisce informazioni sulle forze di legame e sulla geometria molecolare; perciò è una tecnica utile per il riconoscimento di molecole o gruppi caratteristici.

Al fine di osservare un assorbimento nella zona IR è necessario che la vibrazione indotta provochi una variazione del momento dipolare della molecola; tale cambiamento nella distribuzione di carica genera un campo elettrico oscillante che accoppia la vibrazione della molecola al campo oscillante della radiazione elettromagnetica. Lo spettro IR si presenta come una sequenza di bande di assorbimento registrate in funzione

### 3-PARTE SPERIMENTALE

della lunghezza d'onda (o del numero d'onda); l'entità dell'assorbimento viene espresso in termini di assorbanza o trasmittanza.

L'analisi IR può essere effettuata su campioni gassosi, liquidi e solidi, anche se per i primi la procedura si presenta piuttosto complessa. I campioni solidi possono essere analizzati come soluzioni, sospensioni oppure dispersioni in KBr. In particolare la preparazione di quest'ultima tipologia consiste nel mescolare la polvere del campione con quella di KBr, quindi la miscela risultante viene pressata per ottenere una pastiglia che è posta direttamente sul cammino della radiazione IR, al posto della cella. In questa tecnica viene utilizzato il KBr poiché esso risulta completamente trasparente alla radiazione IR, perciò sono registrate solo le bande di assorbimento del campione e, solo nel caso in cui non si adottino le precauzioni necessarie, anche quelle del legame OH, dovute all'acqua assorbita dal KBr.

Le analisi sono state effettuate con lo strumento FTIR Perkin Elmer ONE su campione solido, in un intervallo dello spettro compreso tra 500 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  e con una risoluzione di 2  $\text{cm}^{-1}$ .

L'analisi IR è stata utilizzata per monitorare la presenza del templante nel solido ottenuto.

#### *Preparazione dei campioni*

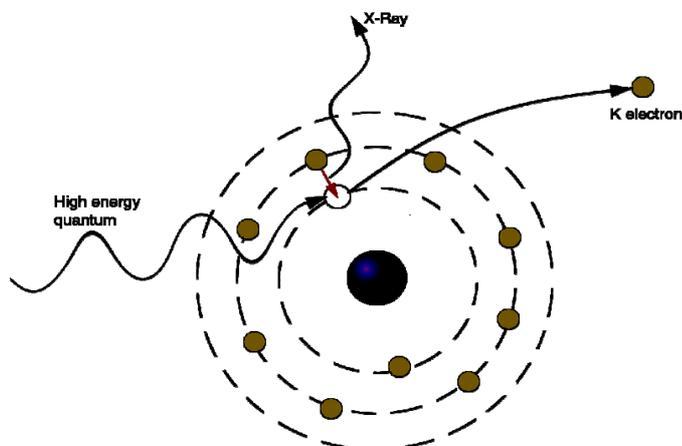
Per la preparazione del campione sono stati macinati insieme 1 g di KBr e 5 mg del composto di interesse; con 0.2 g della miscela risultante è stata preparata la pastiglia esercitando tramite pressa una pressione di 10  $\text{ton/cm}^2$ .

#### **3.5.6 Analisi XRF**

L'analisi di fluorescenza di raggi X (XRF) è una tecnica di spettroscopia in emissione di raggi X che permette l'identificazione degli elementi costituenti il campione, il quale può essere analizzato in varie forme come liquido o solido. Questa tecnica analitica non è distruttiva e può essere sia qualitativa che quantitativa.

Nell'analisi XRF il campione è investito da un fascio di raggi X che provoca l'espulsione di un elettrone dai gusci più interni dell'atomo, il quale si viene a trovare in uno stato eccitato e, per tornare alla configurazione originale, trasferisce un elettrone dai gusci esterni, generando un'emissione di fluorescenza X (Figura 3.10).

La radiazione, costituita anch'essa da raggi X, emessa dall'atomo è caratteristica di ogni elemento poiché la sua intensità è strettamente legata alla differenza energetica tra i livelli di transizione.

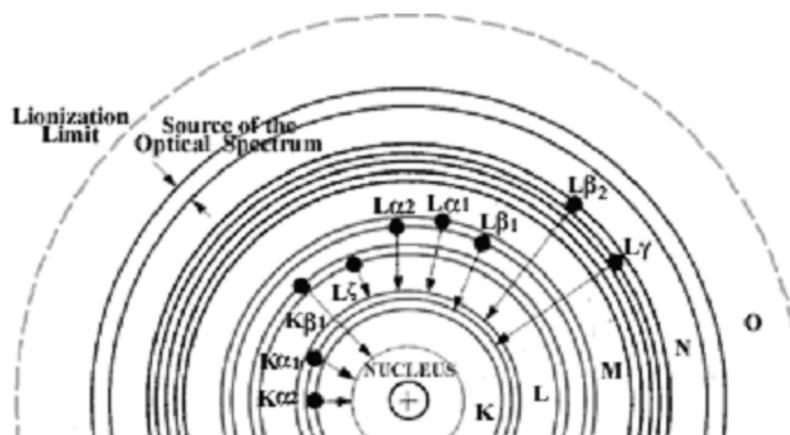


**Figura 3.10** Schema del fenomeno su cui si basa l'analisi XRF.

Lo spettro che si ottiene presenta una serie di picchi relativi alle emissioni caratteristiche degli elementi costituenti il campione; in particolare una volta generate le vacanze nei gusci più interni queste possono essere colmate da elettroni provenienti da gusci diversi cui corrispondono radiazioni emesse differenti. Quindi le righe che si osservano nello spettro di emissione vengono classificate (Figura 3.11) in base a :

- il guscio da cui viene espulso l'elettrone a seguito della radiazione X che colpisce il campione; le righe vengono indicate con le lettere K, L e M spostandosi dal guscio più interno verso l'esterno.
- l'entità del salto effettuato dall'elettrone che deve occupare la lacuna creatasi, cioè la differenza energetica tra i due livelli di transizione; le righe sono denominate con  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  se la transizione parte rispettivamente dal primo, secondo o terzo livello successivo a quello di espulsione.

### 3-PARTE SPERIMENTALE



**Figura 3.11** Principali transizioni nei gusci più interni che producono l'emissione di raggi X, caratteristica di ogni elemento.

Le analisi sono state eseguite con lo strumento XRF Panalytical AXIOS Advanced con lo scopo di determinare l'eventuale presenza di metalli nelle acque di lavaggio durante la preparazione del catalizzatore. In questo modo è possibile ricavare la resa della sintesi avendo la possibilità di comprendere in che misura i metalli sono stati inglobati nel supporto, se tutti o solo in parte. Dall'analisi si ottiene sia un'indicazione qualitativa che quantitativa.

#### *Preparazione dei campioni*

I campioni analizzati sono liquidi e preparati prelevando con una pipetta tarata 1 ml di acque di lavaggio e portando a volume di 10 ml con acqua distillata.

#### **3.5.7 Analisi TEM**

L'analisi di microscopio elettronico a trasmissione (TEM) con sonda EDS si basa sull'interazione elettrone-materia e permette di ottenere informazioni relative a composizione, tipologia di fasi, grado di cristallinità e dimensioni delle particelle presenti.

Durante l'analisi, un fascio di elettroni, accelerato tramite un potenziale elettrico, attraversa il campione; qui in parte viene diffratto ed in parte non subisce alcuna deviazione. In seguito entrambi i fasci di elettroni giungono ad una lente obiettivo che consente di sviluppare e trasmettere l'immagine del campione.

Le analisi sono state effettuate con microscopio TEM/STEM FEI TECNAI F20 operante a 200 keV (Electron Kinetic Energy, voltaggio di accelerazione del fascio di elettroni).

L'analisi TEM è stata effettuata su campioni di catalizzatori calcinati, alcuni già ridotti altri non ancora, al fine di ricavare alcune importanti caratteristiche come:

- La presenza della struttura del supporto desiderata (silice mesoporosa);
- La distribuzione dei metalli nel supporto, se più o meno omogenea;
- La dimensione delle particelle dei metalli.

Inoltre, confrontando le immagini ottenute, si è potuto osservare l'effetto esercitato sulle particelle dei metalli da parte dei vari trattamenti utilizzati per l'ottenimento del catalizzatore finito; ad esempio la riduzione o le diverse tipologie di rimozione del templante, come la calcinazione e il metodo a riflusso.

#### *Preparazione dei campioni*

I campioni in polvere sono stati dispersi in isopropanolo o etanolo mediante ultrasuoni per 15-30 minuti; la sospensione è stata depositata su un film di carbonio supportato da una griglia in oro o titanio. Il preparato è stato poi asciugato a 100-150°C.

#### **3.5.8 Analisi DLS**

Durante il lavoro di tesi, sono state effettuate anche sintesi di nanoparticelle metalliche di Pd e Cu che sono state caratterizzate attraverso la tecnica dynamic light scattering (DLS), in modo da misurare le dimensioni delle particelle metalliche nella sospensione. La tecnica si basa sullo scattering subito da un raggio laser che investe la sospensione colloidale, ove le particelle sono soggette ad un moto casuale di tipo browniano. L'intensità della luce diffusa ha una frequenza di fluttuazione dipendente dalla velocità di diffusione delle particelle, la quale è correlata alla loro dimensione (particelle più piccole diffondono più velocemente).

La sorgente laser utilizza una luce rossa (663 nm) che viene attenuata da una lente per evitare una sovrastima delle dimensioni particellari. Il Detector, chiamato NIBS (non invasive back scattered), è posizionato ad un angolo di 173 ° rispetto al fascio incidente.

### 3-PARTE SPERIMENTALE

Lo strumento misura il diametro idrodinamico delle nanoparticelle, ossia il diametro dell'unità cinetica in movimento, comprendente la sfera di coordinazione e le eventuali specie adsorbite sulla superficie (polimeri o tensioattivi).

Per ottenere misure attendibili è necessario lavorare a concentrazioni non troppo elevate (al massimo 5% in peso) per evitare fenomeni di interazione particella-particella, che modificano la velocità di diffusione, e l'effetto di scattering multiplo, dovuto a diffusioni consecutive.

Lo strumento utilizzato, Zetasizer Nanoseries (Malvern Instruments), permette di ottenere diverse distribuzioni statistiche delle dimensioni delle particelle, legate al volume occupato e/o al loro numero.

#### *Preparazione del campione*

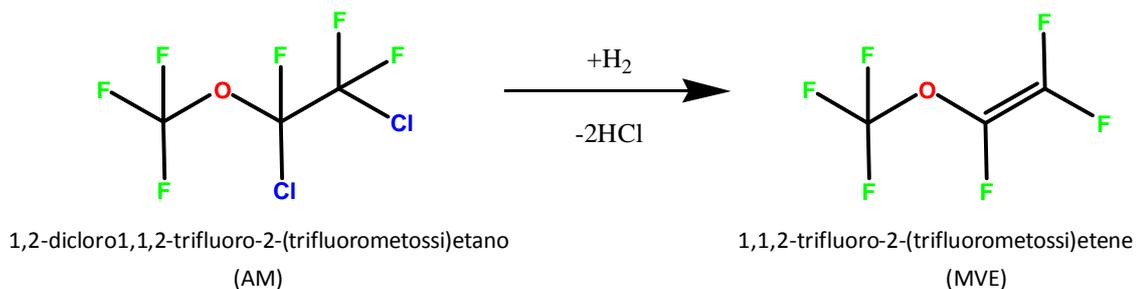
Per effettuare le analisi sono state diluite le sospensioni nanoparticellari (1 goccia in 1 ml di H<sub>2</sub>O), in modo da evitare problemi di scattering multiplo, e si è riempita la cuvetta portacampione fino ad un volume appropriato.

### **3.6 PROVE CATALITICHE**

I catalizzatori ottenuti sono stati testati in impianto da laboratorio per la reazione di idrodeclorurazione di 1,2-dicloro-1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etano (AM) ad 1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etene (MVE), con lo scopo di valutarne l'attività catalitica e le possibili variabili che la influenzano (come la quantità di metalli, la via sintetica seguita, la tipologia di trattamenti successivi la sintesi).

Tutti i campioni, prima delle prove catalitiche, sono stati ridotti in flusso di idrogeno (50 ml/min) per tre ore a 320-330 °C, temperatura raggiunta con una rampa di 10 °C/min; in questo modo si ottiene il catalizzatore realmente attivo, cioè con i metalli nello stato di ossidazione fondamentale e disponibili per la reazione. Il catalizzatore viene poi caricato in impianto in quantità pari a circa 2,7 g e in forma di pellett con una meshatura 60-80.

La reazione di interesse, rappresentata nella figura 3.12, è condotta in fase gas, a 250°C e pressione atmosferica, in un reattore tubolare in acciaio Astelloy, assimilabile al modello di flusso a pistone.



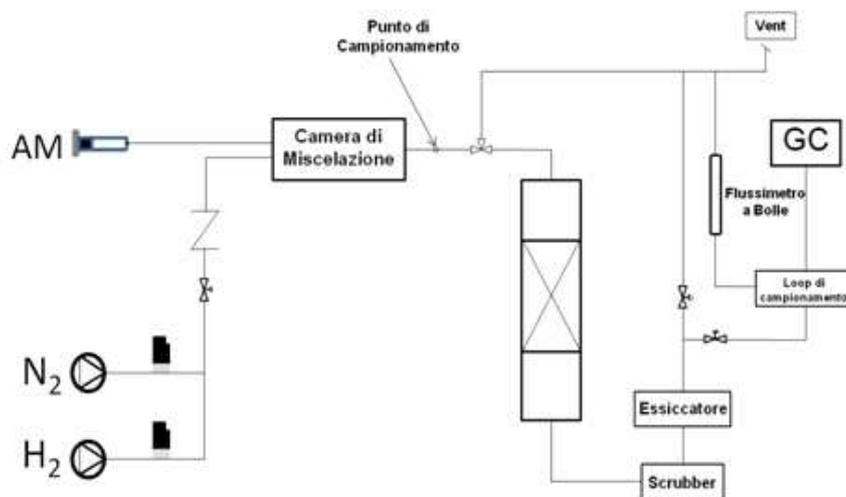
**Figura 3.12** Reazione di idrodeclorurazione di AM a MVE.

Per quanto riguarda l'alimentazione, viene inviata al reattore una miscela di  $N_2$  (20 ml/min),  $H_2$  (7 ml/min) e AM (6,4 ml/min), resa più omogenea grazie ad un vaso di espansione posto prima del reattore e mantenuto a 80 °C. Il flusso gassoso percorre poi in down-flow il reattore ed una volta uscito gorgoglia in una trappola contenete acqua per abbattere gli acidi HCl e HF prodotti durante la reazione; segue un'altra trappola contenente drierite ( $CaSO_4$  e  $CoCl_2$ ) per trattenere l'acqua eventualmente trascinata dalla corrente gassosa.

La corrente gassosa uscente dal reattore e dal sistema di abbattimento è quindi analizzata per gascromatografia attraverso uno strumento equipaggiato di campionatore automatico e loop tarato.

Tutte le linee in entrata ed in uscita dal reattore, compresa quella collegata al GC, sono riscaldate per evitare eventuali fenomeni di condensazione.

Nella figura 3.13 è riportato lo schema dell'impianto.



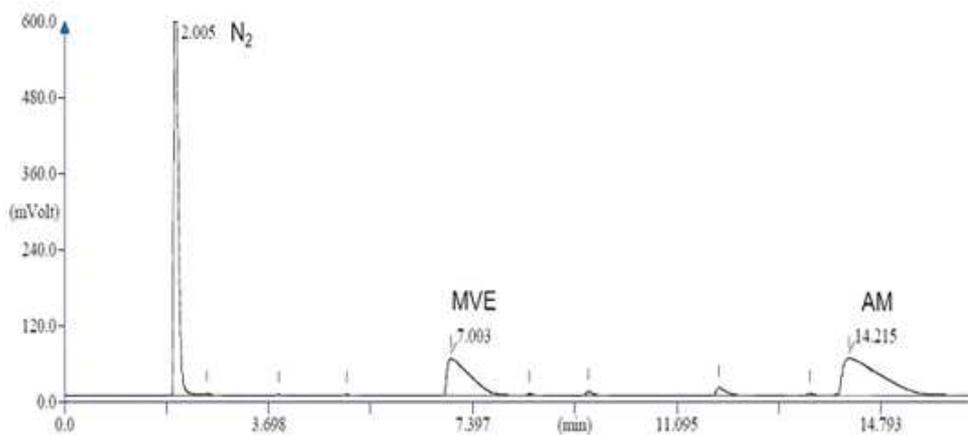
**Figura 3.13** Schema dell'impianto.

### 3-PARTE SPERIMENTALE

Il gascromatografo è dotato di rivelatore TCD e di colonna semicapillare Varian CP-Porabond Q per la separazione dei prodotti iniettati, utilizzando He come carrier. Di seguito viene riportata la programmata di temperatura utilizzata per l'analisi:

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

Nel cromatogramma di esempio (figura 3.14), relativo alla corrente in uscita dal reattore, si possono osservare i picchi con i rispettivi tempi di ritenzione di N<sub>2</sub> (2 min), MVE (7 min) e AM (14 min).



**Figura 3.14** Esempio di un cromatogramma relativo alla miscela in uscita dal reattore.

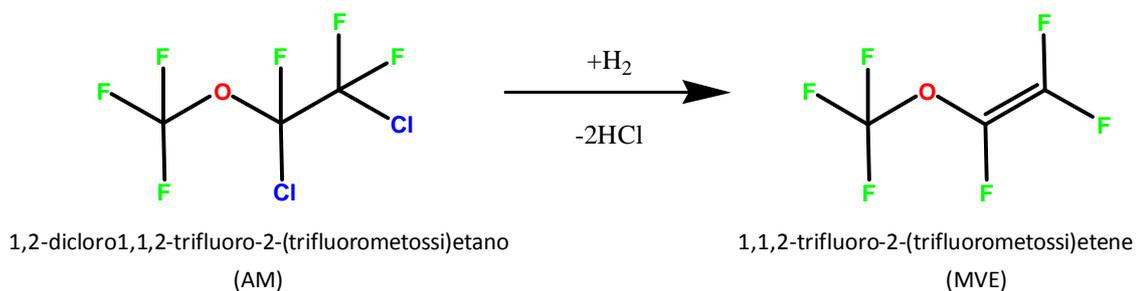
## RISULTATI E DISCUSSIONE

### 4.1 INTRODUZIONE

Durante il periodo di tesi, sono state svolte diverse attività focalizzate principalmente sui possibili miglioramenti apportabili alla metodologia di preparazione di catalizzatori base di Pd e Cu in supporti mesoporosi di tipo MCM-41, a partire dalla sintesi fino ai trattamenti successivi.

In particolare, si è cercato di indagare sulle cause che portano ad una distribuzione della fase attiva (palladio e rame) non omogenea, in termini sia di dimensioni che di composizione delle particelle metalliche.

In seguito, i catalizzatori ottenuti sono stati utilizzati per la reazione di idrodeclorurazione in fase gas di 1,2-dicloro-1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometossi)etano (AM) ad 1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometossi)etene (MVE) (Figura 4.1), con lo scopo di poter monitorare e discriminare quali, tra le modifiche nella preparazione del catalizzatore, si ripercuotono in maniera positiva sull'attività catalitica.



**Figura 4.1** Reazione di idrodeclorurazione di AM a MVE

#### 4-RISULTATI E DISCUSSIONE

Il catalizzatore, per la reazione di interesse, è costituito da MCM-41 come supporto, e da una fase attiva di PdCu in rapporto equimolare.

In particolare, per questa reazione, è necessario avere un supporto che sia resistente a HCl, liberato durante la reazione, ed una fase attiva che sia in grado di interagire con le molecole alogenate e di attivare l'idrogeno, rendendolo disponibile e reattivo.

La scelta di una fase attiva bimetallica è stata dettata da una ricerca bibliografica preliminare volta ad indagare quale fosse la combinazione di metalli più funzionale per ottenere il prodotto desiderato (MVE), con un'elevata selettività<sup>[1]</sup>.

E' ormai noto che i metalli nobili, come Pd, Rh, Pt, Ru e Ir, sono utilizzati nelle reazioni di idrogenazione poiché possiedono una buona affinità con l'idrogeno<sup>[2]</sup>, ma nei confronti di molecole alogenate presentano comportamenti diversi. In particolare il palladio sembra possedere un'elevata selettività per la rimozione di atomi di cloro<sup>[2]</sup> e non promuove reazioni di scambio cloro-fluoro<sup>[3]</sup>.

Al fine di ottenere una maggiore selettività nel prodotto desiderato (MVE), la spiccata attività idrogenante del palladio deve essere parzialmente smorzata tramite l'aggiunta di altri metalli, in particolare il rame; solo in questo modo è possibile favorire la formazione di prodotti insaturi. Il rame, infatti, non è attivo nelle reazioni di dechlorurazione, ma presenta una buona capacità di interagire con molecole alogenate<sup>[4]</sup>.

Per quanto riguarda la preparazione dei catalizzatori utilizzati, la procedura si è diversificata soltanto nella sintesi del supporto MCM-41, da silicati<sup>[5]</sup> o da TEOS<sup>[6]</sup>; mentre l'inserimento della fase attiva è stato fatto nello stesso modo per tutti i campioni e consiste nell'introduzione dei precursori metallici durante la sintesi del supporto stesso (denominata "sintesi bulk" o "sintesi in situ"). Al termine della fase di calcinazione, i catalizzatori presentano i metalli sotto forma di ossidi e, per ottenere una fase attiva disponibile nella reazione di idrodechlorurazione, essi sono stati ridotti in flusso di idrogeno, per tre ore a 320 °C.

In particolare, durante l'attività di tesi, sono stati condotti diversi studi:

- 1) Studio relativo alla sintesi di silice mesoporosa MCM-41 tal quale, utilizzando due diverse metodologie: metodologia Beck (da silicati, denominata S1) e metodologia Cassiers (da TEOS, denominata S2).
- 2) Studio attinente alla composizione metallica dei catalizzatori sia monometallici (Pd e Cu) che bimetallici, con percentuali di metalli variabili.

- 3) Studio sull'effetto della metodologia di sintesi, confrontando le caratteristiche e le prestazioni in impianto dei catalizzatori ottenuti con la metodologia S1 e S2.
- 4) Studio riguardante due diversi metodi di rimozione del template.
- 5) Studio relativo al trattamento idrotermale con microonde.
- 6) Studio di sintesi alternative, per l'inserimento della fase attiva PdCu nella silice mesoporosa con un miglior controllo delle dimensioni delle particelle metalliche.
- 7) Prove in impianto per valutare le prestazioni dei catalizzatori preparati nella reazione di interesse.

Nella Tabella 4.1 vengono riportati i catalizzatori preparati con descrizione della tipologia.

Nome	Sorgente di silice	Metallo totale (p%)	Pd (p%)	Cu (p%)	Note
S1	Sodio silicato	-	-	-	MCM-41 sintesi Beck
2.5Pd-S1	Sodio silicato	2.5	2.5	-	Catalizzatori monometallici
1.5Cu-S1	Sodio silicato	1.5	-	1.5	
1PdCu-S1	Sodio silicato	1.6	1.0	0.6	
1.5PdCu-S1	Sodio silicato	2.4	1.5	0.9	Effetto della quantità della fase attiva con rapporto molare Pd:Cu=1:1
2PdCu-S1	Sodio silicato	3.2	2.0	1.2	
2.5PdCu-S1	Sodio silicato	4	2.5	1.5	
S2	TEOS	-	-	-	MCM-41 sintesi Cassiers
1PdCu-S2	TEOS	1.6	1.0	0.6	Effetto del metodo di sintesi e del carico di fase attiva (Pd:Cu=1:1)
1.5PdCu-S2	TEOS	2.4	1.5	0.9	
2PdCu-S2	TEOS	3.2	2.0	1.2	
2.5PdCu-S2	TEOS	4	2.5	1.5	
1.5PdCu-S3	Sodio silicato	2.4	1.5	0.9	Metodologie alternative di sintesi
1.5PdCu-S4	Sodio silicato	2.4	1.5	0.9	
1.5PdCu-S5	Sodio silicato	2.4	1.5	0.9	

**Tabella 4.1** Catalizzatori a base di Pd e Cu inseriti in MCM-41 preparati e testati in impianto.

## 4-RISULTATI E DISCUSSIONE

Ad ogni sistema catalitico sono state attribuite una serie di sigle che identificano:

- 1) La tipologia di fase attiva e la sua quantità (per esempio “1PdCu” indica una fase attiva PdCu dove la carica di palladio è dell’1% e quella del rame dello 0,6% in peso). Per tutti i campioni il rapporto molare tra i due metalli è stato mantenuto a 1:1.
- 2) La tipologia di supporto, in particolare la via di sintesi e di preparazione seguita (“S1” e “S2” identificano rispettivamente MCM-41 da silicati e da TEOS; “S3” l’aggraffaggio della fase attiva su MCM-41 preformata, “S4” la sintesi con nanoparticelle metalliche e “S5” la sintesi modificata con nanoparticelle metalliche).

### 4.2 SINTESI DI MCM-41

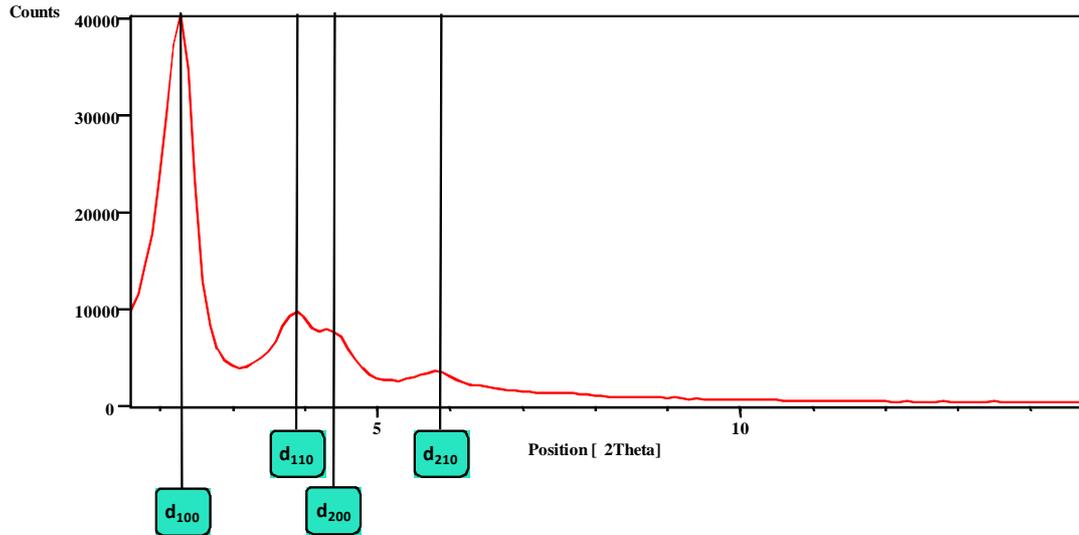
La sintesi di MCM-41, come già descritto nel capitolo precedente, si suddivide in diverse fasi, tra cui una prima di sintesi vera e propria, seguita poi da una serie di operazioni finalizzate alla definizione della tipica struttura esagonale ed alla rimozione del templante.

Grazie alla combinazione di analisi XRD e porosimetrica, effettuate sui campioni calcinati, si è potuto rilevare:

- la presenza della fase esagonale;
- le caratteristiche strutturali, come dimensioni e distribuzione dei pori;
- le eventuali differenze tra i campioni ottenuti per mezzo di vie sintetiche diverse.

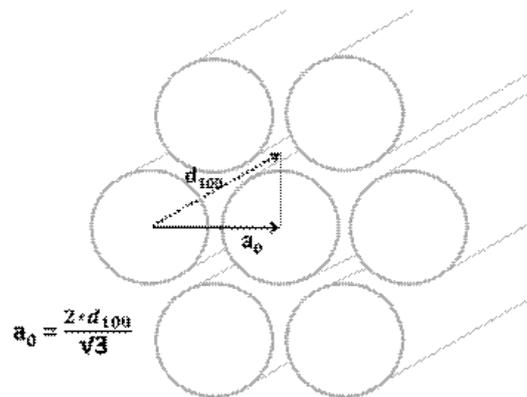
Per quanto riguarda la struttura esagonale, essa è stata rilevata tramite analisi XRD a bassi angoli (tra 1,5 e 15 °2θ), sia nei campioni ottenuti con sintesi da precursori silicati<sup>[5]</sup> che da TEOS<sup>[6]</sup>.

In figura 4.2 è riportato un diffrattogramma relativo ad un campione calcinato di MCM-41 ottenuto da precursori silicati; in esso è possibile osservare i riflessi tipici della fase esagonale.



**Figura 4.2** Difrattogramma di un campione di MCM-41 (S1), con evidenziati i riflessi caratteristici della fase esagonale.

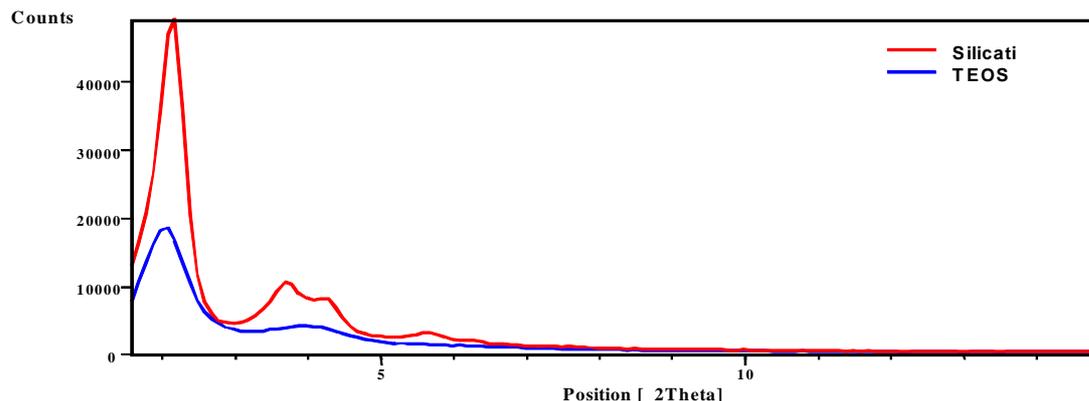
In particolare il riflesso principale  $d(100)$  è utile per valutare qualitativamente le dimensioni dei canali mesoporosi, poiché esso identifica la spaziatura tra i piani paralleli alla sezione dei canali. Tale spaziatura permette di calcolare il parametro di cella  $a_0$ <sup>[7]</sup> che corrisponde alla distanza tra i centri di due pori cilindrici adiacenti, cioè la somma del diametro del poro e dello spessore della parete di silice. La relazione che lega  $d(100)$  ad  $a_0$  è di natura geometrica, come riportato in Figura 4.3.



**Figura 4.3** Rappresentazione delle grandezze  $d(100)$  e  $a_0$ .

Dalle analisi XRD (Figura 4.4), effettuate sul prodotto ottenuto da silicati (S1) e su quello da TEOS (S2), si può facilmente dedurre che i due materiali, entrambi sottoposti a calcinazione statica (CS), possiedono caratteristiche strutturali diverse.

## 4-RISULTATI E DISCUSSIONE

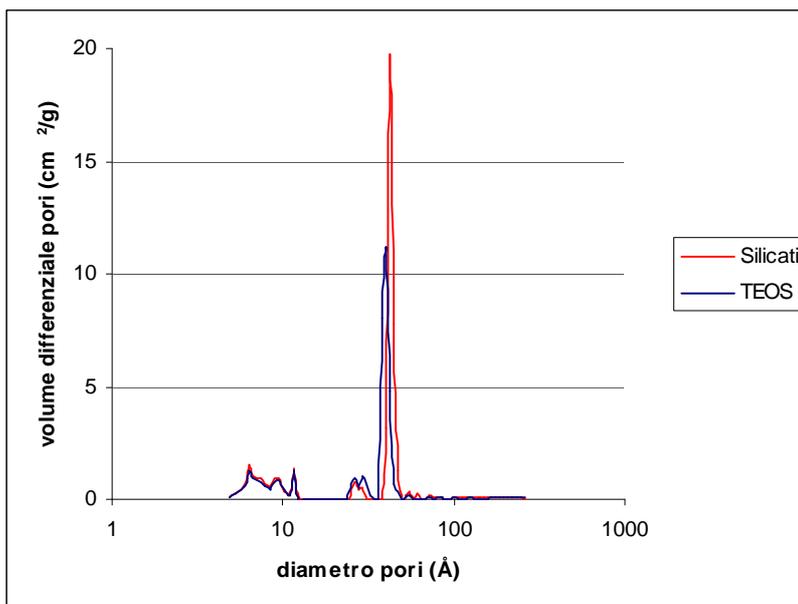


**Figura 4.4** Confronto di XRD di MCM-41 ottenuta da silicati (S1) e da TEOS (S2).

In primo luogo, si osserva la presenza del riflesso principale d(100) per entrambi i campioni, indice del fatto che la fase esagonale si è formata; inoltre è possibile notare come il campione ottenuto da silicati presenti riflessi più intensi e meglio definiti rispetto a quello da TEOS, per il quale è difficile rilevare altri segnali ben interpretabili ad angoli  $^{\circ}2\theta$  maggiori.

Il riflesso principale del campione da TEOS è spostato verso angoli  $^{\circ}2\theta$  minori e ciò potrebbe essere dovuto principalmente a due fattori: ad un diametro dei pori maggiore oppure ad uno spessore della parete silicea più grande. Solamente grazie dall'analisi di porosimetria è possibile dedurre di quale fattore si tratta.

Per definire completamente le caratteristiche strutturali del materiale è necessario effettuare un'analisi porosimetrica, sempre sul campione calcinato, in modo da ricavare le dimensioni e la distribuzione dei pori, oltre all'area superficiale. Inoltre è possibile valutare la frazione di area relativa ai mesopori e la differenza tra il diametro medio (calcolato sulla base della totalità dei pori, senza discriminare tra micro-, meso- e macropori) e il diametro calcolato solamente sulla base dei mesopori, tramite il modello matematico DFT. In Figura 4.5 si riporta la distribuzione delle dimensioni dei mesopori ottenuta con il modello matematico DFT, per i due campioni di MCM-41 considerati.



**Figura 4.5** Distribuzione delle dimensioni dei mesopori, ottenuta tramite il modello matematico DFT e relativa a MCM-41 da silicati (S1) e da TEOS (S2).

Dalla rielaborazione dei risultati ottenuti con l'analisi porosimetrica, si ottengono i valori riportati nella Tabella 4.2, dove la sigla CS significa che i campioni sono stati calcinati in modo statico, cioè senza flusso di aria.

Campione	Area Superficiale (m <sup>2</sup> /g)	Area dei mesopori (m <sup>2</sup> /g)	Diametro medio (Å)	Diametro DFT (Å)
S1CS	1109	639	44	42
S2CS	1018	634	44	40

**Tabella 4.2** Dati dell'analisi porosimetrica dei campioni di MCM-41 ottenuti da silicati (S1) e da TEOS (S2).

Se si considerano i valori di area superficiale e di area dei mesopori, si nota che per entrambi i campioni c'è una preponderanza dei mesopori nella struttura; infatti l'estensione dell'area superficiale specifica dei mesopori rappresenta più del 50% dell'area totale.

#### 4-RISULTATI E DISCUSSIONE

Da questi dati è possibile calcolare anche lo spessore della parete silicea (Tabella 4.3), mediante una sottrazione tra il parametro di cella (da analisi XRD) e il diametro dei pori (da porosimetria). I risultati ottenuti sui due campioni di MCM-41, preparati utilizzando un diverso precursore, sono in Tabella 4.3.

Campione	d (100) (Å)	a <sub>0</sub> (Å)	Diametro DFT (Å)	Spessore di parete (Å)
S1CS	41	47	42	5
S2CS	43	50	40	10

**Tabella 4.3** Parametri strutturali dei campioni di MCM-41 da silicati (S1) e da TEOS (S2).

Questi risultati evidenziano l'effetto della metodologia di sintesi sulle proprietà strutturali e si può concludere che:

- La sintesi da sodio silicato porta alla formazione di un materiale per la maggior parte mesoporoso, con una fase esagonale ben definita, ma che possiede pareti di silice abbastanza sottili, con conseguenze negative sulle proprietà meccaniche del materiale stesso.
- La sintesi alternativa, da TEOS, genera un prodotto mesoporoso meno definito strutturalmente, ma con pareti di silice più spesse, perciò con maggior resistenza meccanica<sup>[6]</sup>.

La sostanziale differenza nello spessore della parete silicea per i due campioni sembra essere dovuta alla metodologia di sintesi applicata; nel caso della sintesi messa a punto da Cassiers e collaboratori, il notevole aumento dello spessore è probabilmente dovuto ad una mancanza di regolarità nell'impaccamento delle micelle cilindriche, durante la condensazione del TEOS.

Si può quindi concludere che la sintesi da silicati porta ad un prodotto migliore, dal punto di vista della regolarità della struttura, anche se non possiede proprietà meccaniche ottimali.

### 4.3 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI PdCu INSERITI IN MCM-41

Poiché la letteratura riporta esempi di MCM-41 utilizzati quali supporti di catalizzatori monometallici Pd<sup>[8]</sup> o Cu<sup>[9]</sup>, per prima cosa sono stati preparati i campioni Pd-MCM-41 e Cu-MCM-41 con la metodologia da silicati.

In seguito sono stati sintetizzati i catalizzatori con fase attiva bimetallica PdCu a diverse composizioni in rapporto molare Pd/Cu =1 inserita in supporti di MCM-41 ottenuti da silicati, con lo scopo di indagare sugli effetti della composizione della fase attiva, e da TEOS, per verificare possibili differenze dovute alla metodologia di sintesi.

#### 4.3.1 Sistemi monometallici di Pd e Cu su MCM-41

Per permettere un più semplice studio della fase attiva, la composizione scelta per questi campioni è la massima utilizzata per Pd e Cu sui sistemi bimetallici (Pd=2,5% p, Cu=1,5% p). I sistemi sono stati preparati con la metodologia S1 riportata nel capitolo precedente.

##### Analisi porosimetrica

Nella tabella 4.4 sono riportati i dati di porosimetria relativi a questi due campioni calcinati (CS).

Campione	Area Superficiale (m <sup>2</sup> /g)	Area dei mesopori (m <sup>2</sup> /g)	Diametro medio (Å)	Diametro DFT (Å)	Spessore di parete (Å)
1.5CuS1	999	598	49	41	5
2.5PdS1	1052	612	47	41	7
S1	1109	639	44	42	5

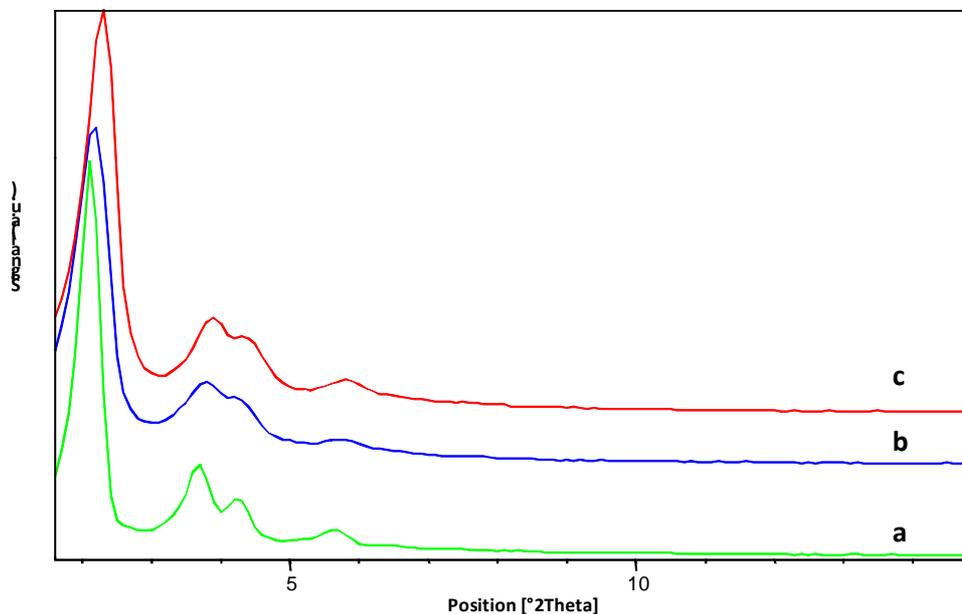
**Tabella 4.4** Dati dell'analisi porosimetrica dei campioni monometallici Cu-MCM-41 e Pd-MCM-41.

Dai dati riportati in tabella, si nota che l'aggiunta dei metalli non provoca particolari cambiamenti per quanto riguarda le caratteristiche del materiale mesoporoso ottenuto. In generale, si osserva una leggera diminuzione dell'area superficiale in confronto all'MCM-41 esente da metalli; i valori relativi al diametro dei pori ed allo spessore di parete sono simili.

## 4-RISULTATI E DISCUSSIONE

### Analisi XRD

Nella Figura 4.6 si riportano gli XRD a bassi angoli  $2\theta$  dei catalizzatori calcinati considerati.



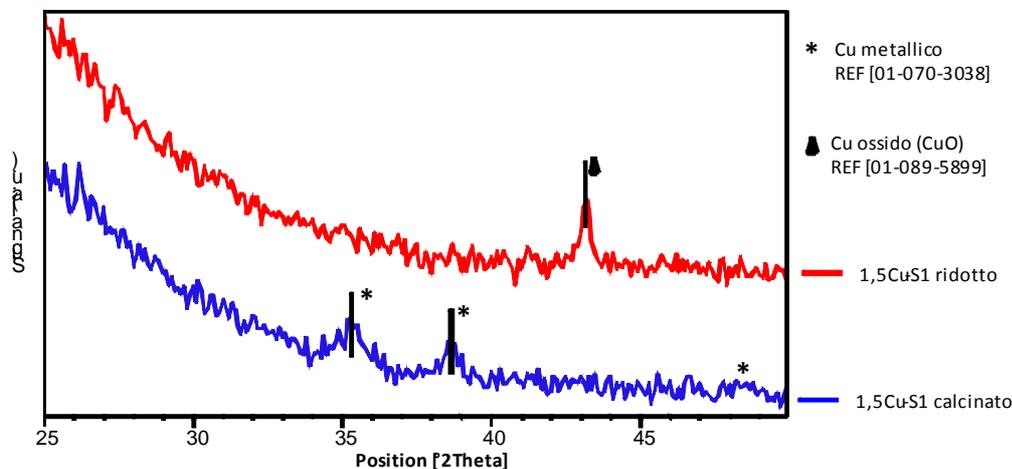
**Figura 4.6** Confronto tra i diffrattogrammi dei campioni: MCM-41 S1 (a), 1.5Cu-S1 (b) e 2.5Pd-S1 (c).

Da tale confronto si può osservare che, variando il metallo che costituisce la fase attiva, si hanno delle differenze nella struttura mesoporosa; in particolare, per il catalizzatore contenente solo rame, i riflessi tipici risultano meno definiti, quindi la struttura esagonale è meno regolare, pur essendo una MCM-41 ottenuta da silicati.

Questo effetto sulla struttura viene riportato anche in letteratura<sup>[10]</sup> ed è dovuto probabilmente al Cu stesso che, essendo più piccolo del Pd, si inserisce meglio nel reticolo esagonale, modificandolo. Nonostante ciò, la struttura esagonale è presente in entrambi i catalizzatori.

La tecnica di diffrazione a raggi X è stata utilizzata per poter comprendere diverse caratteristiche del campione; con l'analisi a bassi angoli ( $1,6-15^{\circ} 2\theta$ ) è stato possibile rilevare la presenza di fase MCM-41 nel supporto; mentre per valutare l'omogeneità della distribuzione della fase attiva e lo stato di riduzione dei metalli presenti si è effettuata l'analisi nel range di angoli da  $25$  a  $50^{\circ} 2\theta$ . In questa regione, infatti, cadono i riflessi caratteristici di varie specie a basi di Pd e Cu.

Confrontando i diffrattogrammi ad alti angoli del campione Cu-MCM-41 calcinato e ridotto, Figura 4.7, si nota come la calcinazione porti alla formazione e segregazione dell'ossido di Cu (CuO) che viene poi ridotto.

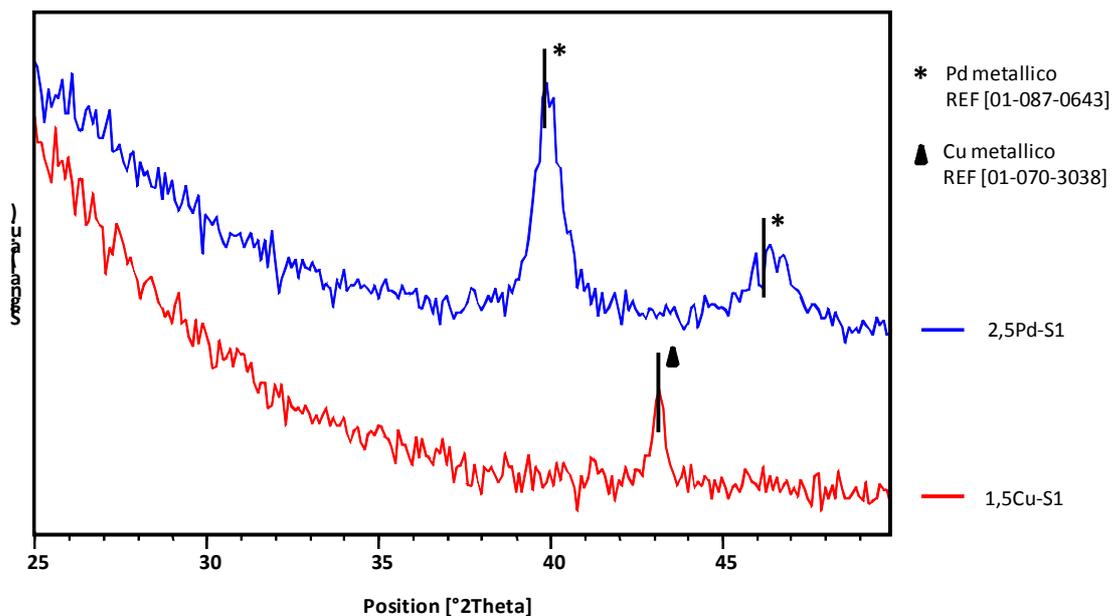


**Figura 4.7** Confronto dei diffrattogrammi dei campioni Cu-MCM-41 calcinato e ridotto.

Facendo una stima del diametro dei cristalliti di ossido di rame presente nel campione calcinato, esso risulta pari a 6 nm (60 Å); mentre, quello relativo ai cristallini di rame metallico, presente nel campione ridotto, è di 9 nm. Quindi il trattamento di riduzione porta ad un leggero aumento del diametro delle particelle metalliche; un comportamento simile è stato osservato anche per il palladio. Infatti anch'esso durante il trattamento di calcinazione forma agglomerati di ossido (PdO) che poi è ridotto.

In Figura 4.8 vengono confrontati i diffrattogrammi ad alti angoli dei catalizzatori monometallici ridotti.

## 4-RISULTATI E DISCUSSIONE

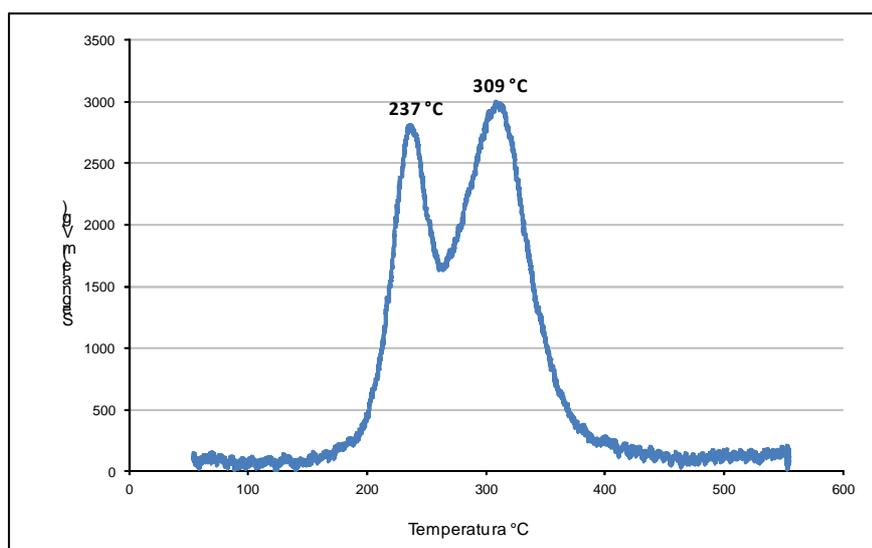


**Figura 4.8** Confronto dei diffrattogrammi dei campioni 1,5Cu-S1 (a) e 2,5Pd-S1 (b) dopo calcinazione e riduzione.

Nel caso della campione con solo palladio, si osservano i riflessi tipici della fase metallica di Pd che non risulta ben dispersa nel supporto mesoporoso, ma sembra essere presente in forma di agglomerati con un diametro stimato di 9 nm.

### Analisi TPR

Per quanto riguarda l'analisi TPR dei campioni monometallici calcinati, in Figura 4.9, è riportato il profilo di riduzione di Cu su MCM-41 (campione 1,5Cu-S1 calcinato).

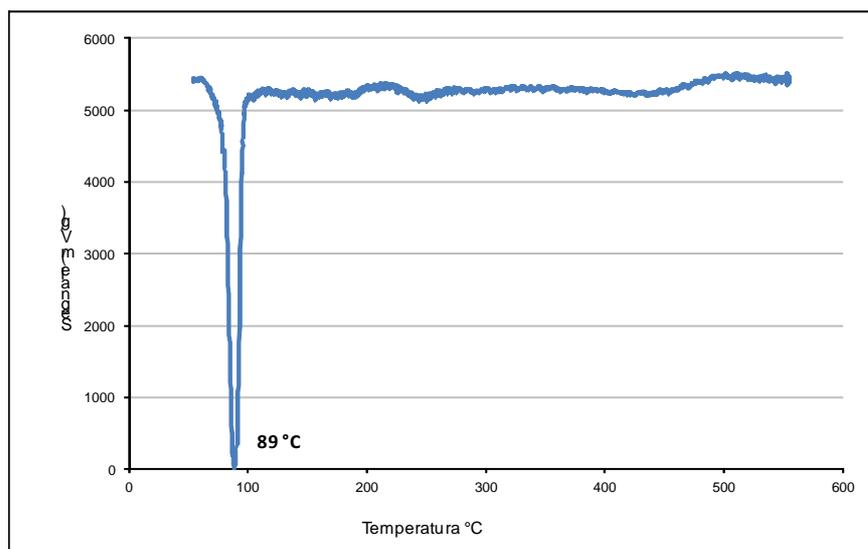


**Figura 4.9** Profilo termico di riduzione del campione 1,5Cu-MCM-41 calcinato.

Si può osservare la presenza di due picchi attribuibili alla riduzione del CuO in più stadi (da Cu<sup>II</sup> a Cu<sup>I</sup> e da Cu<sup>I</sup> a Cu<sup>0</sup>) oppure alla riduzione del rame sulla superficie (a 237 °C) e del rame “bulk” (a 309 °C).

In letteratura, infatti, è riportato che il Cu si riduce tra i 250 e i 300 °C<sup>[11]</sup>, generando solitamente due picchi di riduzione; nel caso in cui ve ne sia solo uno, significa che le particelle metalliche sono ben disperse sul supporto<sup>[12]</sup>.

Il profilo di riduzione del campione calcinato di Pd su MCM-41 è riportato in Figura 4.10.



**Figura 4.10** Profilo termico di riduzione del campione 2,5Pd-MCM-41 calcinato.

In questo TPR non vi sono picchi di riduzione, ma solamente un picco negativo a 89 °C, dovuto alla decomposizione dell'idruro di palladio; il profilo di riduzione ottenuto rispecchia quelli riportati in letteratura<sup>[13]</sup> e testimonia che il Pd si riduce già a 60 °C (temperatura di inizio analisi) appena viene a contatto con l'idrogeno.

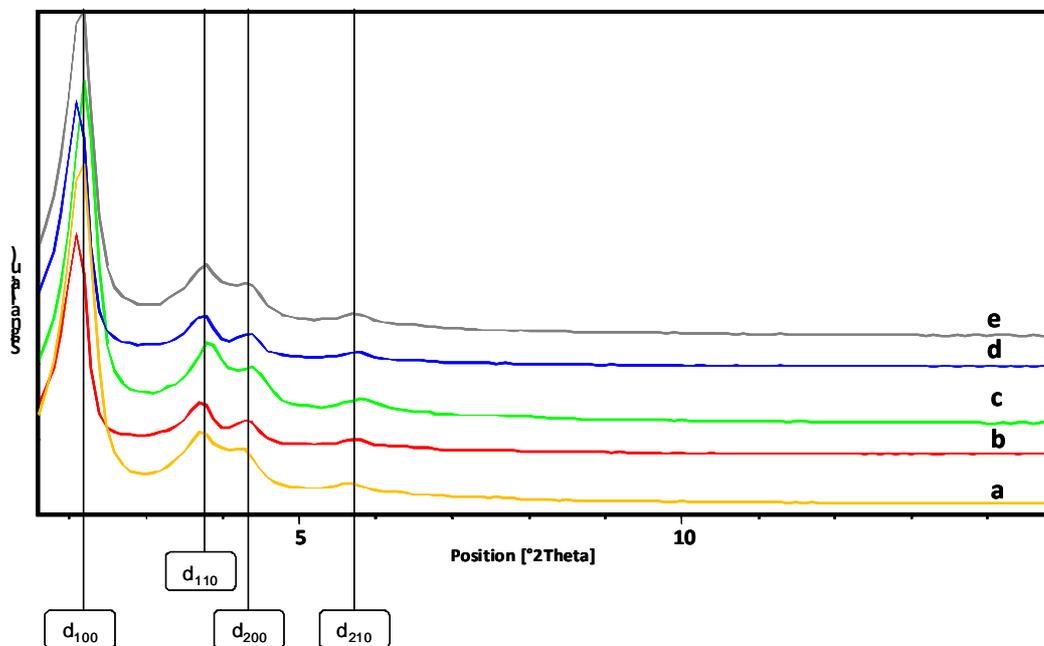
#### **4.3.2 Sistemi bimetallici PdCu su MCM-41 da silicati: effetto della quantità di fase attiva**

Per meglio comprendere come la presenza della fase attiva influenzi la sintesi della silice mesoporosa, sono stati preparati diversi campioni bimetallici Pd/Cu (con rapporto molare Pd/Cu =1) a contenuto di fase attiva variabile (metallo totale da 1,6 a 4 % p).

## 4-RISULTATI E DISCUSSIONE

### Analisi XRD

In Figura 4.11 sono riportati i diffrattogrammi ottenuti a bassi angoli e relativi ai catalizzatori ottenuti dopo calcinazione, il cui supporto è stato sintetizzato a partire da silicati (S1) e alla MCM-41 senza metalli.

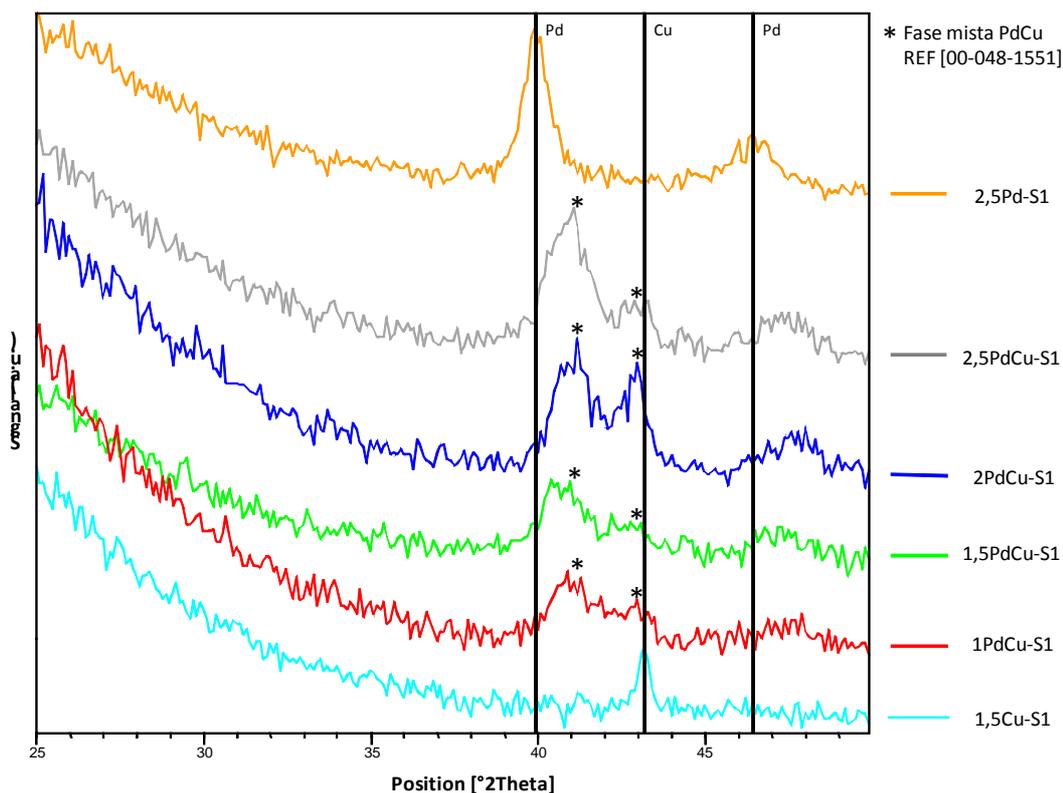


**Figura 4.11** Diffrattogrammi dei campioni a differente contenuto di metalli, preparati con sintesi da silicati: a) MCM-41-S1 senza metalli, b) 1PdCu-S1, c) 1,5PdCu-S1, d) 2PdCu-S1, e) 2,5PdCu-S1.

Da questi dati, si può notare come i riflessi tipici di MCM-41 siano presenti in tutti i campioni; perciò l'inserimento di metalli durante la sintesi del supporto non impedisce la formazione della fase esagonale che risulta essere ben definita.

Inoltre all'aumentare del contenuto metallico, non si osservano particolari modifiche nella struttura del supporto poiché gli stessi riflessi appartenenti a campioni diversi cadono nella medesima zona di angoli  $2\theta$ .

Nella Figura 4.12 si possono osservare i diffrattogrammi, ottenuti ad angoli  $2\theta$  maggiori, degli stessi catalizzatori dopo riduzione; in questo modo è possibile conoscere le caratteristiche del catalizzatore così come verrà utilizzato in impianto, tra cui la distribuzione della fase attiva e il reale stato dei metalli. Come riferimento sono riportati anche i diffrattogrammi relativi ai campioni monometallici di Pd e Cu.



**Figura 4.12** Diffratogrammi dei campioni a differente contenuto metallico preparati con sintesi da silicati (S1) calcinati e ridotti.

Da questi confronti si può notare, per tutti i campioni bimetallici, la presenza di riflessi dovuti ad agglomerati di fasi miste di Pd e Cu in forma metallica; infatti, è ben visibile lo spostamento, per i campioni bimetallici, del riflesso principale del Pd verso quello del Cu, relativi ai sistemi monometallici. Inoltre all'aumentare del carico metallico i riflessi divengono più intensi.

Non è da escludere la presenza di Cu segregato poiché il riflesso ad esso corrispondente cade a valori di angoli  $2\theta$  molto simili a quelli in cui cade uno dei riflessi della fase mista.

Quindi la preparazione dei catalizzatori Pd/Cu supportati su MCM-41 da silicati porta alla formazione di materiali contenenti i metalli in fase miste Pd/Cu metalliche; non è da escludere però la presenza di Cu metallico segregato.

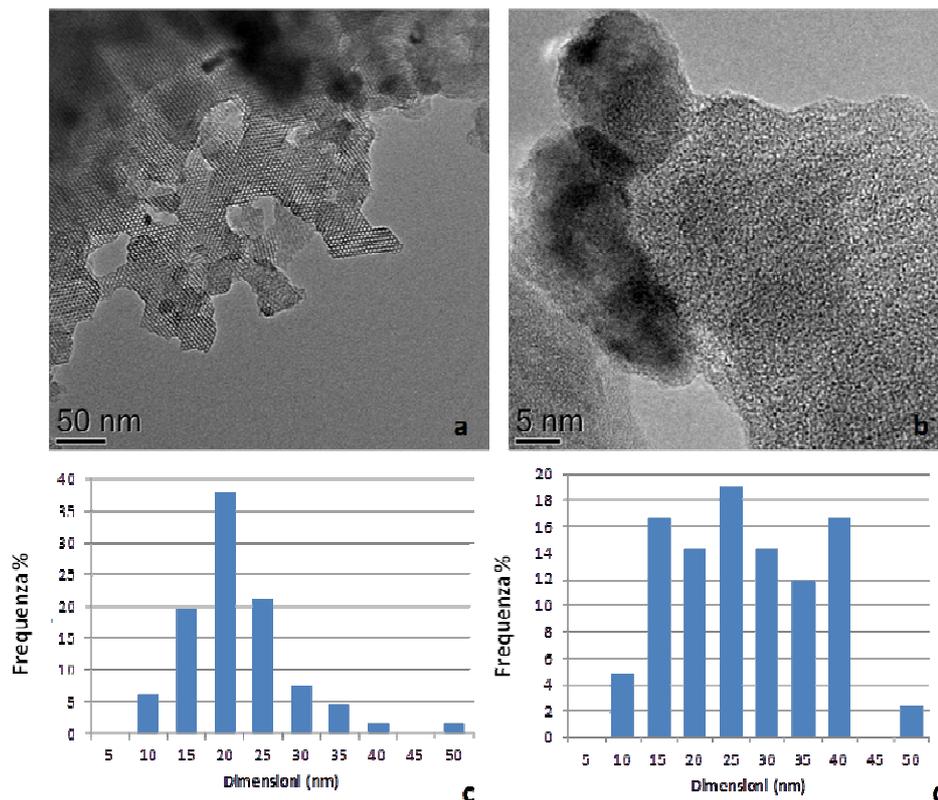
I cristalliti della fase mista Pd/Cu tendono a segregare formando grani di dimensione significativa con un diametro stimato tra 3 e 8 nm.

## 4-RISULTATI E DISCUSSIONE

### Analisi TEM

L'analisi TEM ad alta risoluzione è utile per osservare dimensioni e composizione delle particelle dei metalli, come esse sono distribuite sul supporto mesoporoso.

In Figura 4.13 sono riportate le immagini e le distribuzioni dimensionali relative a campioni calcinati con composizione diversa della fase attiva.



**Figura 4.13** Analisi TEM di campioni a differente contenuto metallico preparati con sintesi da silicati (S1) calcinati. Immagini (a,b) e distribuzioni dimensionali relative a: 1PdCu-S1 (c) e 2PdCu-S1 (d).

Dalle immagini (a, b) è possibile notare la struttura mesoporosa tipica dell'MCM-41, già evidenziata dall'analisi XRD e la distribuzione delle particelle metalliche sul supporto stesso. Perciò si ottiene un'ulteriore conferma del fatto che l'inserimento dei metalli non impedisce la formazione della fase esagonale desiderata.

Per quanto riguarda la fase attiva, si deduce che essa è costituita da particelle metalliche aventi dimensioni molto variabili, anche in forma di agglomerati, e che possiede una distribuzione sul supporto mesoporoso abbastanza omogenea.

Inoltre al variare della composizione metallica non si hanno particolari differenze nelle dimensioni delle particelle PdCu; infatti per entrambi i campioni si evidenzia la

presenza di particelle PdCu con una dimensione media tra 10 e 30 nm, ma anche di agglomerati di dimensioni maggiori, circa 50-60 nm.

#### Analisi porosimetrica

Dall'analisi porosimetrica sui campioni con fase attiva PdCu supportata su MCM-41 da silicati, si ottengono i dati riportati nella Tabella 4.5.

Campione	Area Superficiale (m <sup>2</sup> /g)	Area dei mesopori (m <sup>2</sup> /g)	Diametro medio (Å)	Diametro DFT (Å)
1PdCu-S1	1041	593	53	40
1.5PdCu-S1	1097	656	49	40
2PdCu-S1	952	572	70	39
2.5PdCu-S1	1046	618	50	41
S1CS	1109	639	44	42

**Tabella 4.5** Dati dell'analisi porosimetrica dei campioni a diversa composizione di Pd/Cu su MCM-41 ottenuti da silicati e di MCM-41 senza metalli.

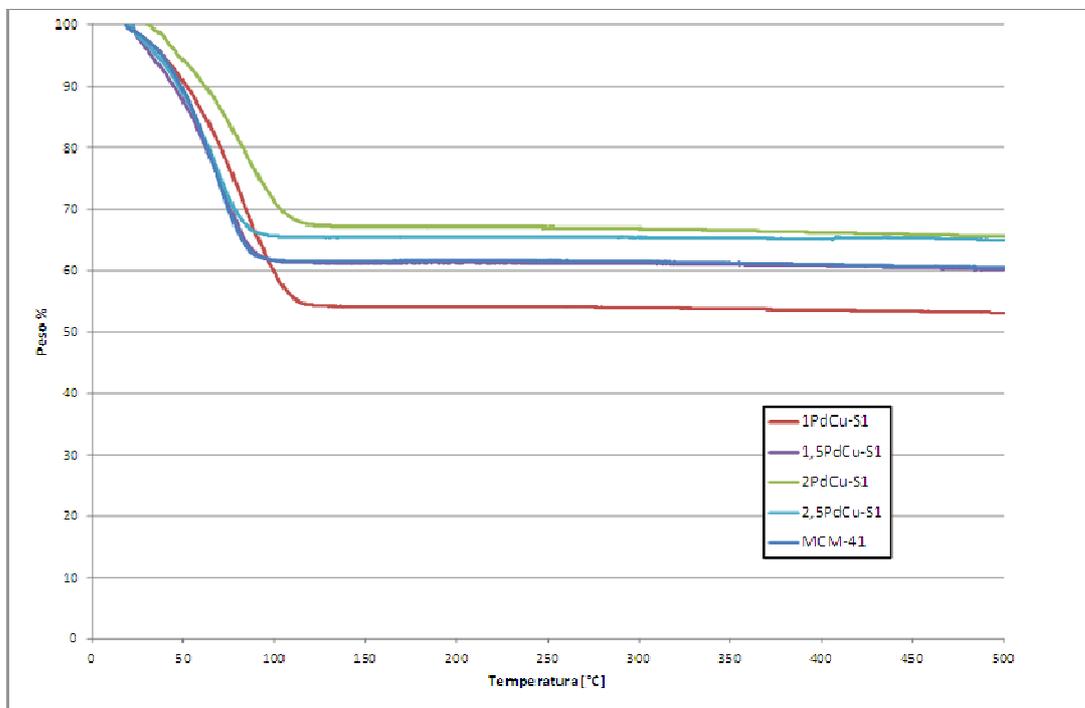
Dai dati ottenuti si può dedurre che l'inserimento dei metalli nella struttura mesoporosa non porta a particolari differenze rispetto alla MCM-41 esente da metalli, come già dimostrato anche tramite l'analisi XRD e TEM. Infatti si nota solamente una lieve diminuzione dell'area superficiale, dovuta al fatto che i metalli inserendosi nella struttura occupano dei siti che altrimenti sarebbero liberi; mentre per quanto riguarda la distribuzione della porosità, i valori risultano piuttosto simili al variare della composizione della fase attiva e rispetto al solo supporto, così come quelli del diametro dei pori.

#### Analisi TGA per studio di idrofilicità

Le analisi termogravimetriche sono state effettuate sia sui catalizzatori calcinati tal quali che sugli stessi lasciati per 24 ore in ambiente saturo d'acqua, con lo scopo di caratterizzarli in termini di idrofilicità; lo stesso tipo di analisi è stata effettuata anche sulla MCM-41 senza metalli, per avere un termine di confronto.

## 4-RISULTATI E DISCUSSIONE

L'evento studiato può essere osservato nella Figura 4.14 e consiste nella perdita d'acqua da parte della serie di catalizzatori con supporto ottenuto da silicati, anche esente da metalli, dopo essere stati in ambiente saturo di acqua a 60 °C.



**Figura 4.14** Termogrammi relativi alla perdita di acqua da parte dei catalizzatori da silicati a diverso contenuto metallico presaturate.

In tutti i termogrammi riportati si osserva solamente la perdita d'acqua (a circa 100 °C), ma non ulteriori eventi a temperature maggiori; ciò dimostra come la calcinazione statica sia un metodo efficiente per la rimozione del template, il quale inizia a degradarsi oltre i 150°C<sup>[14]</sup>.

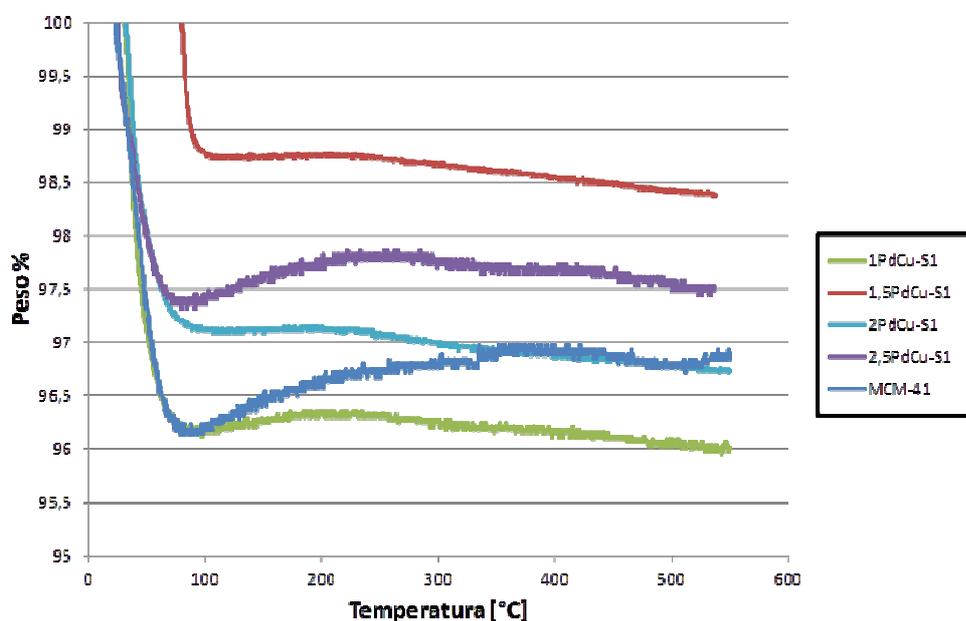
A prima vista, si potrebbe dedurre che il campione con la maggior perdita di peso, quindi il più idrofilo, sia quello contenente la minor quantità di metalli; in realtà per poter confrontare i vari andamenti è necessario normalizzare la perdita di peso alla massa del campione analizzato ed alla sua area superficiale, come nella Tabella 4.6.

Campione	Massa campione (mg)	Perdita di peso (mg)	Perdita di peso %	Area Superficiale (m <sup>2</sup> /g)	Perdita di peso normalizzata (mg/m <sup>2</sup> )
1PdCu-S1	14.15	6.665	47.11	1041	0.4525
1,5PdCu-S1	7.875	3.161	40.14	1097	0.3659
2PdCu-S1	16.50	5.721	34.66	952	0.3641
2,5PdCu-S1	6.961	2.464	35.39	1046	0.3383
MCM-41	6.301	2.510	39.83	1109	0.3592

**Tabella 4.6** Calcolo dell'idrofilità di campioni a differente contenuto metallico.

Ora, tramite la perdita di peso normalizzata, è possibile stabilire quale dei campioni è più idrofilo; esso risulta, come già accennato, quello con il minor contenuto di metalli, mentre gli altri differiscono di poco.

In Figura 4.15 si riportano i termogrammi relativi agli stessi campioni, ma tal quali, senza presaturazione a 60°C.



**Figura 4.15** Termogrammi relativi ai catalizzatori da silicati a diverso contenuto metallico.

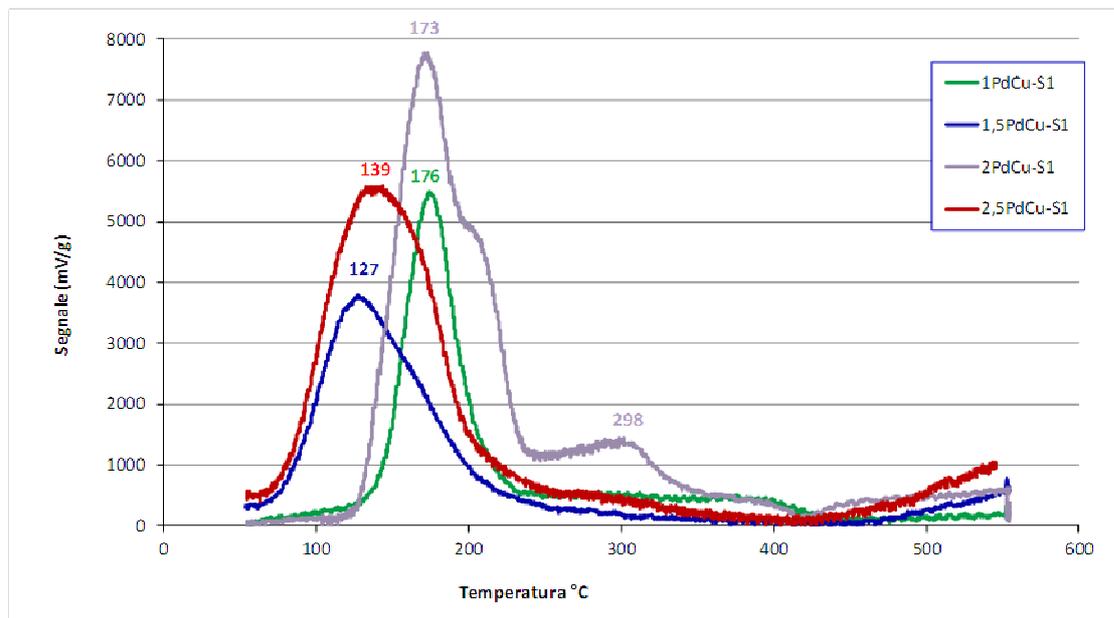
Dalla piccola perdita di acqua (1-4%) che si osserva a circa 100 °C, da questi termogrammi si deduce che i campioni hanno assorbito poca acqua dall'ambiente esterno.

## 4-RISULTATI E DISCUSSIONE

### Analisi TPR

Mediante una riduzione in temperatura programmata sui catalizzatori calcinati, si è tentato di ottenere un'indicazione sull'interazione tra i metalli, sul loro stato di ossidazione ed indirettamente sull'omogeneità nella distribuzione della fase attiva. L'interazione più o meno forte tra metalli diversi influenza l'interazione degli stessi con l'idrogeno e di conseguenza varia la temperatura a cui avviene la riduzione; perciò l'eventuale interazione sinergica tra i metalli può generare effetti più o meno rilevanti sul profilo di riduzione.

Dai profili termici di riduzione dei vari catalizzatori, diviene evidente come tali profili cambino al variare del contenuto metallico (Figura 4.16).



**Figura 4.16** Termogrammi dei catalizzatori per i catalizzatori calcinati a base di Pd-Cu in diverso contenuto, ottenuti da silicati.

Come prima cosa, si osserva l'effetto sulla temperatura di riduzione del rame dovuto alla sua interazione con il palladio; infatti il rame si dovrebbe ridurre a circa 300 °C<sup>[11]</sup>, come già visto per il campione Cu-MCM-41, mentre in presenza del palladio lo stesso evento avviene a temperature minori. Infatti, durante la riduzione, il Pd riveste il ruolo di attivare l'idrogeno nei confronti del rame, il quale si riduce a temperature minori.

Inoltre, si nota che il campione di MCM-41 al 2 % di Pd e 1,2 % di Cu presenta un profilo molto diverso dagli altri; esso, infatti, possiede due picchi di riduzione (il

primo a 173 °C ed il secondo a 298 °C): il primo è attribuibile alla riduzione del Cu che interagisce con il Pd, mentre il secondo è dovuto al Cu segregato, cioè che non è in fase mista con il Pd. Da ciò si deduce che questo campione possiede la fase attiva distribuita meno uniformemente sul supporto rispetto a tutti gli altri, come riportato anche dalla letteratura<sup>[12]</sup>.

In generale non vi è un reale andamento nell'intensità del segnale con l'incremento del contenuto metallico, ma sembra che i catalizzatori che possiedono lo stesso comportamento siano gli stessi che sono stati sintetizzati nello stesso periodo temporale, perciò con gli stessi tipi di reagenti e nelle stesse condizioni ambientali. In particolare, i catalizzatori all'1 e 2 % di Pd e rispettivamente 0,6 e 1,2 % di Cu, sono stati sintetizzati in un periodo antecedente agli altri due.

Dalle molteplici analisi effettuate sui catalizzatori, si può concludere che:

- la fase esagonale, tipica di MCM-41, costituisce il supporto di tutti i catalizzatori sintetizzati e risulta ben definita;
- la fase attiva si presenta, già dopo la calcinazione, come costituita da particelle di Pd-Cu aventi dimensioni piuttosto grandi ed, a volte, in forma di agglomerati. Tale caratteristica viene riscontrata anche sui campioni ridotti;
- L'inserimento dei metalli nel supporto non comporta particolari differenze rispetto alla sola MCM-41 in termini di caratteristiche strutturali e di idrofilicità;
- L'interazione tra i due metalli, fondamentale per ottenere selettività elevata nel prodotto desiderato, varia con il loro contenuto, ma è sempre presente.

Infine, questi catalizzatori possiedono alcune caratteristiche negative; in particolare una distribuzione non molto omogenea della fase arriva sul supporto e la presenza di agglomerati metallici.

#### **4.3.3 Sistemi bimetallici PdCu su MCM-41 da TEOS: effetto della metodologia di sintesi**

Con lo scopo di comprendere come la metodologia di sintesi possa influenzare la tipologia di catalizzatore che si ottiene e la sua prestazione in impianto, sono stati sintetizzati i catalizzatori bimetallici Pd-Cu a partire da TEOS riproducendo lo stesso

## 4-RISULTATI E DISCUSSIONE

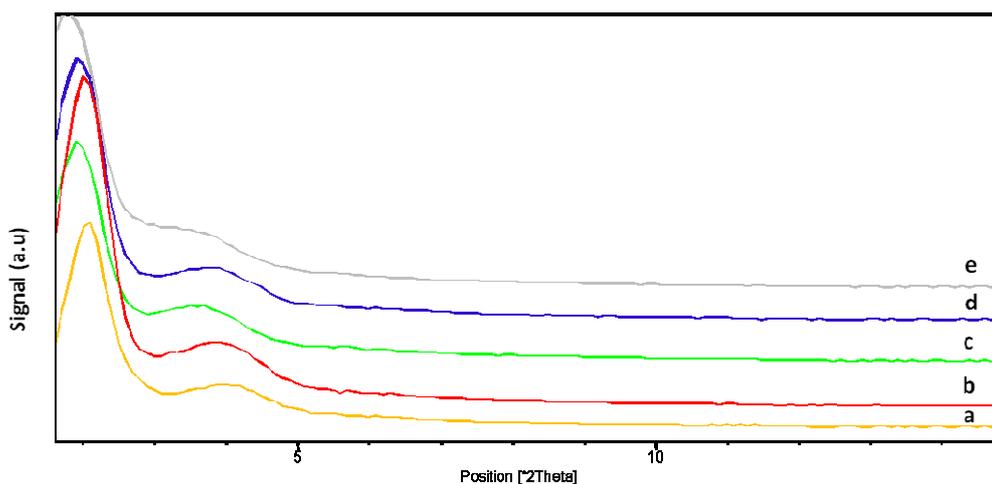
contenuto metallico di quelli ottenuti da silicati (metallo totale da 1,6 a 4 % wt, con rapporto molare Pd/Cu=1).

Di seguito verranno riportate le varie caratterizzazioni relative a tali campioni, in modo da confrontarle con quelle dei catalizzatori da silicati e dedurne le eventuali differenze.

### Analisi XRD

Anche per questi campioni, l'analisi di diffrazione a raggi X è stata effettuata in due diversi intervalli di angoli  $2\theta$ , a bassi angoli per rilevare la presenza della fase MCM-41 nei campioni calcinati e ad angoli più elevati per comprendere quali fasi metalliche costituiscono la fase attiva dei campioni ridotti.

In Figura 4.17 viene riportato il confronto di diffrattogrammi a bassi angoli relativi a tali catalizzatori da TEOS calcinati e a diverso contenuto metallico.

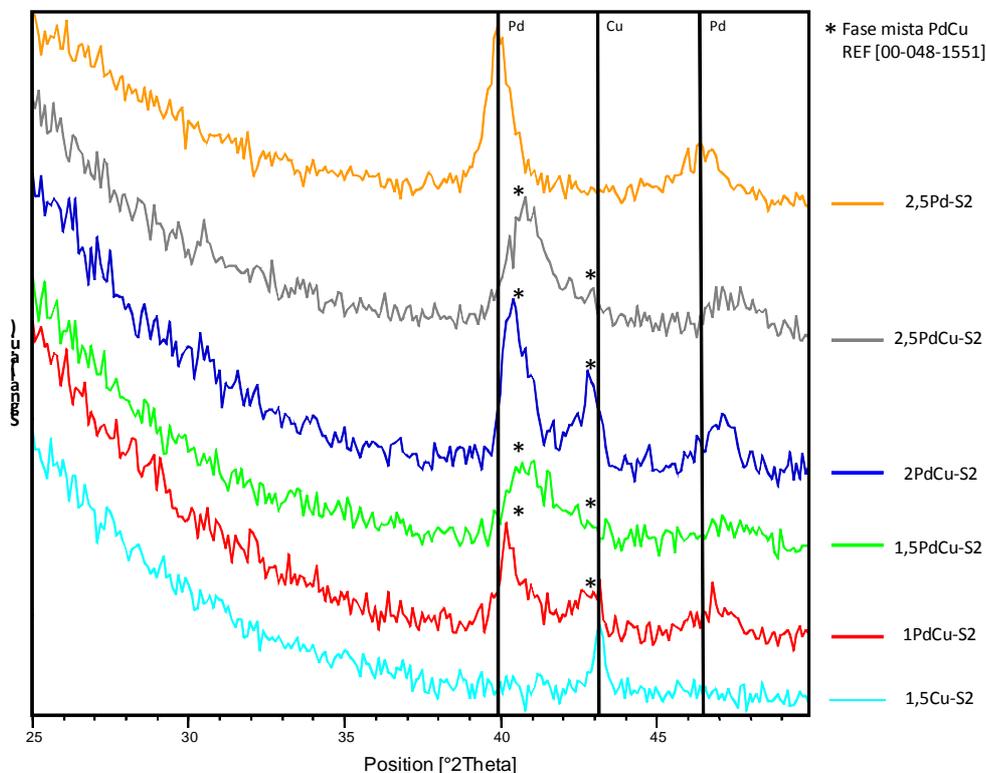


**Figura 4.17** Confronto di diffrattogrammi di catalizzatori calcinati a diverso contenuto metallico da TEOS: a) MCM-41-S2 senza metalli, b) 1PdCu-S1, c) 1,5PdCu-S1, d) 2PdCu-S1, e) 2,5PdCu-S1.

I catalizzatori da TEOS non presentano riflessi ben definiti, perciò possiedono una struttura esagonale meno regolare; ciò non è dovuto all'inserimento dei metalli, ma come già evidenziato nel paragrafo precedente relativo alla sintesi di MCM-41 pura, è la tipologia di sintesi che porta alla formazione di un materiale con queste caratteristiche.

Nonostante ciò, anche in questo caso, l'inserimento dei metalli non porta a variazioni evidenti nella struttura, neanche con un incremento del loro contenuto.

La Figura 4.18 presenta il confronto di diffrattogrammi relativi agli stessi catalizzatori, ma ridotti, ottenuti ad angoli  $2\theta$  maggiori; questi sono proposti insieme ai sistemi monometallici di Pd e Cu.



**Figura 4.18** Confronto di diffrattogrammi di catalizzatori ridotti a diverso contenuto metallico da TEOS.

Da questo confronto si può notare, per tutti i campioni, la presenza di riflessi dovuti ad agglomerati di fasi miste di Pd e Cu in forma metallica, ma non è da escludere la presenza della fase metallica di Cu segregato, come nel caso dei catalizzatori da silicati. Infatti è ben visibile lo spostamento, nei campioni bimetallici, del riflesso principale del Pd verso quello di Cu, relativi ai rispettivi campioni monometallici.

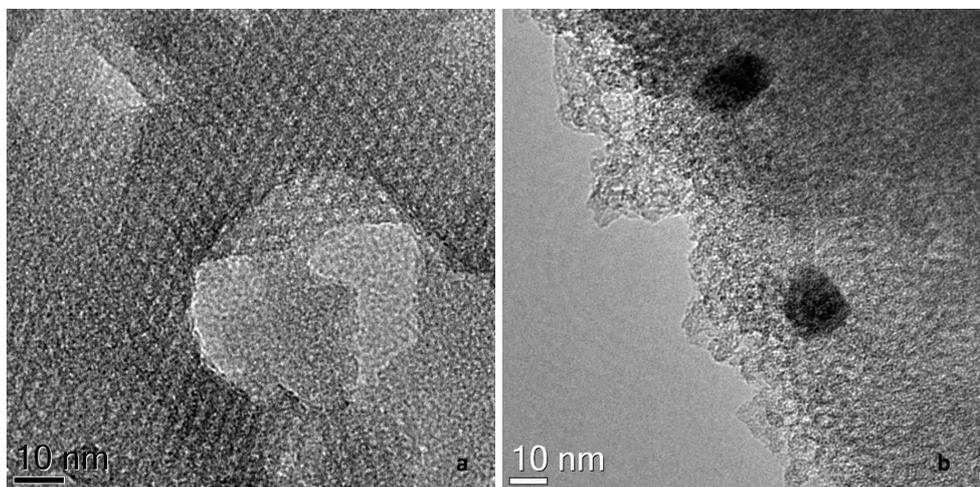
Quindi la sintesi di catalizzatori Pd/Cu supportati su MCM-41 da TEOS porta alla formazione di materiali contenenti i metalli in fase mista Pd/Cu metallica.

Infine anche in questo caso, i cristalliti della fase attiva tendono a segregare formando grani di dimensione significativa con un diametro stimato tra 4 e 9 nm.

## 4-RISULTATI E DISCUSSIONE

### Analisi TEM

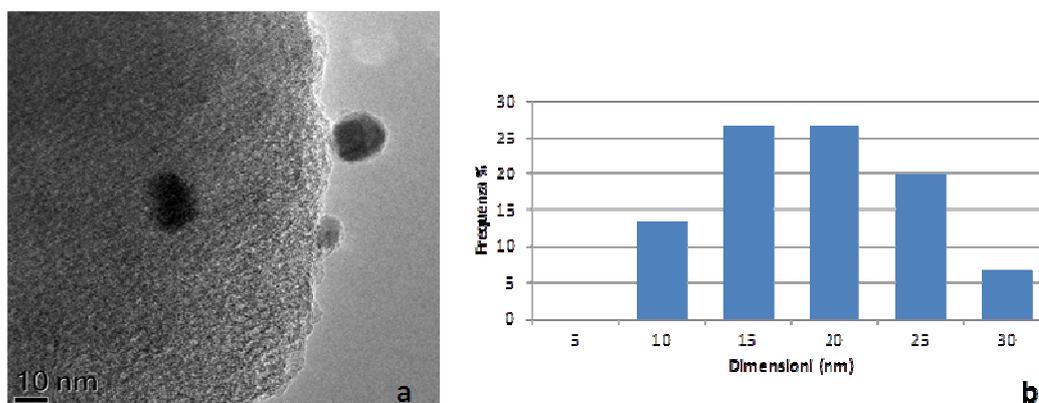
L'analisi TEM è stata utile per confermare i dati ottenuti con XRD, in particolare riguardo alla struttura mesoporosa meno definita; infatti se si confrontano le immagini relative al campione da TEOS e da silicati, Figura 4.19, viene confermato questa caratteristica.



**Figura 4.19** Immagini TEM che mostrano l'effetto sulla struttura mesoporosa della metodologia di sintesi per i catalizzatori da silicati (a) e da TEOS (b).

Da queste immagini risulta evidente che la fase mesoporosa con struttura esagonale è meglio definita per i catalizzatori da silicati mentre per quelli da TEOS è difficile osservare tale struttura.

Per quanto riguarda la fase attiva (Figura 4.20), l'analisi TEM mostra esiti simili a quelli ottenuti per i catalizzatori da silicati; infatti le particelle metalliche possiedono dimensioni medie tra 10 e 30 nm e sono presenti anche in forma di agglomerati di 50-70 nm, al variare del contenuto metallico.



**Figura 4.20** Analisi TEM di campioni preparati con sintesi da TEOS (S2) calcinati. Immagine (a) e distribuzione dimensionale (b) relativa a 1PdCu-S2.

Analisi porimetrica

Dall'analisi porosimetrica sui campioni con fase attiva Pd/Cu supportata su MCM-41 da TEOS, si ottengono i dati riportati nella Tabella 4.7.

Campione	Area Superficiale (m <sup>2</sup> /g)	Area dei mesopori (m <sup>2</sup> /g)	Diametro medio (Å)	Diametro DFT (Å)
1PdCu-S2	926	537	46	41
1.5PdCu-S2	970	554	56	43
2PdCu-S2	930	534	49	41
2.5PdCu-S2	753	423	53	44
S2CS	1018	634	44	40

**Tabella 4.7** Analisi porosimetrica dei campioni a diversa composizione di Pd/Cu su MCM-41 ottenuti da TEOS e di MCM-41 senza metalli.

Dai dati ottenuti si può dedurre che l'inserimento dei metalli nella struttura mesoporosa non comporta particolari differenze rispetto alla MCM-41 esente da metalli, come già dimostrato anche tramite l'analisi XRD e TEM e come già osservato per i catalizzatori da silicati. Si nota una diminuzione dell'area superficiale più significativa rispetto al caso dei silicati; essa è sempre dovuta al fatto che i metalli inserendosi nella struttura occupano dei siti, altrimenti liberi. Riguardo la distribuzione della porosità, i valori risultano piuttosto simili al variare del contenuto metallico e rispetto al solo supporto.

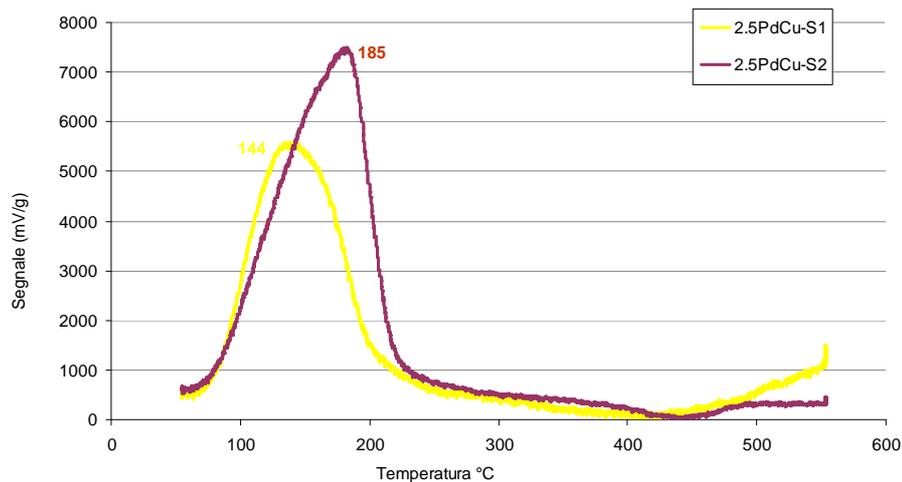
Perciò, confrontando tali dati con quelli ottenuti per i catalizzatori da silicati, non si notano particolari differenze, ma caratteristiche strutturali piuttosto simili.

Analisi TPR

L'analisi di riduzione in temperatura programmata è servita ad evidenziare le differenze nei catalizzatori dovute alla diversa metodologia di sintesi e ad ottenere informazioni sulle caratteristiche della fase attiva Pd/Cu.

Per quanto riguarda l'effetto della metodologia di sintesi, si riportano in figura 4.21 i profili di riduzione dei catalizzatori calcinati con stesso contenuto metallico (2,5% Pd e 1,5 % Cu) ottenuti da silicati e da TEOS.

## 4-RISULTATI E DISCUSSIONE

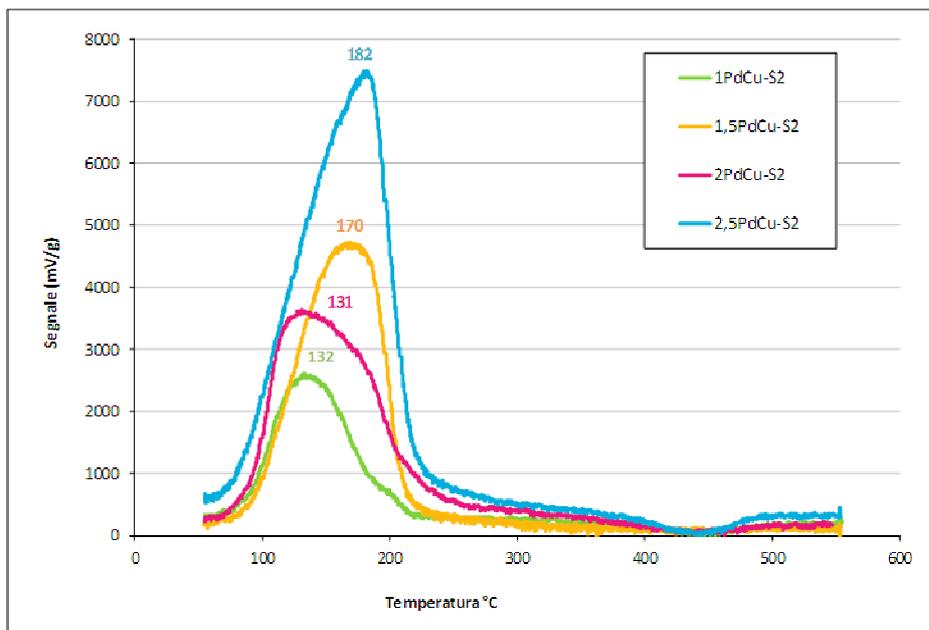


**Figura 4.21** Profilo termico di riduzione dei catalizzatori a base di Pd-Cu con stesso contenuto metallico (2,5 % Pd e 1,5 % Cu), calcinati e ottenuti da silicati (S1) e da TEOS (S2).

Per questi i campioni, nonostante la via sintetica diversa, è possibile notare l'effetto del Pd sulla temperatura di riduzione del Cu; infatti esso si dovrebbe ridurre a circa 300 °C<sup>[11]</sup>, ma in presenza di Pd lo stesso evento avviene a temperature minori.

In particolare, per il campione da TEOS, il picco di riduzione è a 144 °C, mentre per il catalizzatore da silicati a 185 °C. Ciò è indice del fatto che cambiando la via sintetica del supporto varia solo in modo lieve l'interazione tra i due metalli: nel caso del supporto da TEOS l'interazione è maggiore, poiché la temperatura di riduzione è leggermente più bassa rispetto a quella del Cu sul supporto da silicati. Inoltre, per entrambe le tipologie di catalizzatore la fase attiva ha una distribuzione abbastanza omogenea poiché per entrambi i profili è presente solo un massimo di riduzione.

In riferimento alle caratteristiche della fase attiva ed all'effetto della composizione, si riportano in Figura 4.22, i profili di riduzione per la serie di catalizzatori calcinati e ottenuti da TEOS.



**Figura 4.22** Profilo termico di riduzione dei catalizzatori calcinati con diverso contenuto metallico ottenuti da sintesi TEOS (S2).

In questi termogrammi appare subito evidente che la distribuzione della fase attiva risulta in generale più omogenea rispetto ai catalizzatori da silicati, poiché tutti i campioni presentano un profilo di riduzione simile. Nonostante ciò, non è possibile evidenziare un andamento dell'intensità del segnale lineare con l'incremento del contenuto metallico. In particolare, il campione 2PdCu-S2 risulta diverso. Inoltre anche in questo caso si nota un comportamento simile per i catalizzatori che sono stati sintetizzati nello stesso periodo temporale.

Dalle analisi effettuate sui catalizzatori, si conclude che:

- la fase esagonale, tipica di MCM-41, è presente in tutti i catalizzatori sintetizzati e risulta più o meno regolare e definita, a seconda della metodologia di sintesi applicata;
- la fase attiva si presenta, dopo la calcinazione, come costituita da particelle di Pd-Cu aventi dimensioni piuttosto grandi ed anche in forma di agglomerati. Tale caratteristica viene riscontrata anche sui campioni ridotti;
- L'inserimento dei metalli nel supporto non comporta particolari differenze rispetto alla sola MCM-41 in termini di caratteristiche strutturali;

## 4-RISULTATI E DISCUSSIONE

- L'interazione tra i due metalli, fondamentale per ottenere selettività elevata nel prodotto desiderato, varia con il loro contenuto e con la metodologia di sintesi applicata, ma è sempre presente, come dimostrato dalle analisi TPR dei campioni calcinati.

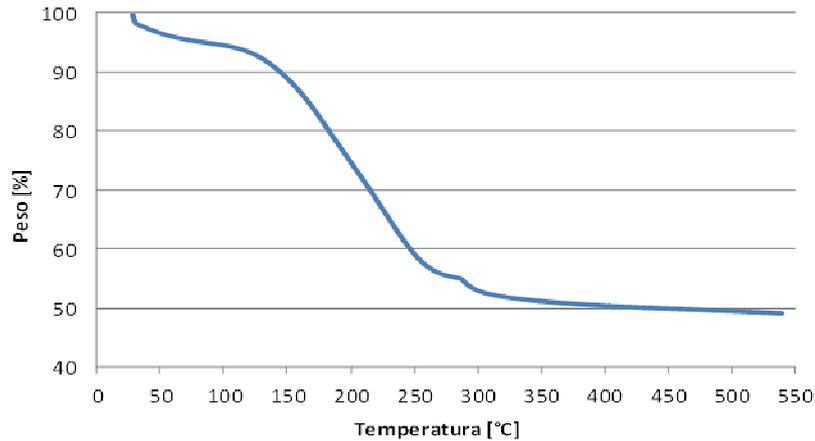
Dal punto di vista dell'attività catalitica sarebbe più opportuno avere una fase attiva distribuita omogeneamente, nella forma di lega metallica e con particelle di dimensioni ridotte. Per questo motivo si è deciso di focalizzare l'obiettivo del lavoro di tesi sulla ricerca delle cause che possono portare alla presenza di particelle metalliche con dimensioni elevate e sulle possibili soluzioni.

Tra le varie cause possibili sono state ipotizzate le seguenti:

- La fase di calcinazione statica, a 540 °C per eliminare il templante, può causare la sinterizzazione incontrollata della fase attiva. Si è quindi testato un metodo alternativo per la rimozione del templante e si sono effettuate le dovute caratterizzazioni.
- Il trattamento tramite microonde può favorire l'accrescimento della fase metallica durante la sintesi; perciò si è proceduto con uno studio sull'andamento delle dimensioni delle particelle durante il trattamento stesso, effettuando analisi XRD sul materiale trattato per tempi diversi.
- Il pH di sintesi che, essendo basico, può promuovere la precipitazioni degli idrossidi di Pd e Cu; sono state perciò sperimentate vie sintetiche nuove.

### 4.3.4 Studio di metodologie alternative per la rimozione del templante

Per la rimozione del templante, durante la preparazione dei catalizzatori fino ad ora descritti, è stata utilizzata la calcinazione statica<sup>[14]</sup> poiché essa si è rivelata ideale per l'eliminazione di tutto il contenuto organico presente nella struttura. Con lo scopo di identificare la temperatura ideale per il trattamento termico, è stata effettuata un'analisi mediante termogravimetria (Figura 4.23) effettuata sul campione di MCM-41 da silicati non calcinato (NC), in modo da seguire la decomposizione del templante in tutte le sue fasi, con l'aumento progressivo della temperatura.



**Figura 4.23** Termogramma relativo al campione S1-NC.

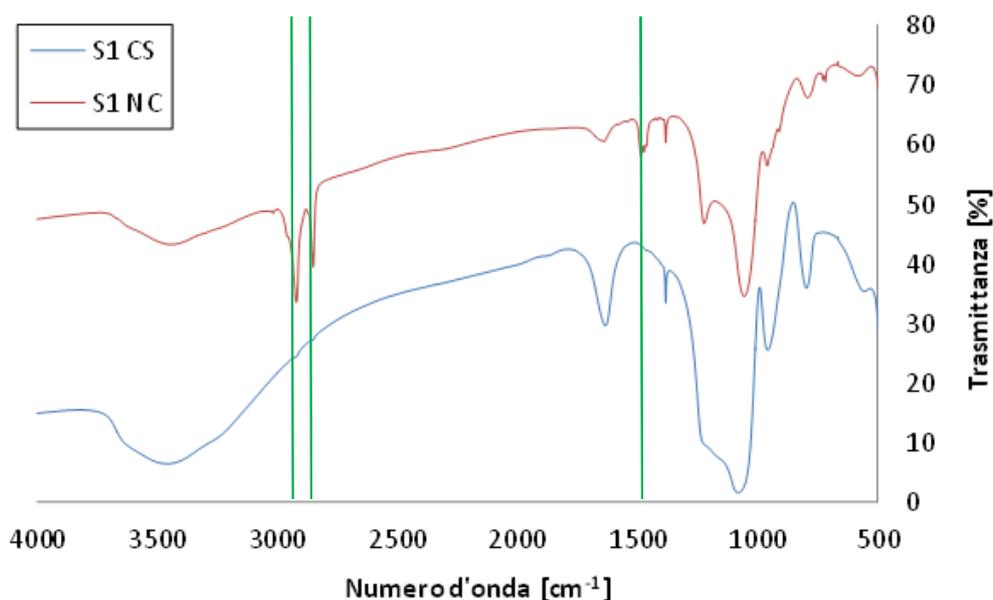
Come si può osservare, nel termogramma sono riconoscibili tre flessi che corrispondono alle tre fasi distinte del trattamento termico, riportate in letteratura<sup>[14]</sup>:

1. Fino a circa 150 °C avviene la rimozione dell'acqua fisicamente adsorbita;
2. Da 150 a 350 °C si ha la degradazione del templante;
3. Oltre i 350 °C si verifica la decomposizione dei residui carboniosi.

Inoltre, da analisi termiche differenziali (DTA) effettuate in precedenza, è stata rilevata una forte esotermicità durante la combustione dell'organico; questo fenomeno potrebbe favorire la formazione di agglomerati metallici che segregano nel corso del trattamento termico, a causa dell'alta temperatura locale.

Mediante l'analisi FT-IR (Figura 4.24) eseguita sul prodotto non calcinato (NC) e su quello calcinato statico (CS) è possibile evidenziare la scomparsa del templante dopo avere effettuato la calcinazione.

#### 4-RISULTATI E DISCUSSIONE



**Figura 4.24** Confronto degli spettri IR del prodotto MCM-41 da silicati (S1) non calcinato (NC) e calcinato statico (CS).

Dal confronto degli spettri infrarossi ottenuti, appare evidente come le bande relative alle vibrazioni della catena alchilica del tensioattivo, presente nel campione non calcinato, spariscono dopo la calcinazione. La rimozione del tensioattivo è perciò testimoniata dalla scomparsa delle bande a  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  (stretching dei gruppi metilici terminali) ed a circa  $1500\text{ cm}^{-1}$  (bending della catena alchilica). Le altre bande presenti per entrambi i campioni sono caratteristiche della struttura silicea MCM-41 (Tabella 4.8) e non sono utili per la valutazione sull'efficacia del trattamento.

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

**Tabella 4.8** Bande di assorbimento relative alla vibrazioni dei legami all'interno del supporto MCM-41<sup>[15]</sup>.

Rimozione del templante per scambio ionico

Con lo scopo di determinare se la causa della presenza degli agglomerati metallici, nei campioni trattati termicamente a 540 °C, risiedesse nel trattamento di calcinazione, in particolare nella sua temperatura elevata e nell'esotermicità rilevabile nel corso del trattamento, si è tentata una metodologia alternativa per la rimozione del templante; in seguito sono state eseguite le caratterizzazioni necessarie.

La tecnica alternativa alla calcinazione consiste in uno scambio ionico in cui la parte cationica del templante ( $\text{CTMA}^+$ ) è scambiato con uno ione ammonio ( $\text{NH}_4^+$ ) presente in soluzione alcolica. Una volta avvenuto lo scambio, gli ioni ammonio presenti nel prodotto vengono rimossi esponendo il materiale a temperature moderate. In questo modo il materiale viene trattato a temperature relativamente basse e senza dubbio minori rispetto a quelle di calcinazione.

La procedura per la rimozione del templante avviene in riflusso di una soluzione alcolica di ammonio nitrato<sup>[16]</sup> e si suddivide nelle fasi seguenti:

- a) Si solubilizzano 0,3 g di  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in 150 ml di etanolo;
- b) 1 g di MCM-41 viene dispersa nella soluzione preparata;
- c) la miscela viene portata a 60 °C e lasciata a riflusso per 15 minuti, sotto agitazione;
- d) si filtra la soluzione e si lava il solido con 20 ml di etanolo.

Questa sequenza è stata eseguita per tre volte di seguito, al termine dell'ultimo lavaggio si è posto il solido in stufa a 90 °C per una notte.

La quantità di  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  necessaria è stata calcolata in base a quanto templante è presente nella MCM-41 di partenza, sapendo che il rapporto molare  $\text{NH}_4^+/\text{CTMA}^+$  deve essere pari a 2<sup>[16]</sup>, affinché lo scambio risulti efficace.

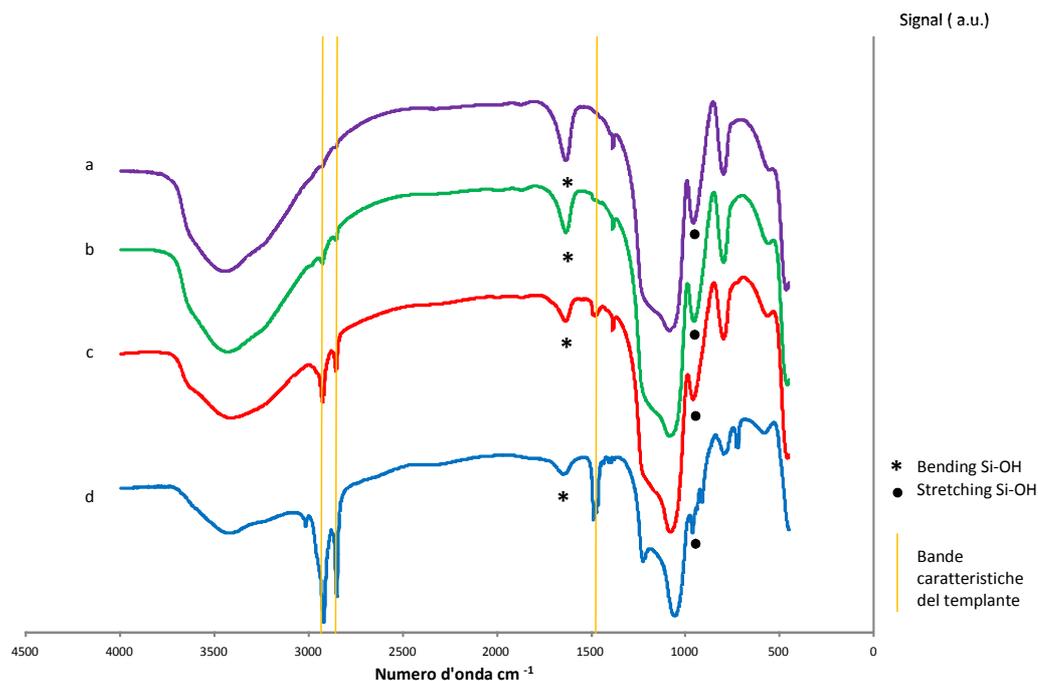
La procedura è stata provata su 1 g del campione 1,5PdCu-S1, MCM-41 ottenuta da silicati con un carico metallico pari a 1,5% di Pd e 0,9% Cu.

Durante le varie filtrazioni sono stati effettuati prelievi delle acque madri poi sottoposti ad analisi XRF, con lo scopo di rilevare la presenza dei metalli Pd e Cu. Tutte le analisi XRF hanno avuto esito negativo, perciò il trattamento di rimozione a riflusso non comporta la perdita dei metalli dal supporto.

## 4-RISULTATI E DISCUSSIONE

Il solido ottenuto al termine della procedura è stato sottoposto ad analisi FT-IR (per seguire le fasi della rimozione) e TEM (per ottenere informazioni sulle dimensioni delle particelle metalliche e la loro distribuzione).

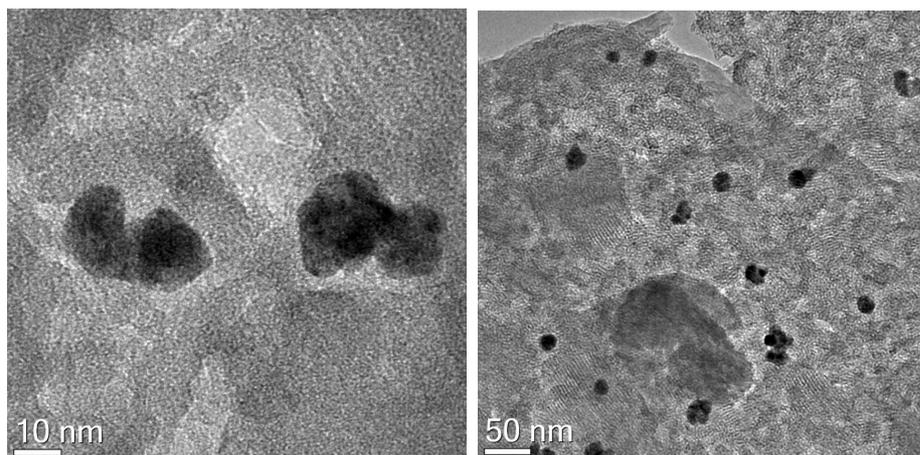
In particolare la spettroscopia infrarossa è stata eseguita su diversi campioni (Figura 4.25): il solido essiccato (con ancora il templante), il prodotto ottenuto dopo il primo riflusso, quello dopo il secondo ed infine sul prodotto finito (al termine di tutta la procedura).



**Figura 4.25** Analisi FT-IR del campione 1.5PdCu-S1 a diversi tempi di trattamento per la rimozione del templante: a) campione essiccato, b) dopo primo trattamento, c) dopo secondo trattamento, d) dopo terzo trattamento.

Oltre alla scomparsa delle bande caratteristiche del templante, già attribuite nella parte relativa alla calcinazione, si possono notare la presenza delle bande di bending e stretching del legame Si-OH.

Per quanto riguarda l'analisi TEM, in Figura 4.26 sono riportate le immagini relative al campione sottoposto alla rimozione del templante per scambio ionico.



**Figura 4.26** Immagini TEM relative al campione 1,5PdCu-S1 al termine della rimozione del template per scambio ionico.

Dall'analisi TEM risulta che il campione presenta particelle metalliche PdCu di dimensioni medie comprese tra 7 e 20 nm ed agglomerati di dimensioni maggiori (30-40 nm).

Queste analisi evidenziano che la procedura di rimozione del template per scambio ionico, porta ad un materiale avente particelle metalliche di dimensioni medie minori rispetto a quelle dei campioni sottoposti a calcinazione statica, ma ancora piuttosto grandi.

Quindi la calcinazione non sembra essere la causa principale della presenza di particelle metalliche agglomerate ed aventi dimensioni maggiori a quelle desiderate. Per questo motivo si è focalizzata l'attenzione sul trattamento idrotermale e sulle metodologie di sintesi alternative, poiché la causa principale dell'agglomerazione sembra essere a monte della fase di calcinazione statica.

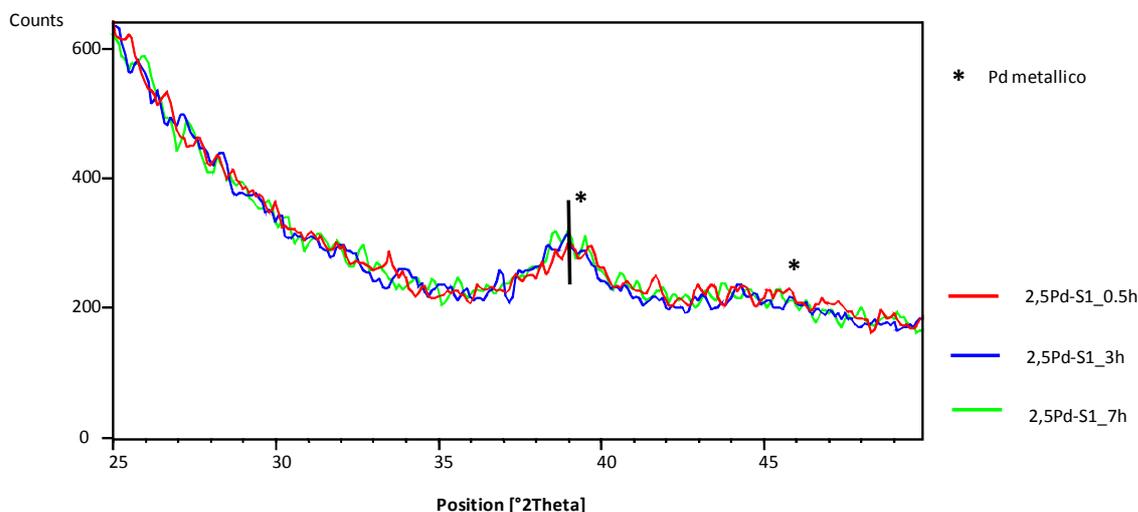
#### **4.3.5 Trattamento con microonde**

Tramite lo studio del trattamento con microonde si è cercato di comprendere se la causa delle dimensioni elevate delle particelle metalliche fosse il trattamento in microonde.

Perciò si sono effettuate analisi XRD sul materiale sottoposto al trattamento considerato, per tempi diversi: 0.5, 1, 3, 5 e 7 ore e poi essiccato. Lo studio è stato effettuato su campioni di MCM-41 con solo Pd poiché la sua tendenza a formare agglomerati sembra essere più rilevante rispetto al Cu.

## 4-RISULTATI E DISCUSSIONE

In Figura 4.27 si riportano gli XRD relativi al campione sottoposto al trattamento idrotermale per i tempi di 0.5, 3 e 7 ore.



**Figura 4.27** Diffratogrammi relativi allo studio sul trattamento idrotermale del campione 2,5Pd-S1.

Il diffratogramma mostra un riflesso, a circa  $39^{\circ}2\theta$ , poco intenso e perciò di difficile attribuzione. Nonostante ciò, esso potrebbe essere relazionata alla presenza di Pd metallico. La presenza di Pd metallico nei campioni essiccati potrebbe essere dovuta al trattamento con microonde che promuove la decomposizione dell'idrossido di Pd a ossido, il quale infine si riduce a Pd metallico.

Dal confronto dei vari diffratogrammi, si può dedurre che, sottoponendo il materiale al trattamento con microonde per tempi più o meno lunghi, non si ottengono particolari differenze nelle caratteristiche della fase metallica di Pd. Dopo 30 minuti di trattamento si nota il riflesso caratteristico del Pd metallico, corrispondente a cristalliti con diametro approssimato di 20 nm; ciò indica che già nella fase di sintesi si formano agglomerati metallici di dimensioni significative.

### 4.3.6 Studio di metodologie alternative per la sintesi del catalizzatore

Le vie di sintesi alternative sono state provate con lo scopo di evitare l'agglomerazione delle particelle metalliche della fase attiva che, come visto, avviene già in modo significativo nel corso della sintesi.

In particolare come primo metodologia si è seguita una via di sintesi avente lo stesso principio base di quelle già trattate, ovvero la condensazione della silice attorno

alle micelle di templante, ma che avviene ad un pH acido; poi è stato tentato un aggraffaggio dei metalli tramite precursori organici su MCM-41 preformata (sintesi S3) ed infine si è realizzata la sintesi di MCM-41 da silicati (Beck), utilizzando nanoparticelle preformate Pd/Cu come precursori della fase attiva (sintesi S4 e S5).

#### Sintesi di Pd/Cu- MCM-41 a pH acidi

Questa via di sintesi alternativa prevede la formazione della struttura di MCM-41 a pH acidi, sempre tramite condensazione della silice attorno alle micelle di templante; la caratteristica del pH acido si rivela essenziale al fine di evitare la precipitazione degli idrossidi metallici, possibile causa della presenza di agglomerati di Pd e Cu.

Dalla letteratura<sup>[17]</sup>, infatti, emerge che l'idrossido di Pd ( $\text{Pd}(\text{OH})_2$ ) inizia a precipitare a pH pari a 3,5, mentre quello di Cu ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) a pH 5. Poichè le metodologie di sintesi già proposte, da silicati e da TEOS, prevedono entrambe un pH basico anche dopo l'aggiunta dei precursori metallici, si è pensato di tentare una via di sintesi a pH acidi.

Dopo un'accurata ricerca bibliografica, si è deciso di applicare la metodologia di sintesi più simile a quelle già eseguite; essa infatti prevede l'utilizzo di TEOS come sorgente di silice e la stessa tipologia di templante (CTABr)<sup>[18]</sup>.

La procedura di sintesi scelta è stata eseguita in un primo momento senza l'aggiunta dei precursori metallici, in modo da verificare prima la formazione della fase di MCM-41.

Purtroppo dall'analisi XRD sul materiale sintetizzato, emerge che la struttura esagonale tipica dell'MCM-41 non è stata ottenuta, al contrario di ciò che viene descritto in letteratura<sup>[18]</sup>; ciò è dovuto al fatto che la sintesi di MCM-41 dipende da molti fattori (come la qualità dei reagenti utilizzati o la temperatura durante la sintesi) e risulta difficile il loro controllo. Per lo stesso motivo, le metodologie di sintesi già viste hanno richiesto tempo per la loro ottimizzazione, proprio a causa dei tanti fattori che ne influenzavano la riuscita. Dopo avere effettuato ulteriori tentativi di sintesi variandone alcuni aspetti, come temperatura e tempi di invecchiamento, e avendo ottenuto sempre lo stesso risultato negativo, la procedura è stata abbandonata.

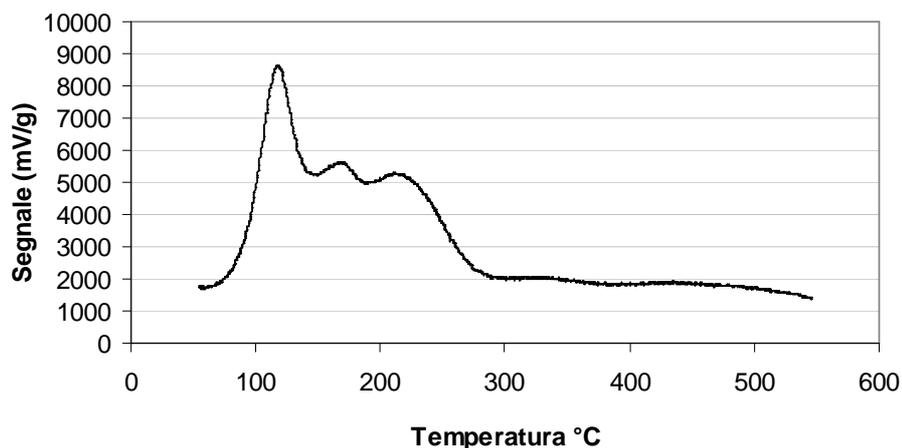
#### Aggraffaggio di Pd e Cu su MCM-41 con acetilacetoni

Con lo scopo di evitare la precipitazione degli idrossidi di Pd e Cu, si è tentato di aggraffare i metalli su MCM-41 preformata, anziché porli nell'ambiente di reazione

#### 4-RISULTATI E DISCUSSIONE

durante la sintesi. Si tratta perciò di una deposizione della fase attiva sul supporto mesoporoso e non un'inserimento nella struttura dell'MCM-41. L'aggraffaggio avviene tramite precursori organici dei metalli e si basa sullo scambio dei gruppi idrossidi (-OH), presenti sulla superficie dell'MCM-41, con il gruppo organico acetilacetionato

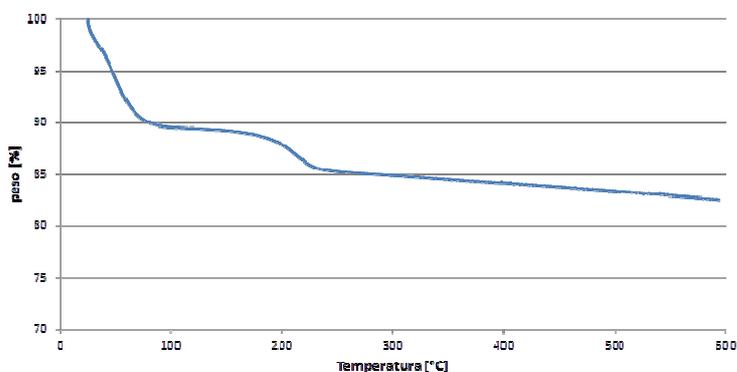
Il prodotto essiccato ottenuto (1.5PdCu-S3) è stato sottoposto ad analisi TPR (Figura 4.28), per verificare la temperatura di riduzione dei metalli.



**Figura 4.28** Profilo termico di riduzione del catalizzatore 1.5PdCu preparato mediante aggraffaggio su MCM-41 da silicati (S3).

Dal profilo di riduzione si osserva il massimo a circa 120 °C, attribuibile alla riduzione del Pd; i due massimi tra 160 e 220 °C sono invece dovuti alla rimozione della parte organica presente sul prodotto, come dimostrato dall'analisi TGA (Figura 4.29) in cui si ha un flesso circa alla stessa temperatura.

Infine a 320 °C si osserva un massimo poco definito, riconducibile alla riduzione del Cu. Non si può escludere che parte del Cu abbia un'interazione con Pd e si riduca nello stesso intervallo di temperature in cui si riduce anche l'organico.



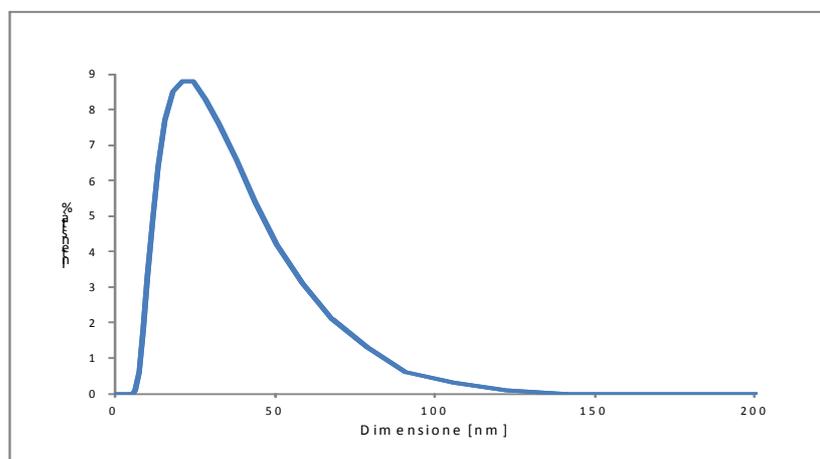
**Figura 4.29** Termogramma relativo al prodotto da aggraffaggio.

Sintesi di Pd/Cu-MCM-41 con nanoparticelle metalliche preformate

Al fine di evitare la formazione di agglomerati metallici di grandi dimensioni, si è pensato di introdurre nella sintesi di MCM-41 da silicati i metalli nella forma di nanoparticelle bimetalliche Pd/Cu preformate<sup>[20-22]</sup>. Quest'ultime, già presenti in fase bimetallica, non dovrebbero precipitare a pH basici come idrossidi e dovrebbero mantenere le dimensioni ridotte (2-5 nm), ottenute nel corso della sintesi, anche una volta inserite nel supporto.

Una volta ottenuta la sospensione di nanoparticelle concentrata, si è proseguito con la sintesi di MCM-41 da silicati, già descritta nella parte sperimentale. La sospensione nanoparticellare è stata aggiunta come se fosse la soluzione di precursori metallici, dopo il sodio silicato (sintesi S4); in seguito si è proseguito con la preparazione, eseguendo le operazioni unitarie già descritte.

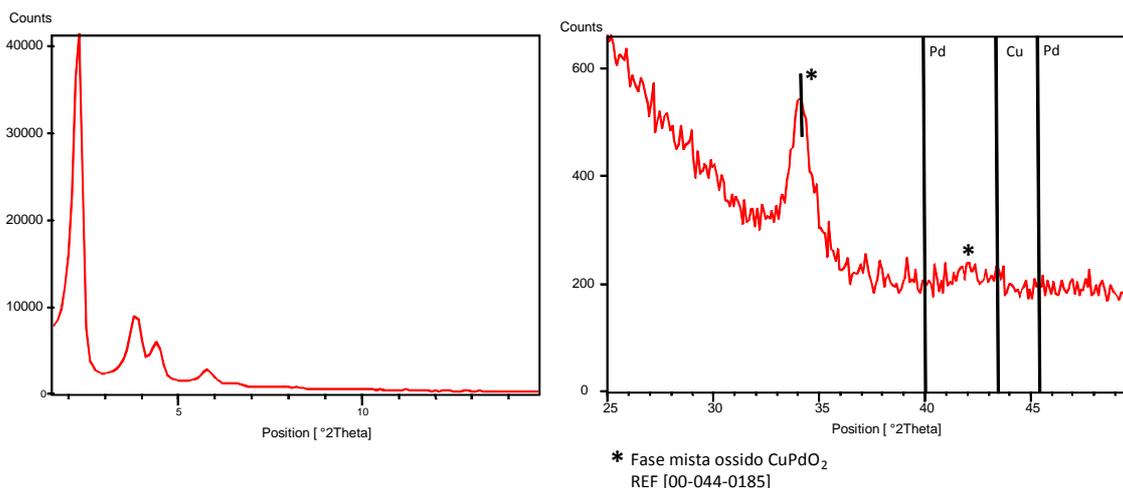
Dall'analisi DLS (Figura 4.30), effettuata sulla sospensione prima della concentrazione in centrifuga, è emerso che le nanoparticelle possiedono una distribuzione monomodale ed un diametro idrodinamico medio pari a 21 nm; ricordiamo che il diametro reale è molto più piccolo, poiché il raggio idrodinamico misurato dal DLS tiene conto anche dell'intorno della nanoparticella e quindi degli stabilizzanti (tipo PVP).



**Figura 4.30** Analisi DLS relativa alla sospensione nanoparticellare di PdCu.

Effettuando l'analisi XRD sul campione calcinato a 540 °C (Figura 4.31), a bassi angoli si nota la formazione della struttura esagonale tipica dell'MCM-41, mentre nella zona dei metalli è presente un solo riflesso attribuibile ad una fase mista di ossidi (CuPdO<sub>2</sub>).

## 4-RISULTATI E DISCUSSIONE

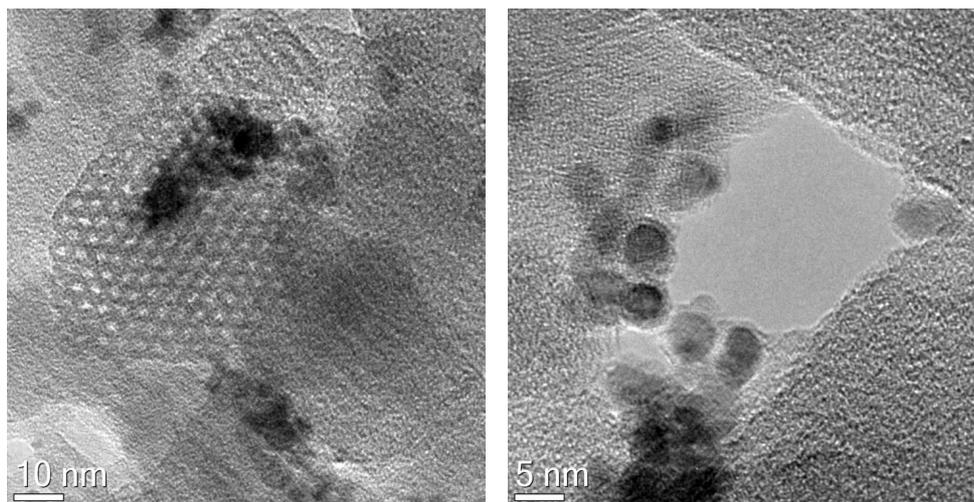


**Figura 4.31** Analisi XRD relativa al campione di Pd/Cu-MCM-41 preparato da nanoparticelle PdCu e calcinato (1.5PdCu-S4). Analisi effettuata a bassi angoli (a) e nella zona dei metalli (b).

La dimensione media, stimata con l'equazione di Scherrer, relativa ai cristalliti costituenti la fase mista di  $\text{CuPdO}_2$  è di 9 nm.

Anche se i precursori metallici e la via sintetica seguita sono diversi, il comportamento dei metalli durante la calcinazione è il medesimo; infatti, in entrambi i casi, i metalli vanno a formare una fase mista di ossidi ( $\text{CuPdO}_2$ ). Perciò, nonostante la sintesi con nanoparticelle metalliche fornisca un materiale avente i metalli già nello stato ridotto, questi si ossidano durante la calcinazione.

Con lo scopo di comprendere in modo più completo le caratteristiche del sistema, in particolare come le nanoparticelle siano distribuite nel supporto e le loro dimensioni, si sono eseguite analisi TEM sul campione essiccato e su quello calcinato. Interessante è osservare nell'essiccato, Figura 4.32, la presenza delle particelle metalliche inglobate nell'organico.

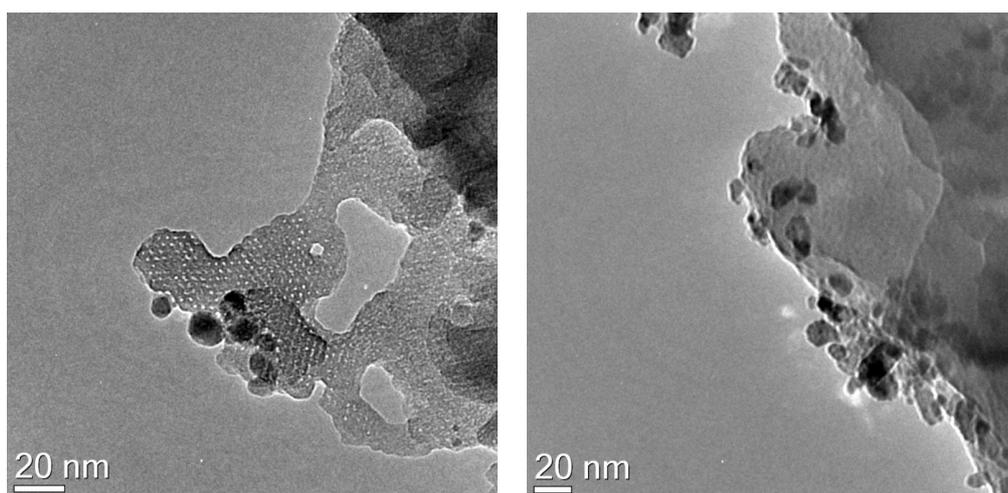


**Figura 4.32** Immagini TEM relative al campione essiccato 1.5PdCu-S4.

Le particelle sole, senza organico, hanno una dimensione media di 3-6 nm, perciò risultano più piccole rispetto a quelle ottenute in tutte le sintesi precedenti.

Inoltre, grazie a queste immagini, è possibile vedere chiaramente anche la struttura mesoporosa dell'MCM-41.

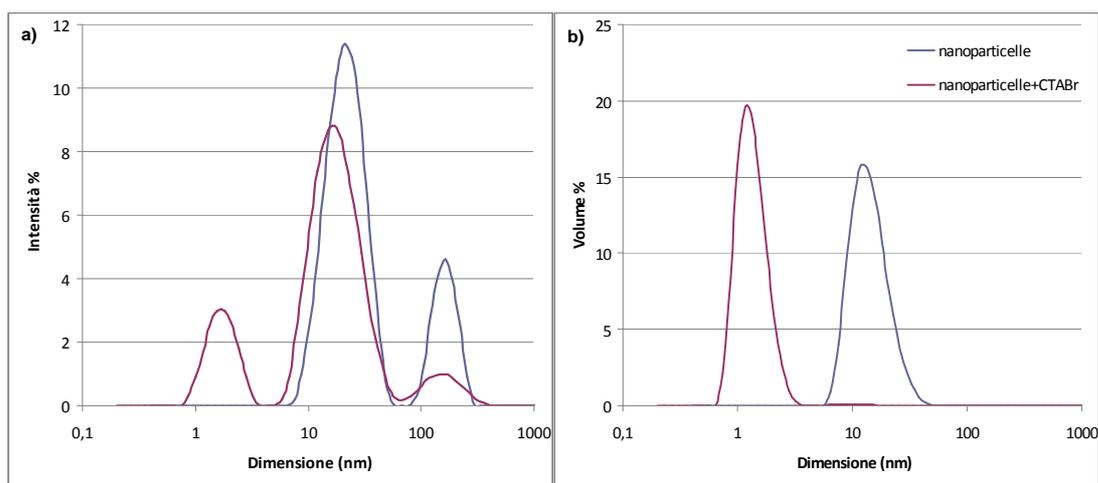
In Figura 4.33 sono riportate le immagini TEM relative allo stesso campione calcinato; dalle immagini si deduce che le particelle metalliche non sono più immerse nell'organico e che hanno dimensioni medie pari a 6-13 nm, decisamente più piccole di quelle osservate per gli altri campioni.



**Figura 4.33** Immagini TEM relative al campione calcinato 1.5PdCu-S4.

#### 4-RISULTATI E DISCUSSIONE

Per il catalizzatore provato in impianto (1.5PdCu-S5), è stata leggermente modificata la procedura prima riportata (sintesi “S4”); in particolare è stato variato l’ordine di aggiunta dei vari reagenti, con lo scopo di ottimizzare la sintesi. Il tensioattivo è stato solubilizzato direttamente nella sospensione nanoparticellare, con lo scopo di contenere i volumi di reazione e di diminuire la possibile agglomerazione delle nanoparticelle; infatti, evitando lo stadio di concentrazione, tramite centrifuga, della sospensione, si rende più veloce la procedura e si evita l’agglomerazione delle nanoparticelle. Anzi l’aggiunta del templante favorisce ulteriormente la stabilizzazione della sospensione di nanoparticelle PdCu preformate, come dimostrato dall’analisi DLS. In seguito si è proceduto con la sintesi usuale, aggiungendo il silicato di sodio e regolando il pH. In figura 4.34, sono riportati i risultati delle analisi DLS effettuate sulla sospensione nanoparticellare tal quale e su quella contenente anche il templante (CTABr).



**Figura 4.34** Confronto analisi DLS in intensità e volume % relative alla sospensione di nanoparticelle ed alla sospensione di nanoparticelle e CTABr, del campione 1.5PdCu-S5: a) in intensità e b) in volume.

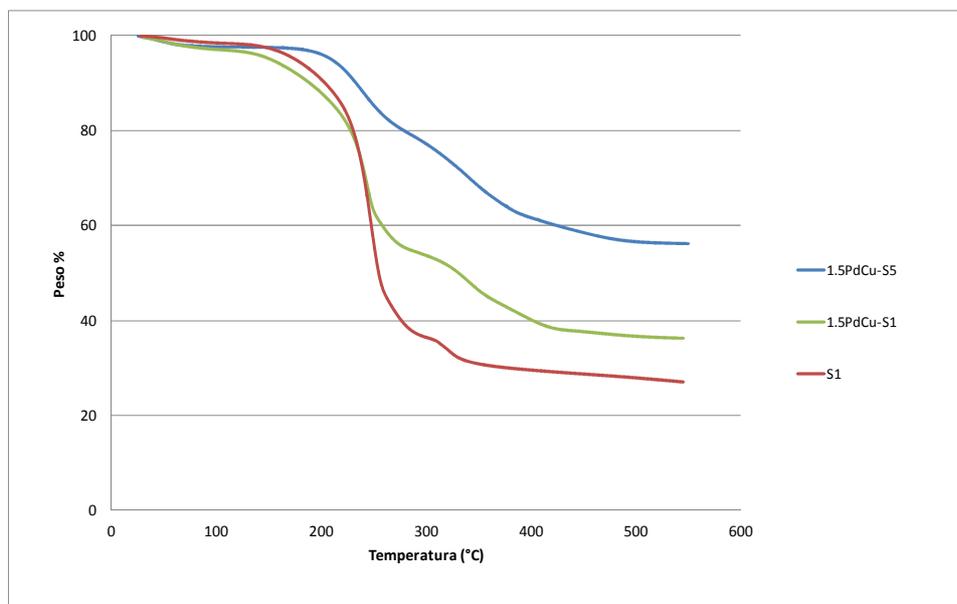
L’analisi DLS mostra che la sospensione nanoparticellare tal quale possiede una distribuzione bimodale; in particolare, il picco più intenso è a 21 nm, mentre quello meno intenso a 164 nm.

Dal confronto delle due analisi DLS, è possibile dedurre che l’aggiunta del CTABr alla sospensione nanoparticellare comporta una leggera variazione nella distribuzione delle dimensioni; esse infatti risultano minori (16 nm con il CTABr e 21 nm senza). Inoltre con la presenza del CTABr, diminuisce l’intensità del segnale oltre i

100 nm e l'effetto di stabilizzazione sulla sospensione nano particellare è ancora più evidente se i dati vengono graficati sulla base del volume (Figura 4.34 b).

Il catalizzatore ottenuto con quest'ultima metodologia modificata, è stato provato in impianto ed i risultati ottenuti sono riportati nel paragrafo successivo.

Con il trattamento di calcinazione a 540 °C si dovrebbe decomporre non solo il templante (CTABr), indispensabile per la formazione dell'MCM-41, ma anche lo stabilizzante delle nanoparticelle (PVP). A conferma del comportamento dei diversi campioni nel corso del trattamento termico, viene riportata un'analisi termogravimetrica effettuata sul prodotto della sintesi con nanoparticelle bimetalliche, posta a confronto con con quelle relative al solo supporto mesoporoso ottenuto da silicati e al catalizzatore con lo stesso contenuto metallico di quello appena descritto, ottenuti da silicati (Figura 4.35).



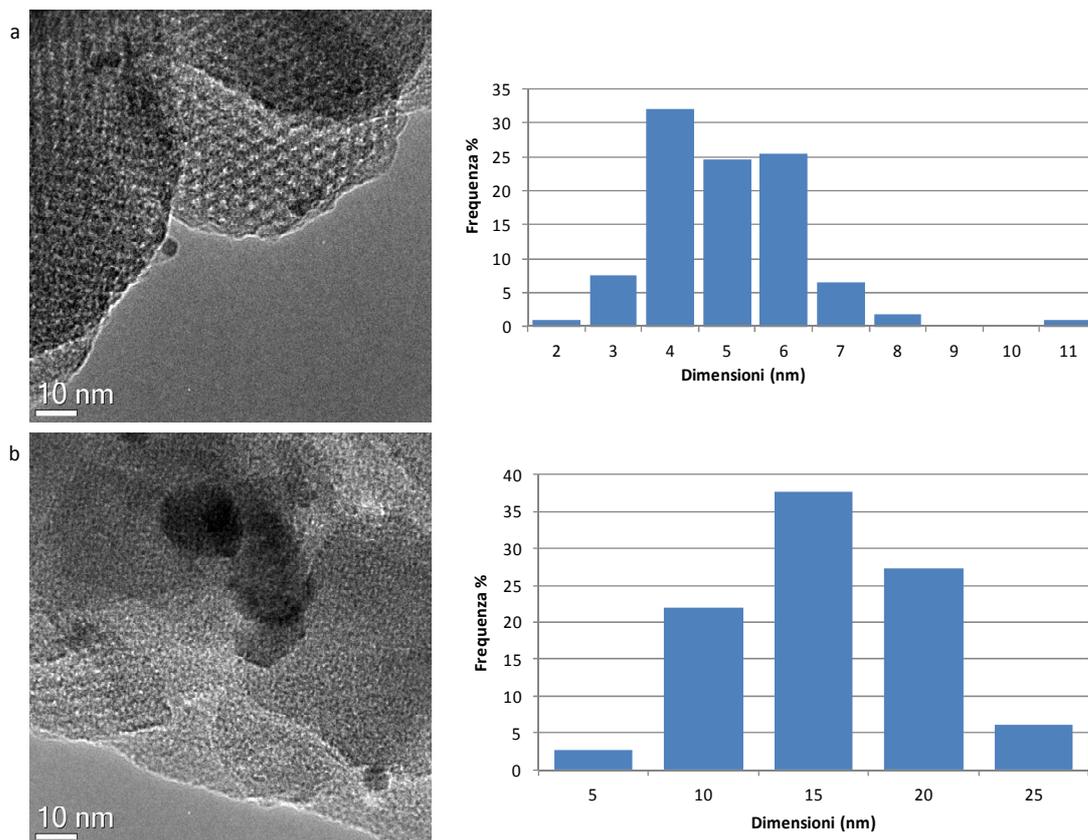
**Figura 4.35** Termogramma relativo al prodotto della sintesi con nanoparticelle bimetalliche (1,5PdCu-S5), al prodotto della sintesi da silicati (1,5PdCu-S1) ed al supporto mesoporoso MCM-41 da silicati senza metalli (S1).

Dai termogrammi si nota che per tutti i campioni hanno luogo le stesse fasi di decomposizione dell'organico, poiché i flessi si presentano a temperature non molto diverse; ciò che li differenzia maggiormente è la perdita di peso %. Infatti è il supporto esente da metalli a perdere peso in modo maggiore, quando invece ci si aspetterebbe che sia il prodotto con le nanoparticelle ad avere la perdita più grande, poiché contiene non solo il templante, ma anche lo stabilizzante (PVP). Questo fa ritenere che sia le nanoparticelle preformate che i precursori metallici operino da templante e ne

#### 4-RISULTATI E DISCUSSIONE

determinino una minor ritenzione nel materiale essiccato. Perciò ne consegue che parte del templante rimane nelle acque madri.

Il campione essiccato e quello calcinato, ottenuti con la sintesi S5, sono stati sottoposti ad analisi TEM (Figura 4.36).

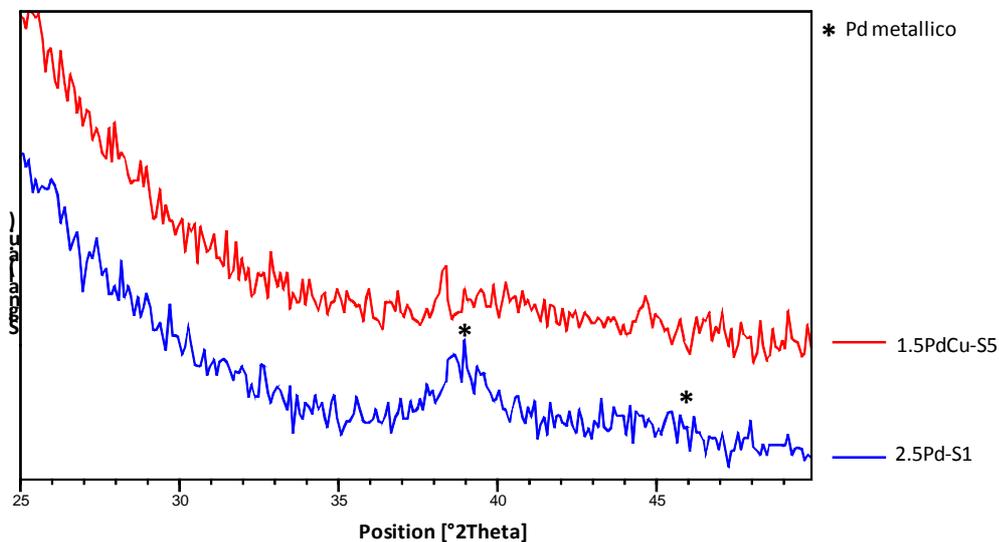


**Figura 4.36** Immagini TEM con relative distribuzioni di dimensioni del campione 1.5PdCu-S5: a) essiccato e b) calcinato.

L'immagine relativa al campione essiccato mostra la presenza della struttura tipica di MCM-41 e di particelle metalliche di circa 4-6 nm, dimensioni medie che risultano simili a quelle ottenute nella sintesi precedente ("S4"), ma più piccole rispetto a quelle delle altre sintesi. Inoltre le particelle metalliche risultano ben disperse.

L'immagine relativa al campione calcinato evidenzia come il trattamento termico porti ad un aumento delle dimensioni delle particelle metalliche (dimensioni medie di 13-14 nm). Perciò nel caso della sintesi con nanoparticelle Pd/Cu preformate è il trattamento di calcinazione a causare la formazione di agglomerati metallici.

In Figura 4.37 sono riportati i diffrattogrammi relativi al campione 1.5PdCu-S5 essiccato, posto a confronto con un campione essiccato da silicati (2.5Pd-S1) ottenuto da precursori metallici diversi (cloruri).

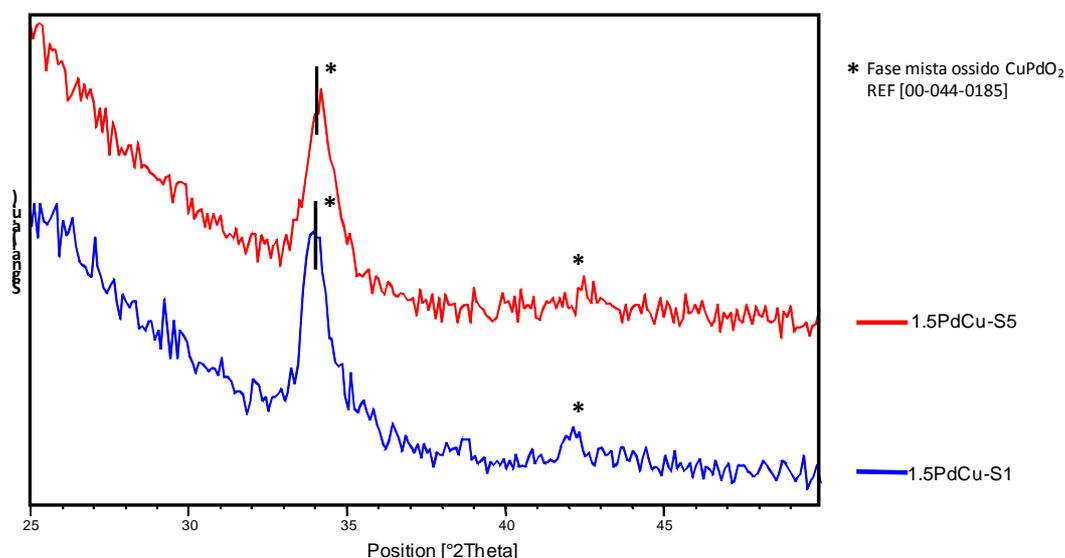


**Figura 4.37** Diffrattogrammi relativi a campioni essiccati: 1.5PdCu-S5 e 2.5Pd-S1.

Nonostante il contenuto di Pd sia diverso, dal confronto si può dedurre che introducendo durante la sintesi i metalli sotto forma di nanoparticelle preformate, non si formano aggregati metallici. Al contrario, partendo da cloruri, come precursori di Pd e Cu, avviene la formazione di agglomerati metallici già durante la sintesi.

In Figura 4.38 è riportato il confronto tra i diffrattogrammi relativi al catalizzatore da silicati (S1) e quello ottenuto con la metodologia appena descritta (S5), aventi lo stesso contenuto di metalli (1,5 % Pd e 0,9% Cu); entrambe le analisi sono state effettuate su i catalizzatori calcinati.

## 4-RISULTATI E DISCUSSIONE



**Figura 4.38** Confronto analisi XRD di catalizzatori calcinati: 1.5PdCu-S5 e 1.5PdCu-S1.

Anche in questo caso, pur essendo i precursori metallici e la via sintetica seguita diversi, il comportamento dei metalli durante la calcinazione è il medesimo; infatti, in entrambi i casi, i metalli vanno a formare una fase mista di ossidi ( $\text{CuPdO}_2$ ). Perciò, nonostante la sintesi con nanoparticelle metalliche fornisca un materiale avente i metalli già nello stato ridotto, questi si ossidano durante la calcinazione; di conseguenza è necessario, anche per questo catalizzatore, eseguire lo stadio di riduzione prima delle prove di reattività, in modo da avere i metalli allo stato ridotto.

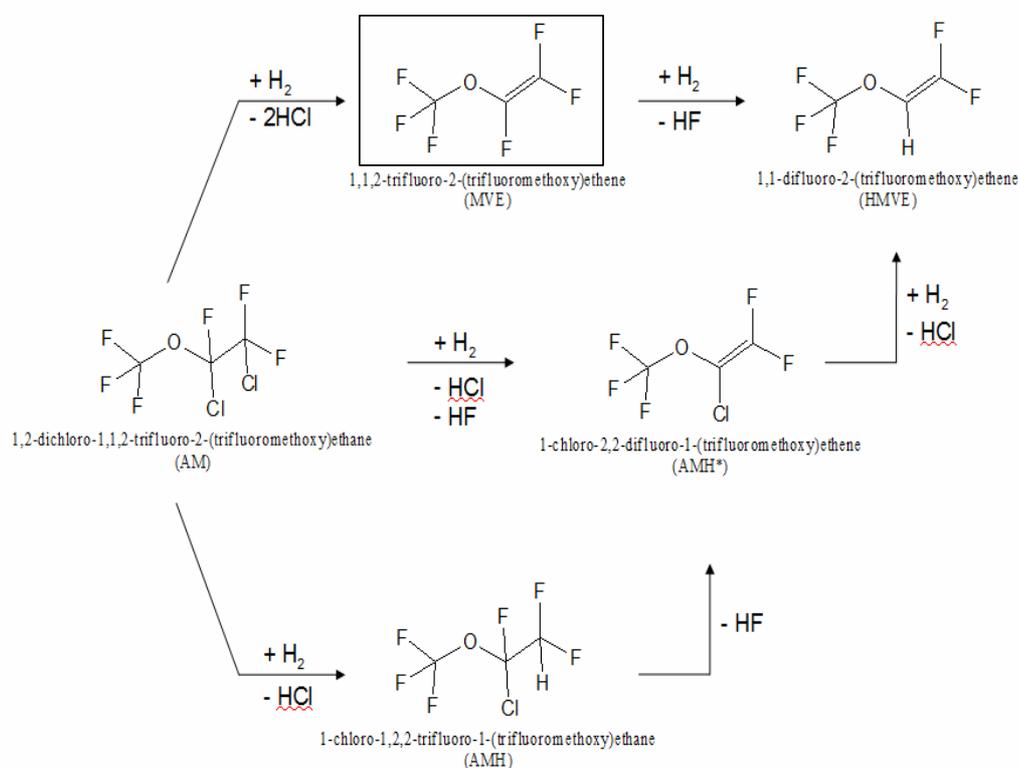
Questi dati mostrano come la sintesi di MCM-41, utilizzando nanoparticelle Pd/Cu preformate, sia possibile e porti a materiali Pd/Cu-MCM-41 con fase attiva ben distribuita e con particelle piuttosto piccole. La calcinazione a 540 °C, per eliminare lo stabilizzante PVP ed il templante della sintesi, portano ad una parziale segregazione del sistema con significativa formazione di una fase mista  $\text{CuPdO}_2$  nella forma di aggregati di dimensioni elevate (10 nm, stimate tramite l'equazione di Scherrer); perciò questo trattamento andrà ottimizzato per permettere un miglior controllo delle caratteristiche della fase attiva.

In conclusione, tra tutte le metodologie studiate, sicuramente la sintesi mediante nanoparticelle metalliche è quella che ha dato i risultati migliori e su di essa si concentreranno i lavori futuri.

#### 4.4 PROVE CATALITICHE

I catalizzatori preparati sono stati utilizzati in impianto di laboratorio per la reazione di dechlorurazione, con idrogeno in fase gas, di 1,2-dicloro-1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etano (AM) ad 1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etene (MVE), con lo scopo di poter monitorare e comprendere come, le modifiche apportate alla procedura di sintesi e di preparazione del catalizzatore, si ripercuotano sulla prestazione del catalizzatore stesso.

Di seguito viene riportato lo schema di reazione (Figura 4.39) dove si possono osservare sia il prodotto desiderato (MVE) che i principali sottoprodotti (HMVE, AMH e AMH\*).



**Figura 4.39** Schema di reazione per la idrodechlorurazione di 1,2-dicloro-1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etano (AM) ad 1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etene (MVE).

In particolare, riguardo al prodotto consecutivo HMVE, il quale deriva da uno scambio alogeno-idrogeno su MVE o AMH\*, il percorso di formazione favorito dovrebbe essere quello che prevede lo scambio cloro-idrogeno, cioè a partire da AMH\*, poiché, in generale, l'energia di dissociazione del legame C-Cl è minore che quella del legame C-F<sup>[23]</sup>.

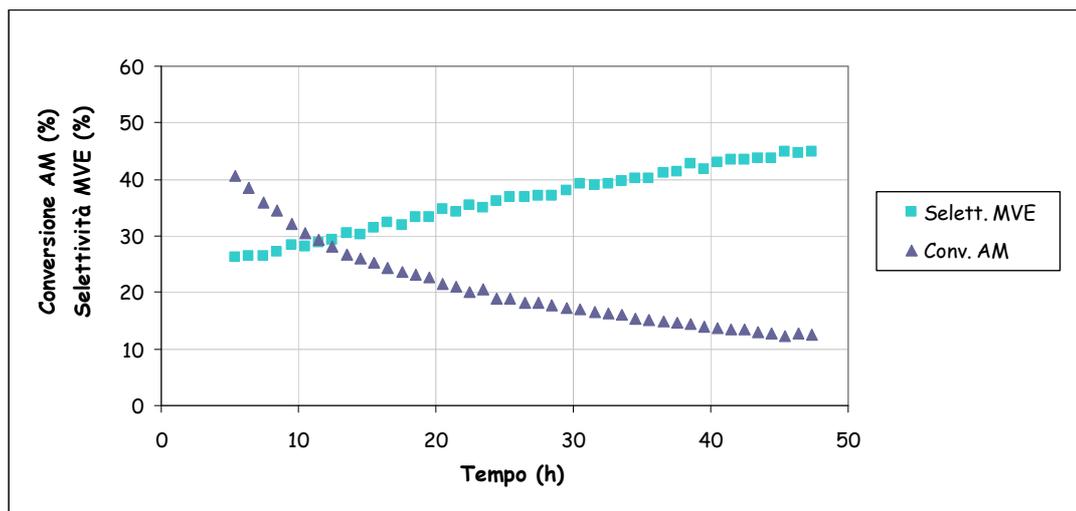
## 4-RISULTATI E DISCUSSIONE

Nell'impianto e nelle condizioni, già descritti, sono stati provati i seguenti catalizzatori:

- Monometallici Pd e Cu su MCM-41 da silicati, con lo scopo di osservare il comportamento e l'attività dei singoli metalli.
- Bimetallici Pd-Cu su MCM-41 sintetizzati con la procedura di Beck da silicati; in questo modo è possibile dedurre l'effetto sull'attività catalitica dovuto alla fase attiva bimetallica e come essa varia con il carico metallico.
- Bimetallici Pd-Cu su MCM-41 sintetizzati con la procedura di Cassiers da TEOS, per verificare eventuali differenze nelle prestazioni dei catalizzatori attribuibili alle vie seguite per la sintesi del supporto mesoporoso.
- Bimetallici Pd-Cu su MCM-41 da silicati ottenuti con metodologie diverse dalle precedenti per l'inserimento della fase attiva nella silice mesoporosa, così da poterli confrontare con le metodologie classiche.

### 4.4.1 Sistemi monometallici di Pd e Cu su MCM-41

Per i catalizzatori monometallici di Pd e Cu su MCM-41 da silicati è stata osservata un'attività totalmente differente, dovuta alla diversa natura del metallo costituente la fase attiva; in particolare il catalizzatore Cu-MCM-41 si è mostrato totalmente inattivo nei confronti dei reagenti ( $H_2$  e AM), mentre il catalizzatore a base di Pd (2.5Pd-S1) ha manifestato una notevole attività idrogenante, come descritto anche in letteratura<sup>[2]</sup>. Riguardo a quest'ultimo, in Figura 4.40 si riportano la conversione di AM e la selettività in MVE, prodotto desiderato, ottenute nelle prime 50 ore di reattività.



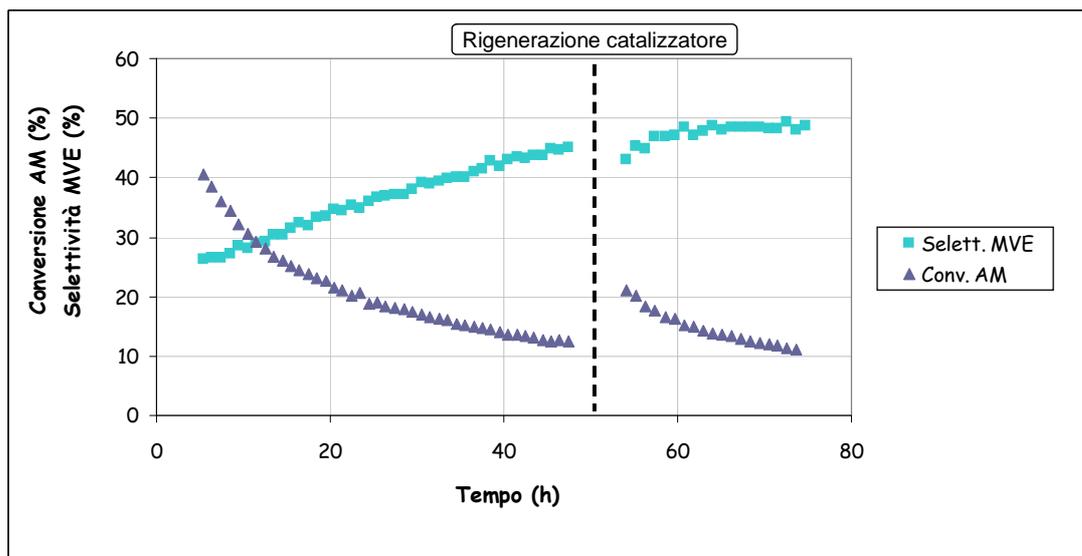
**Figura 4.40** Attività catalitica del campione 2.5Pd-S1 in funzione del tempo di reazione.

Nel grafico riportato, si può osservare come nel tempo la conversione tenda a diminuire (da 40 a 12%), mentre la selettività in MVE aumenti (da 25 a 45%).

In particolare, l'andamento relativo alla conversione suggerisce una disattivazione del catalizzatore che comporta un notevole calo della sua attività.

Con lo scopo di comprendere se si tratti di una disattivazione reversibile, dovuta alla presenza di specie alogenate adsorbite sulla superficie del catalizzatore, oppure irreversibile, causata dalla sinterizzazione delle particelle di Pd, è stata effettuata, direttamente in impianto, una rigenerazione del catalizzatore (a 350°C, per 2 ore con flusso di 50ml/min di H<sub>2</sub>). Al termine della riattivazione, si è ripreso con la prova catalitica, i cui risultati in termini di conversione e selettività sono riportati in Figura 4.41, come prosecuzione di quelli ottenuti precedentemente.

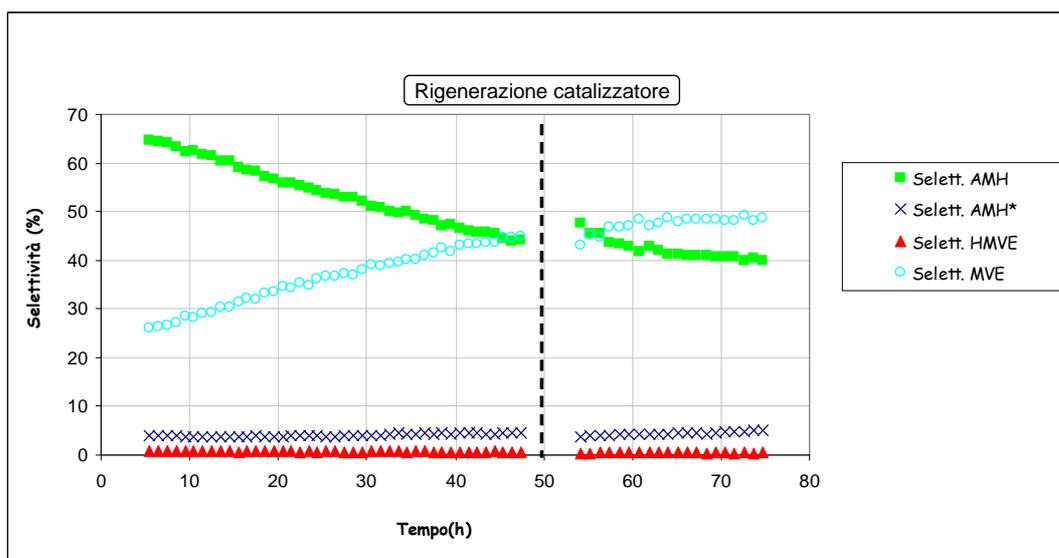
## 4-RISULTATI E DISCUSSIONE



**Figura 4.41** Attività catalitica del catalizzatore 2.5Pd-S1 prima e dopo la riattivazione.

Dal grafico si nota una leggera ripresa della conversione di AM (dal 12 % prima della riattivazione al 20% dopo) che poi tende a calare nuovamente, mentre la selettività in MVE subisce un lieve calo per poi aumentare nuovamente. Da tali risultati, non è possibile dedurre con certezza quale tipologia di disattivazione ha subito il catalizzatore preso in esame; infatti la ripresa della conversione potrebbe suggerire una disattivazione reversibile, ma non è così evidente da potere escludere la possibilità della sinterizzazione.

Per quanto riguarda la formazione dei sottoprodotti, si mostra in Figura 4.42 l'andamento delle varie selettività, confrontate con quella relativa al prodotto desiderato MVE.



**Figura 4.42** Andamenti delle selettività relative ai sottoprodotti e al prodotto desiderato (MVE), ottenuti con il catalizzatore monometallico 2.5Pd-S1, prima e dopo la riattivazione.

In primo luogo si osserva che la selettività in  $\text{CF}_3\text{O-CFCl-C}_2\text{FH}$  (AMH) possiede un andamento decrescente nel tempo, al contrario di quella relativa a MVE; invece le rimanenti dei prodotti insaturi si mantengono più o meno costanti con il procedere della prova.

Inoltre tra tutti i possibili prodotti, quello per cui il catalizzatore presenta maggiore selettività è AMH (65-40%), cioè il prodotto saturo, mentre per tutti i prodotti insaturi, MVE, AMH\* e HMVE, la selettività risulta minore.

Quindi il catalizzatore monometallico studiato presenta un notevole potere idrogenante, tipico del solo Pd, che cala nel tempo, poiché la selettività nel prodotto saturo diminuisce con il procedere delle prove.

Di conseguenza si può concludere che all'inizio delle prove la superficie del catalizzatore è totalmente ricoperta da  $\text{H}_2$ , poi con l'avanzare della reazione, vi sono anche specie alogenate adsorbite sulla superficie, le quali causano una diminuzione del potere idrogenante e un aumento della selettività in MVE.

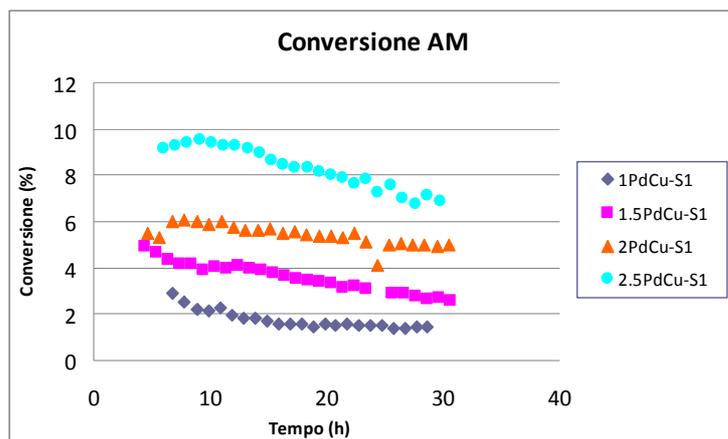
Infine, dall'andamento relativo alla selettività in HMVE, sottoprodotto che essenzialmente non si forma, si desume che questo catalizzatore non promuove reazioni di scambio alogeno-idrogeno su substrati insaturi (MVE e AMH\*).

#### **4.4.2 Sistemi bimetallici PdCu su MCM-41 da silicati: effetto della quantità di fase attiva**

Le prove catalitiche sui sistemi bimetallici PdCu-MCM-41 da silicati sono state svolte per due motivi. In primo luogo, per osservare l'andamento dell'attività dei catalizzatori bimetallici al variare del carico metallico, mantenendo costante il rapporto molare tra i due metalli (Pd:Cu=1). Il secondo motivo è dettato dalla volontà di comprendere quali modifiche sull'attività e le prestazioni del catalizzatore comporta l'inserimento di Cu nella fase attiva di solo Pd.

In Figura 4.43, si riportano gli andamenti delle conversioni di AM nel tempo, per ciascuna diversa composizione (per Pd da 1 a 2.5 % in peso e per Cu da 0.6 a 1.5 % in peso).

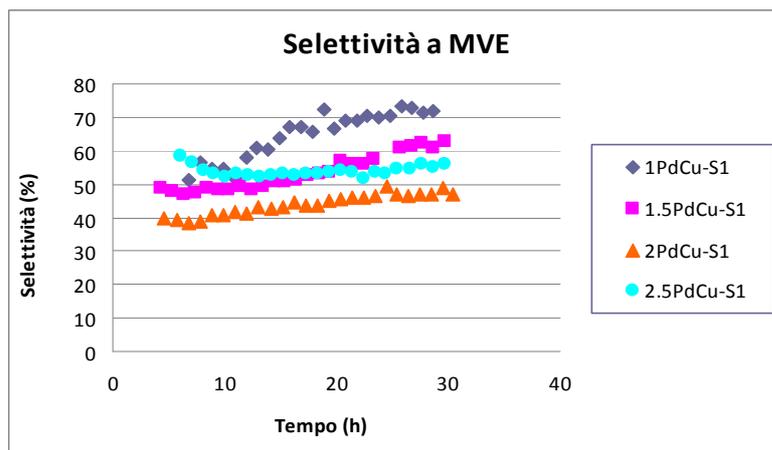
#### 4-RISULTATI E DISCUSSIONE



**Figura 4.43** Effetto della quantità di fase attiva sull'andamento della conversione di AM nel tempo, per i sistemi Pd/Cu su MCM-41 da silicati.

Dal grafico, è evidente come, all'aumentare della quantità di fase attiva, aumenti la conversione di AM; perciò incrementando il contenuto metallico di Pd e Cu il catalizzatore diventa più attivo. Inoltre l'andamento della conversione risulta più o meno costante nel tempo o leggermente calante, ma non si osserva un'evidente disattivazione, come invece avveniva nel caso della fase monometallica di Pd (catalizzatore "2,5Pd-S1), per la quale però la conversione iniziale di AM era notevolmente maggiore (40% contro 10%).

L'effetto della quantità di fase attiva sull'andamento della selettività nel prodotto desiderato, MVE, può essere osservato nella Figura 4.44.



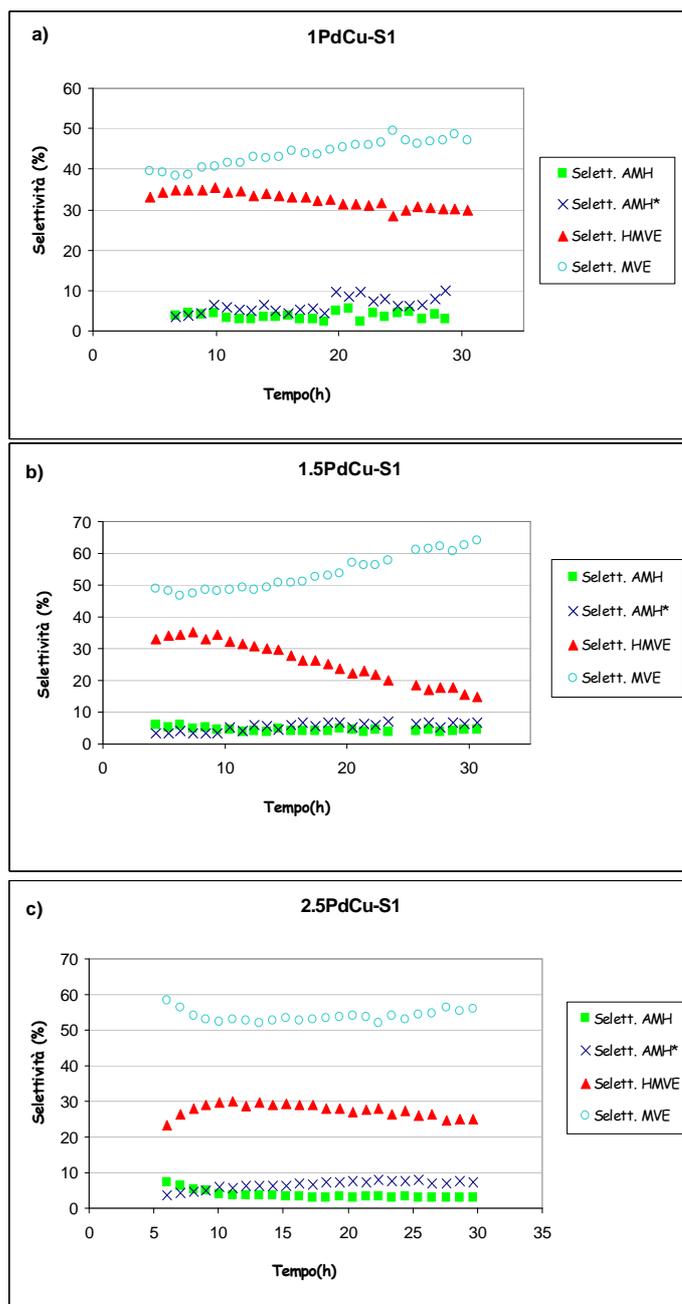
**Figura 4.44** Effetto della quantità di fase attiva sull'andamento della selettività in MVE nel tempo, per i sistemi PdCu su MCM-41 da silicati.

Osservando il grafico relativo alle selettività, non vi è un reale andamento con l'incremento del contenuto metallico, ma è il catalizzatore con il carico metallico minore (1% Pd e 0.6% Cu) a garantire la selettività in MVE maggiore, mentre per le altre composizioni si ottengono selettività leggermente minori. Inoltre il catalizzatore con il 2% di Pd e 1,2% di Cu, presenta la selettività in MVE più bassa in assoluto (40-50%) e non intermedia come aspettato dalla composizione. Esso quindi possiede un comportamento anomalo rispetto agli altri campioni e perciò, di seguito, verranno tralasciati i dati catalitici relativi a tale composizione, sulla base anche degli esiti ottenuti tramite le varie tecniche di caratterizzazione.

Infine risulta evidente come il catalizzatore con il contenuto metallico maggiore (2,5% Pd e 1,5% Cu) presenti un andamento della selettività in MVE più stabile nel tempo, rispetto agli altri campioni, anche se come valore minore.

Inoltre, con l'incremento del contenuto metallico si osserva una notevole formazione di sottoprodotti; a tale proposito si presentano di seguito i grafici delle selettività relative ai sottoprodotti e a MVE, per ciascuna composizione della fase attiva (Figura 4.45).

## 4-RISULTATI E DISCUSSIONE



**Figura 4.45** Effetto della quantità di fase attiva sull'andamento della selettività nei sottoprodotti ed in MVE nel tempo, per i sistemi PdCu su MCM-41 da silicati: a) 1PdCu-S1, b) 1.5PdCu-S1 e c) 2.5PdCu-S1.

Tutti i sistemi catalitici presentano la selettività maggiore nel prodotto desiderato e minore per tutti i sottoprodotti, tra cui quello che si forma maggiormente è il composto insaturo contenente un idrogeno al posto del fluoro (HMVE).

Il catalizzatore a maggior contenuto metallico (2,5% Pd e 1,5% Cu) nel tempo mostra un comportamento differente dagli altri. Esso, infatti, fornisce un andamento delle selettività in MVE e HMVE più stabili nel tempo; mentre per gli altri risulta molto più

evidente che la selettività in MVE aumenta contemporaneamente alla diminuzione di quella in HMVE.

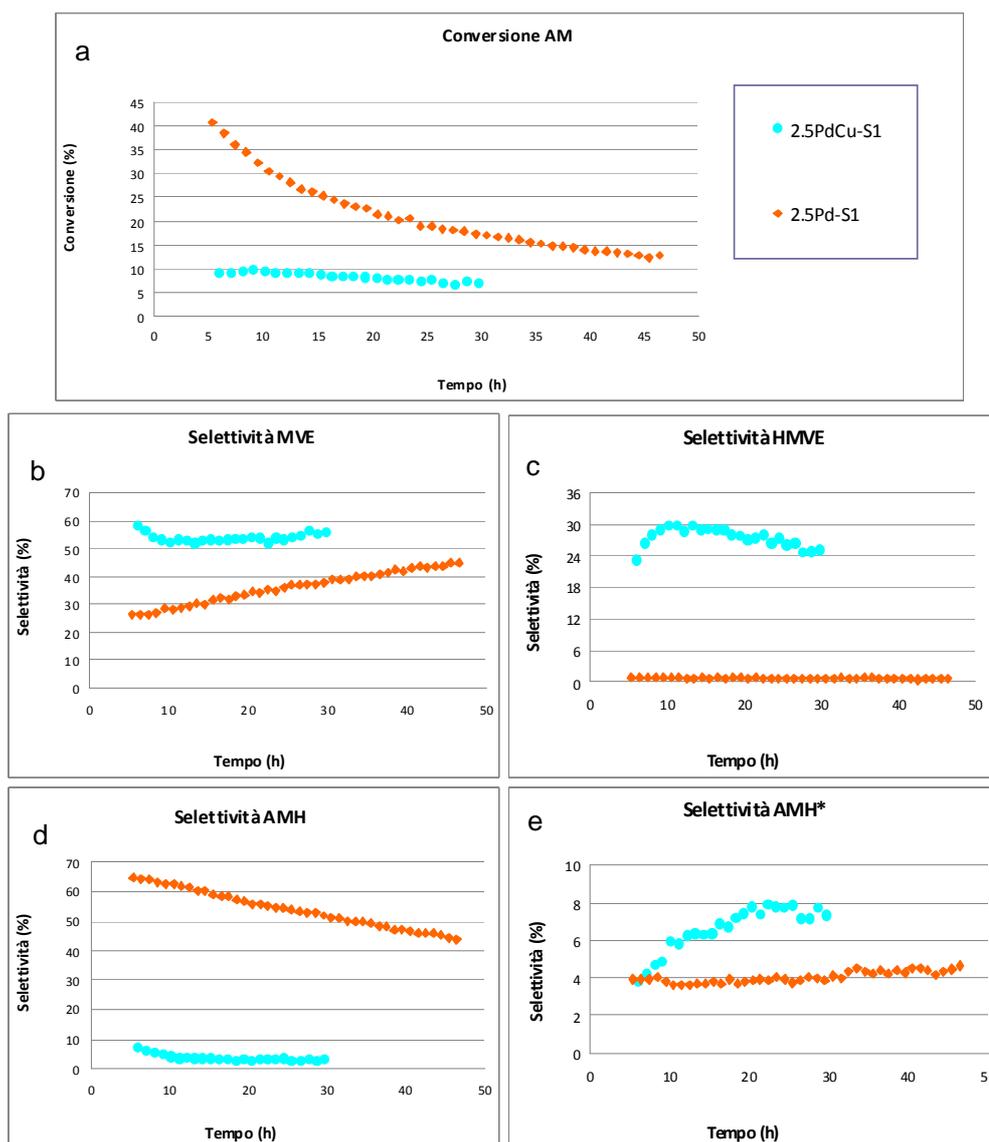
Dagli andamenti delle selettività caratteristici sempre del sistema a maggior contenuto metallico, si evidenzia, come questi rispecchino il meccanismo di reazione già descritto. Inizialmente (tra le prime 5 e 10 ore di reattività), è ben visibile la diminuzione della selettività in MVE contemporanea all'incremento della selettività in HMVE; ciò indica come la formazione del sottoprodotto HMVE derivi da una reazione consecutiva su MVE, il quale subisce uno scambio F-H, al contrario di quanto ipotizzabile sulla base delle forze di legame C-Cl e C-F. Infatti HMVE può formarsi anche attraverso una reazione consecutiva su AMH\*, tramite uno scambio Cl-H; tuttavia, tale percorso alternativo di formazione è difficilmente deducibile dall'andamento delle selettività, poichè la selettività relativa ad AMH\* non è sufficientemente apprezzabile.

Inoltre, il fatto che in seguito le selettività in MVE e HMVE invertano l'andamento nel tempo, rispettivamente da calante a crescente e viceversa, non sta a significare che il percorso di formazione suggerito non sia più valido, ma che la superficie del catalizzatore inizialmente è saturata di H atomico, perciò lo scambio F-H, che porta da MVE a HMVE, è maggiormente favorito, mentre con il procedere della reazione l'H<sub>2</sub> disponibile tende a diminuire, così come la formazione di HMVE.

Un confronto tra il catalizzatore bimetallico con più alto contenuto metallico e il sistema monometallico di solo Pd, poiché entrambi possiedono la stessa percentuale di Pd (2,5 %), è utile al fine di comprendere quali modifiche sull'attività del catalizzatore comporta l'aggiunta di un secondo metallo, Cu, alla fase attiva di Pd.

Vengono perciò riprese conversioni e selettività, già presentate, relative ai due sistemi (Figura 4.46); in particolare, per il sistema monometallico verranno considerati solamente i dati precedenti la rigenerazione del catalizzatore stesso.

## 4-RISULTATI E DISCUSSIONE



**Figura 4.46** Effetto dell'aggiunta di Cu alla fase attiva di solo Pd su conversione e selettività. Campioni 2.5Pd-S1 e 2.5PdCu-S1. a) conversione di AM e selettività in b) MVE, c) HMVE, d) AMH e e) AMH\*.

Dai risultati ottenuti, emerge come l'aggiunta di Cu alla fase attiva di solo Pd modifichi notevolmente l'attività del catalizzatore, sia in termini di conversione che di selettività nei diversi prodotti.

Per quanto riguarda la conversione di AM, essa risulta maggiore nel caso del sistema monometallico che però si disattiva assai velocemente, mentre il sistema bimetallico fornisce una conversione minore, ma sensibilmente più stabile nel tempo.

Gli andamenti delle diverse selettività risultano tutti differenti per i due sistemi considerati ed evidenziano il maggior potere idrogenante del catalizzatore a base di solo Pd. Quest'ultimo, infatti, presenta una selettività maggiore per il prodotto saturo AMH

che tende poi a calare, mentre per tutti gli altri prodotti insaturi (MVE, AMH\* e HMVE) le selettività sono minori e nel caso peggiore, quello di HMVE, il composto non si forma.

Il sistema bimetallico PdCu, invece, risulta molto più selettivo nel prodotto desiderato, MVE, e anche verso gli altri prodotti instaturi (HMVE e AMH\*), mentre per AMH presenta la selettività minore.

Perciò l'aggiunta di Cu alla fase di solo Pd comporta una notevole variazione dell'attività catalitica; in particolare la conversione di AM diminuisce, ma viene incrementata la selettività in MVE, al punto che esso diviene il prodotto maggioritario. Infatti, l'introduzione di Cu è stata effettuata con lo scopo di limitare il forte potere idrogenante del Pd, in modo da aumentare la selettività nel prodotto insaturo voluto.

Inoltre, il sistema monometallico tende a dare prevalentemente scambio Cl-H su AM, mentre con l'aggiunta di Cu, si ha la propensione a dare scambio F-H su MVE, poiché si forma HMVE.

In conclusione, l'effetto della quantità di fase attiva è ben visibile dall'andamento delle conversioni di ciascun sistema, infatti con l'incremento del contenuto metallico, aumenta la conversione di AM; mentre dall'andamento delle selettività, si ricavano solo informazioni riguardo al meccanismo di reazione, poiché i diversi sistemi possiedono selettività simili sia nei confronti di MVE che dei sottoprodotti. Poiché le selettività in MVE risultano simili, nonostante vari il contenuto metallico, significa che per tutti i catalizzatori considerati le specie attive in reazione sono simili, come testimoniano anche le analisi XRD.

Infine, dal confronto dei dati relativi al sistema monometallico di Pd e a quello bimetallico PdCu, emerge che l'aggiunta di Cu provoca un notevole cambiamento nell'attività catalitica sia in termini di conversione che di selettività; in particolare, il Cu porta alla diminuzione del potere idrogenante caratteristico del Pd e favorisce la formazione dei prodotti insaturi.

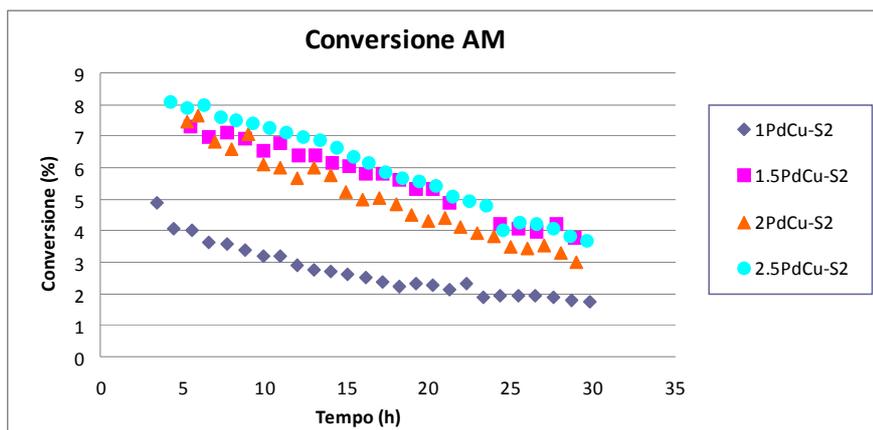
#### **4.4.3 Sistemi bimetallici PdCu su MCM-41 da TEOS: effetto della metodologia di sintesi**

Le prove catalitiche sui sistemi bimetallici Pd-Cu su MCM-41 da TEOS permettono di osservare eventuali cambiamenti nelle prestazioni dei catalizzatori, dovuti alla diversa metodologia seguita per la sintesi del supporto mesoporoso.

#### 4-RISULTATI E DISCUSSIONE

Inoltre anche su questi sistemi è possibile notare l'effetto della quantità di fase attiva, poiché sono state riprodotte le stesse quantità dei due metalli Pd e Cu relative ai sistemi PdCu su MCM-41 da silicati, mantenendo sempre costante il rapporto molare Pd/Cu, pari a 1.

In Figura 4.47, si riportano gli andamenti delle conversioni di AM nel tempo, per ogni composizione (per Pd da 1 a 2.5 % in peso e per Cu da 0.6 a 1.5 % in peso).

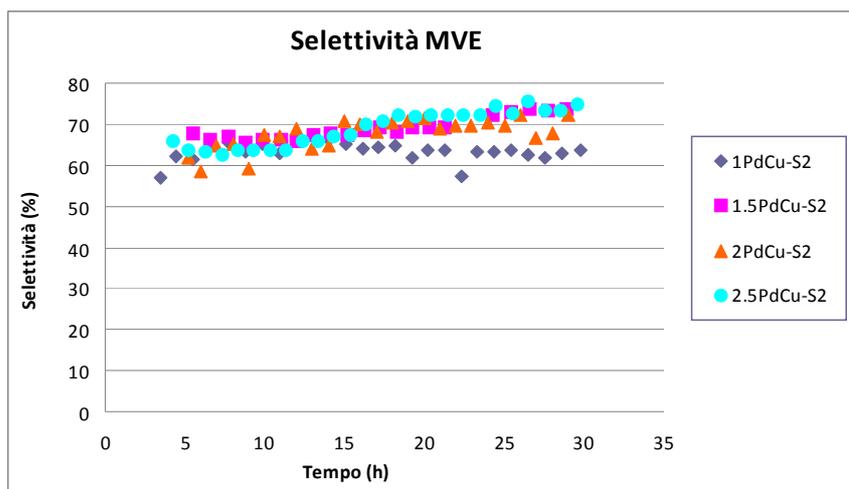


**Figura 4.47** Effetto della quantità di fase attiva sull'andamento della conversione di AM nel tempo, per i sistemi PdCu su MCM-41 da TEOS.

A differenza dei sistemi da silicati, in questo caso l'effetto della quantità di fase attiva è meno evidente, ma anche per questa serie di catalizzatori all'aumentare della quantità di fase attiva si osserva un incremento della conversione di AM. Inoltre i catalizzatori da TEOS presentano una conversione (massima 8,5%) minore di qualche punto percentuale rispetto a quella dei sistemi da silicati (massima 10 %).

Da questi andamenti si deduce anche che questi catalizzatori si disattivano più velocemente rispetto a quelli già studiati, per i quali gli andamenti sono più costanti nel tempo.

L'effetto della quantità di fase attiva sull'andamento della selettività nel prodotto desiderato, MVE, può essere osservato nella Figura 4.48.

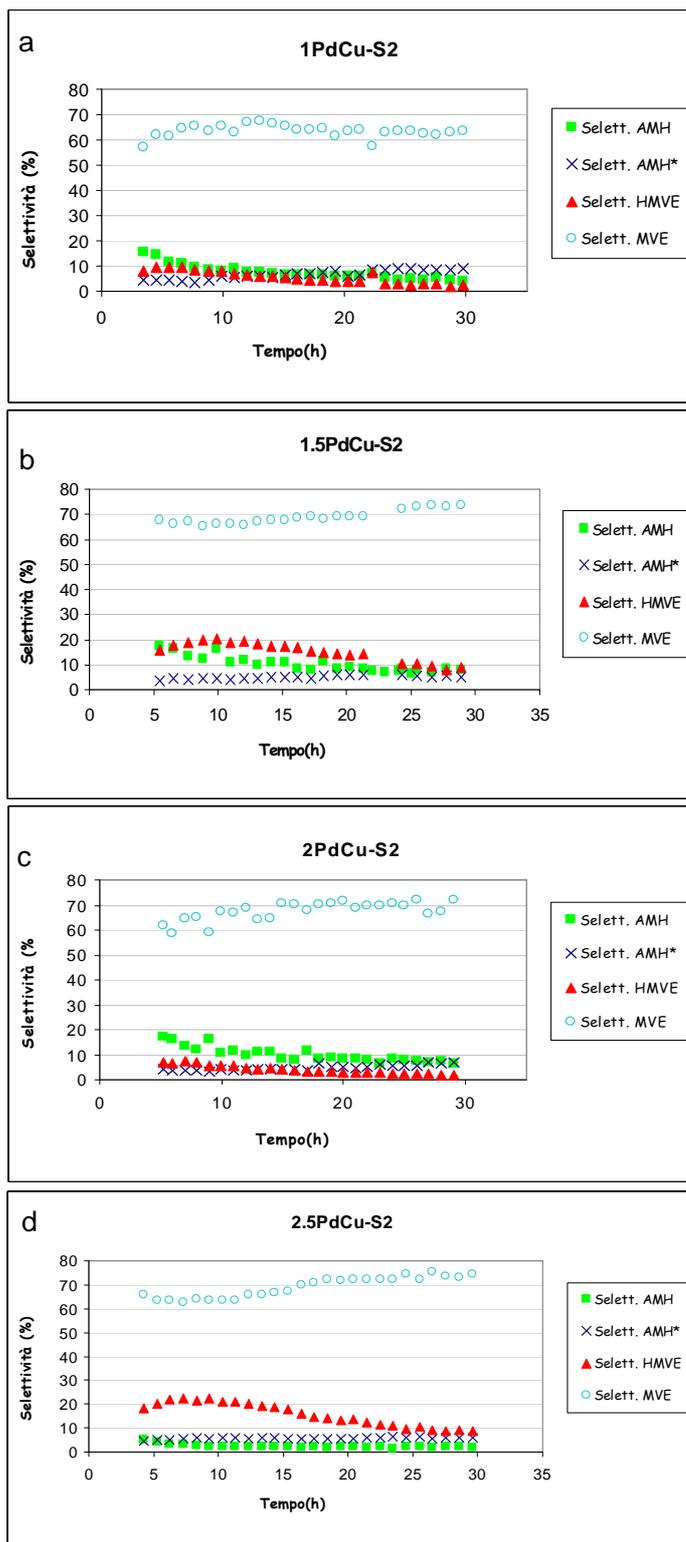


**Figura 4.48** Effetto della quantità di fase attiva sull'andamento della selettività in MVE nel tempo, per i sistemi PdCu su MCM-41 da TEOS.

I quattro sistemi possiedono selettività simili tra loro, mentre nel caso dei sistemi da silicati si diversificavano in modo maggiore; inoltre le selettività in MVE ottenute con i catalizzatori bimetallici PdCu su MCM-41 da TEOS risultano, in generale, maggiori di qualche punto percentuale rispetto a quella fornite dai sistemi da silicati (57-76% per sistemi da TEOS e 38-73% per sistemi da silicati). Un' ulteriore differenza risiede nel fatto che il sistema a minor contenuto metallico (1% Pd e 0,6% Cu) da TEOS mostra la selettività minore in MVE, che risulta invece massima per lo stesso da silicati. Un aspetto in comune tra le due serie di catalizzatori è che in entrambi i casi la selettività in MVE possiede un andamento crescente nel tempo, anche se più accentuato per i sistemi da silicati.

Per descrivere in modo più completo la prestazione dei sistemi studiati, si presentano di seguito le selettività relative ai sottoprodotti, e quella in MVE, per ciascuna composizione della fase attiva (Figura 4.49).

## 4-RISULTATI E DISCUSSIONE



**Figura 4.49** Effetto della quantità di fase attiva sull'andamento della selettività nei sottoprodotti ed in MVE nel tempo, per i sistemi PdCu su MCM-41 da TEOS: a) 1PdCu-S2, b) 1.5PdCu-S2, c) 2PdCu-S2 e d) 2.5PdCu-S2.

Confrontando gli andamenti delle selettività per le due tipologie di sistemi studiati, da silicati e da TEOS, emerge una differenza evidente: la selettività in HMVE è visibilmente minore per i catalizzatori PdCu su MCM-41 da TEOS. Perciò questi sistemi non promuovono lo scambio F-H su MVE, a differenza dei catalizzatori sintetizzati seguendo la metodologia da silicati; tale differenza è probabilmente dovuta alla diversa tipologia di sintesi del supporto.

Per quanto riguarda la selettività nei confronti degli altri sottoprodotti, per entrambe le tipologie di sistemi si ottengono andamenti simili.

In conclusione, sui sistemi da TEOS l'effetto della quantità di fase attiva è difficilmente visibile, soprattutto per le composizioni maggiori dell'1% di Pd e 0,6% di Cu, le quali presentano valori molto simili tra loro. Lo stesso accade anche per la selettività in MVE, per la quale non si notano particolari differenze al variare della composizione della fase attiva. Anche per questi catalizzatori, così come per quelli da silicati, le specie attive in reazione sono simili poiché forniscono selettività in MVE non molto differenti e ciò è, ancora una volta, testimoniato dalle analisi XRD, le quali evidenziano la presenza delle stesse fasi in tutti i campioni.

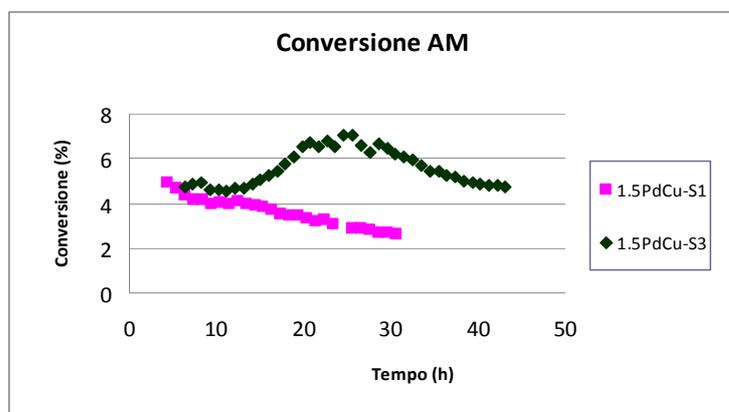
I sistemi da TEOS si diversificano soprattutto per la selettività in HMVE che risulta minore rispetto a quella fornita dai sistemi da silicati. Tale discrepanza è probabilmente imputabile alla diversa tipologia di sintesi del supporto mesoporoso; in particolare, potrebbe essere dovuta a due fattori:

- diversa acidità dei sistemi ottenuti da silicati per la possibile presenza di sodio nel prodotto finale. Il sodio infatti proviene dal precursore inorganico (sodio silicato) utilizzato durante la sintesi di MCM-41; mentre, utilizzando il TEOS, i sistemi ottenuti non contengono Na.
- probabile differenza nell' introduzione di Cu nella struttura mesoporosa; essa può essere dovuta alla diversa metodologia di sintesi. Il Cu potrebbe avere coordinazioni diverse nei due sistemi e quindi creare vacanze e modificare le caratteristiche della fase attiva<sup>[24]</sup>.

#### 4.4.4 Sistemi bimetallici PdCu su MCM-41 da silicati: sintesi alternative

In quest'ultima parte, vengono presentati i dati ottenuti eseguendo le prove catalitiche su i sistemi in cui la fase attiva PdCu è stata inserita sulla silice mesoporosa da silicati tramite metodologie alternative; in particolare, mediante l'aggraffaggio dei metalli Pd e Cu su MCM-41 preformata da silicati e la sintesi tramite precursori metallici nella forma di nanoparticelle. Per entrambe le metodologie di inserimento, la quantità di fase attiva corrisponde al 2,4 % p di metallo totale, ovvero 1,5 % di Pd e 0,9 % di Cu; di seguito, le prestazioni in impianto di laboratorio di questi sistemi sono confrontate con quelle relative al sistema ottenuto da silicati tramite sintesi classica (S1), avente lo stesso contenuto in metalli.

Di seguito, vengono riportati i risultati ottenuti dalla prova catalitica effettuato sul catalizzatore sottoposto ad aggraffaggio della fase attiva (S3), relativi a conversione e selettività nei vari prodotti (Figura 4.5°), messi a confronto con le prestazioni dello stesso sistema proveniente da sintesi classica (S1).



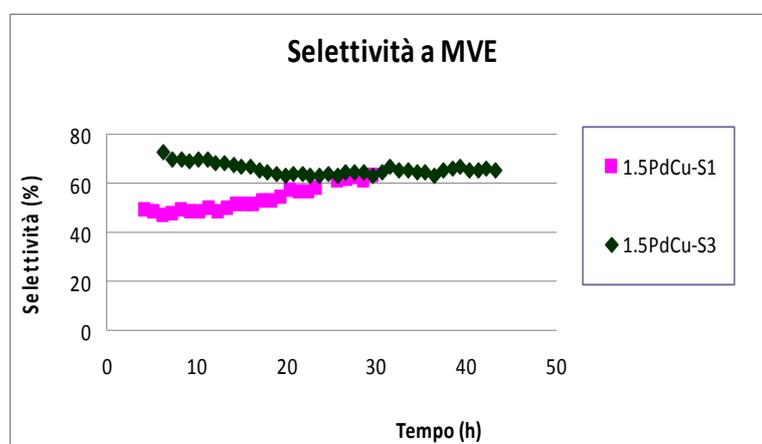
**Figura 4.50** Effetto della diversa metodologia di inserimento della fase attiva su MCM-41, sulla conversione di AM.

Risulta evidente come il sistema, ottenuto per aggraffaggio della fase attiva, fornisca una conversione maggiore di qualche punto percentuale. Inoltre il relativo andamento nel tempo, crescente poi calante, è dovuto al fatto che il catalizzatore non ha subito il trattamento di riduzione prima di essere caricato in impianto; perciò nelle prime 20 ore della prova avviene attivazione del catalizzatore, grazie alla presenza di H<sub>2</sub> e

temperature elevate, con attività e quindi conversione crescente, poi dopo le 30 ore il sistema inizia a disattivarsi.

La scelta di evitare il trattamento di riduzione prima della prova catalitica è stata dettata dalla volontà di preservare il sistema di aggraffaggio dei metalli sul supporto, che altrimenti avrebbe potuto degradarsi durante la riduzione a 350°C, temperatura più elevata di quella utilizzata in impianto.

Per quanto riguarda la selettività nel prodotto desiderato, MVE, si riportano i risultati ottenuti in Figura 4.51, sempre messi a confronto con le prestazioni dello stesso sistema proveniente da sintesi classica (S1).

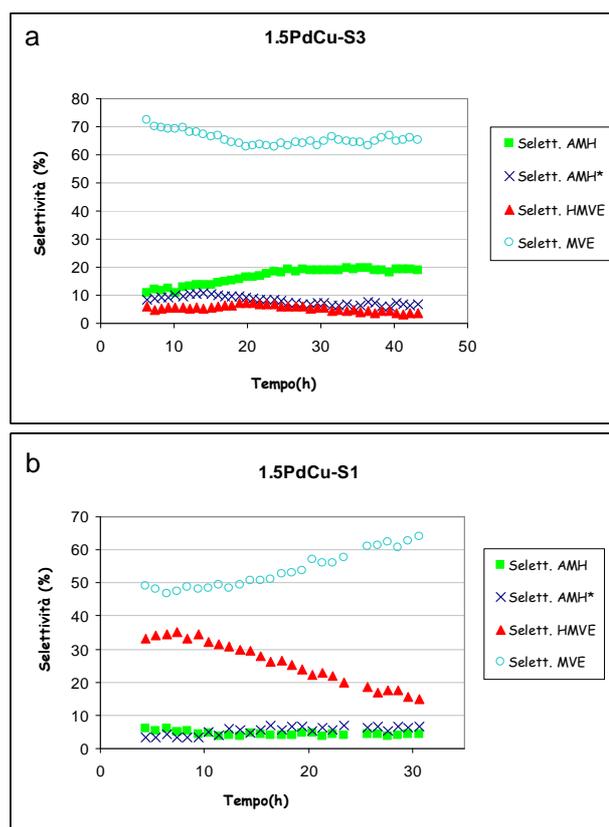


**Figura 4.51** Effetto della diversa metodologia di inserimento della fase attiva su MCM-41, sulla selettività in MVE.

La selettività in MVE risulta maggiore per il sistema da aggraffaggio, soprattutto nelle prime 30 ore di reattività. Perciò, tale sistema fornisce una conversione di AM ed una selettività in MVE maggiori; ciò suggerisce che vi sia una maggiore disponibilità di fase attiva sulla superficie ed un contatto più intimo tra i due metalli Pd e Cu e quindi un effetto sinergico maggiore.

Le selettività nei sottoprodotti sono riportate in Figura 4.52 insieme a quella in MVE per entrambi i sistemi.

## 4-RISULTATI E DISCUSSIONE



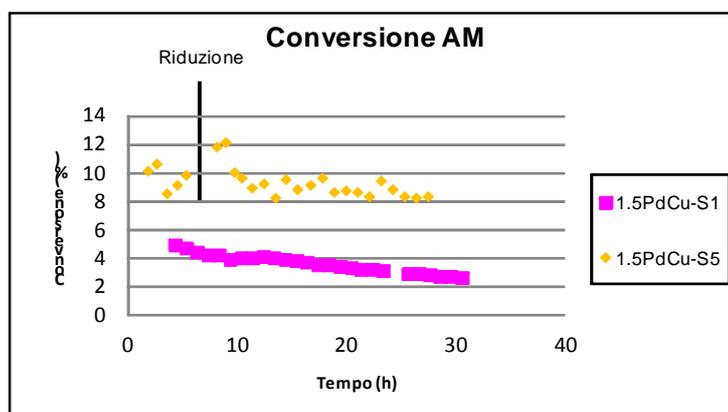
**Figura 4.52** Effetto della diversa metodologia di inserimento della fase attiva sul supporto MCM-41 da silicati, sulla selettività nei sottoprodotti ed in MVE. Campioni a) 1.5PdCu-S1 e b) 1.5PdCu-S1.

Dai dati si evince che il sistema alternativo a quello proveniente da sintesi “bulk” possiede una selettività maggiore, oltre che in MVE, anche in AMH; perciò tale sistema catalitico facilita lo scambio Cl-H su AM, mentre gli scambi F-H su MVE e Cl-H su AMH\*, entrambi a dare HMVE, non sono favoriti poiché la selettività nei confronti di HMVE è bassa.

Osservando i diversi andamenti nel tempo, si nota che per il sistema ottenuto con la metodologia dell’aggraffaggio, la selettività in MVE cala, mentre quella in AMH aumenta. Ciò sta a significare che durante la prova catalitica avviene una modifica della fase attiva, tale per cui si perde in selettività nel prodotto insaturo desiderato (MVE) e si ha un incremento del potere idrogenante del sistema, indicato dall’aumento della selettività in AMH, sottoprodotto saturo, ottenuto dallo scambio di un atomo di Cl con uno di H. L’incremento del potere idrogenante del sistema preso in esame è provato anche dall’andamento della selettività in AMH\*, sottoprodotto insaturo; infatti anch’essa tende a diminuire nel corso del tempo.

In conclusione, il sistema ottenuto per aggraffaggio della fase attiva, nel corso della prova in impianto, subisce delle modifiche, tali per cui la selettività nel prodotto voluto diminuisce poiché viene meno il contatto intimo tra i due metalli che avviene solo inizialmente, nelle prime 20 ore, in cui l'effetto sinergico tra Pd e Cu favoriva la formazione di MVE. Infine, a differenza dell'analogo sistema da silicati, questo non favorisce lo scambio F-H su MVE.

Di seguito, vengono riportati i risultati di conversione (Figura 4.53) e selettività ottenuti dalle prove catalitiche effettuate sul catalizzatore preparato tramite sintesi con nanoparticelle metalliche (S5), posti a confronto con le prestazioni del sistema, con lo stesso contenuto metallico, proveniente da sintesi classica (S1).



**Figura 4.53** Effetto dei precursori metallici diversi, cloruri (S1) e nanoparticelle (S5), sulla conversione di AM.

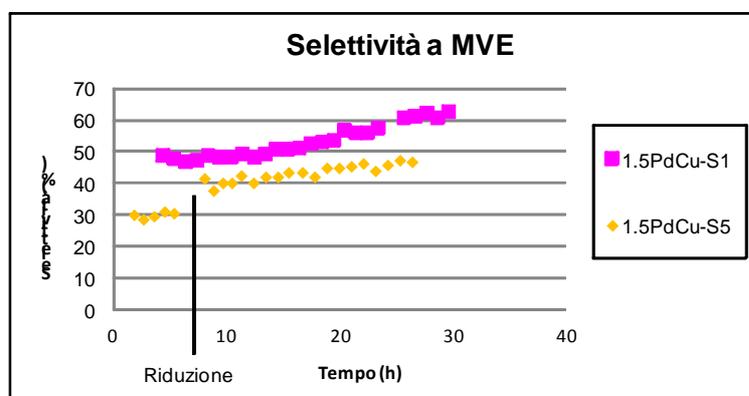
Dal confronto dei dati relativi alla conversione di AM, risulta evidente come il sistema ottenuto da nanoparticelle metalliche fornisca la conversione maggiore, anche rispetto ai valori ottenuti con gli altri sistemi, da aggraffaggio e da TEOS, con lo stesso contenuto metallico. L'andamento della conversione nel tempo risulta però meno stabile rispetto al catalizzatore PdCu su MCM-41 da silicati, ottenuto tramite sintesi classica (S1).

In particolare, si ricorda che questo catalizzatore (1,5PdCu-S5) è stato caricato in impianto senza avere subito il trattamento di riduzione, poiché teoricamente dalla sintesi descritta nel paragrafo precedente, si dovrebbe ottenere una sospensione di nanoparticelle metalliche già nella forma ridotta che dovrebbe restare tale anche dopo la calcinazione. Nonostante ciò, dopo le prime 5 ore di reattività, si è deciso di eseguire un trattamento di

#### 4-RISULTATI E DISCUSSIONE

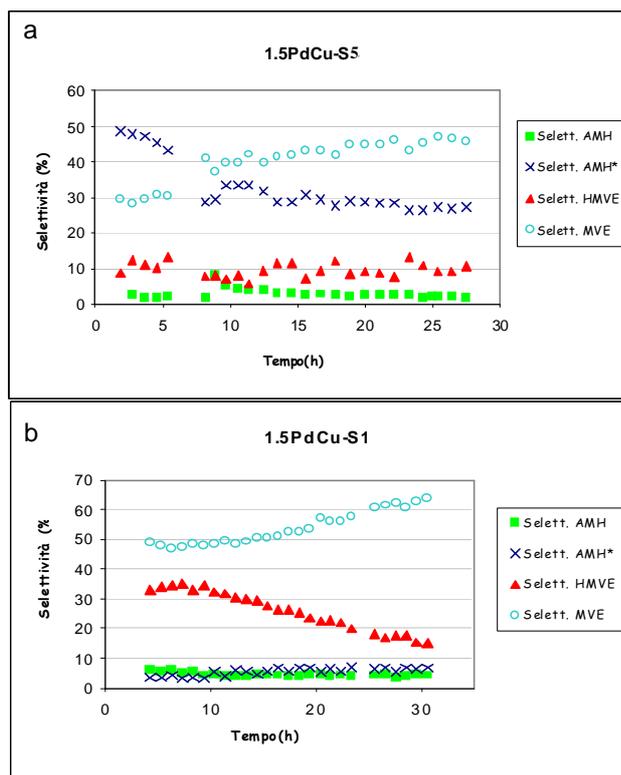
riduzione direttamente in impianto, riproducendo le condizioni classiche (3 ore, 330 °C con 50 ml/min di H<sub>2</sub>), poiché l'attività catalitica non risultava molto stabile. Al termine della riduzione si è ripreso con la prova catalitica, e dai dati riportati si nota che vi è una notevole ripresa nell'attività del sistema catalitico considerato (fino al 12 %). Il sistema calcinato non presenta metalli in uno stato stabile in H<sub>2</sub>, come per altro confermato dall'analisi XRD che evidenzia la presenza di una fase mista di ossidi PdCu segregati.

Per quanto riguarda la selettività nel prodotto desiderato, MVE, si riportano i risultati ottenuti in Figura 4.54, sempre messi a confronto con le prestazioni dello stesso sistema proveniente da sintesi classica (S1).



**Figura 4.54** Effetto dei precursori metallici diversi, cloruri (S1) e nanoparticelle (S5), sulla selettività in MVE.

La selettività in MVE è di qualche punto percentuale minore per il sistema ottenuto con la metodologia delle nanoparticelle metalliche, ma entrambi i catalizzatori presentano un andamento crescente dei valori nel tempo. Da tale osservazione, si può dedurre che per il sistema con nanoparticelle il contatto tra i due metalli è meno intimo, con conseguenze negative sulla selettività in MVE; questa diversa relazione tra Pd e Cu causa effetti visibili anche sugli andamenti delle selettività nei sottoprodotti, riportate in Figura 4.55, insieme a quella in MVE.



**Figura 4.55** Effetto dei precursori metallici diversi, cloruri (S1) e nanoparticelle (S5), sulla selettività nei sottoprodotti ed in MVE. Campioni a) 1.5PdCu-S5 e b) 1.5PdCu-S1.

Dall'analisi dei dati, si evince che il sistema preparato da nanoparticelle preformate, oltre a fornire una selettività in MVE minore e meno stabile nel tempo, possiede una selettività in  $\text{CF}_3\text{-O-CCl=CF}_2$  (AMH\*) maggiore e decrescente con il procedere della prova catalitica, ed una selettività in  $\text{CF}_3\text{O-CFCICHF}_2$  (AMH) minore e più costante nel tempo. Questo diverso comportamento del sistema catalitico è dovuto alla differente tipologia di contatto tra i due metalli, ottenuta tramite una metodologia di inserimento della fase attiva alternativa. Infatti questo catalizzatore possiede un minor potere idrogenante, poiché la selettività nel sottoprodotto saturo AMH è più bassa, così come quella in MVE e si ha la tendenza a formare AMH\*, sottoprodotto insaturo, in cui viene eliminato un atomo di fluoro.

Per quanto riguarda la selettività in HMVE non si notano particolari differenze; perciò si può supporre che per il sistema, ottenuto tramite la metodologia delle nanoparticelle metalliche, si abbia un comportamento differente a causa della diversa interazione tra Pd e Cu; ciò comporta un minor potere idrogenante ed una tendenza nel formare anche AMH\* oltre a MVE.

#### 4-RISULTATI E DISCUSSIONE

Infine, dai numerosi confronti effettuati si può concludere che:

- inserendo Cu nella fase attiva di solo Pd avvengono notevoli modifiche su attività e prestazioni del catalizzatore;
- Effetti interessanti si ottengono variando il contenuto metallico di Pd e Cu; questi sono meglio visibili per i sistemi con supporto di MCM-41 da silicati rispetto a quelli da TEOS;
- Cambiando tipologia di precursore di silice, silicati e TEOS, non si hanno particolari variazioni nelle prestazioni del catalizzatore, se non per quanto riguarda l'andamento della selettività in HMVE;
- Intraprendendo vie di sintesi alternative per l'inserimento della fase attiva nel supporto di MCM-41 da silicati, si ottengono sistemi con caratteristiche e comportamenti notevolmente differenti, a causa della diversa tipologia di interazione tra Pd e Cu, come è possibile dedurre dagli andamenti delle conversioni e selettività nel tempo.

## CONCLUSIONI

Durante il periodo di tesi, sono state svolte diverse attività orientate principalmente a migliorare la metodologia di preparazione di catalizzatori PdCu supportati su supporti mesoporosi di tipo MCM-41. In particolare, si è cercato di indagare sulle cause che portano ad una distribuzione della fase attiva (palladio e rame) non omogenea, in termini di dimensioni e composizione delle particelle metalliche.

Prima di focalizzare l'attenzione sulla preparazione del catalizzatore, si è caratterizzato in modo completo la struttura del solo supporto mesoporoso MCM-41. Dai risultati delle varie analisi, si è potuto concludere che sia la sintesi da silicati (S1) che quella da TEOS (S2) permettono di ottenere la fase esagonale tipica dell'MCM-41. Ma nel primo caso (sintesi da silicati) il supporto è meglio definito strutturalmente anche se con pareti silicee meno spesse, rispetto all'MCM-41 da TEOS; quest'ultima risulta meno definita dal punto di vista della struttura, ma caratterizzata da una maggior resistenza meccanica, grazie alla pareti di silice di dimensioni maggiori.

In seguito, si è proseguito con la preparazione di MCM-41 contenente metalli tramite la metodologia denominata "bulk" o "in situ", con cui si effettua l'inserimento dei metalli direttamente durante la sintesi dell'MCM-41. La metodologia "bulk" è stata applicata prima per la sintesi di sistemi monometallici di Pd e Cu, poi per l'ottenimento dei sistemi catalitici bimetallici PdCu con rapporto molare 1:1.

Dalla caratterizzazione dei sistemi monometallici Pd-MCM-41 e Cu-MCM-41 è emerso che nonostante la presenza dei precursori dei metalli nel corso della sintesi, la struttura mesoporosa viene ottenuta ugualmente anche se con un leggero calo dell'area superficiale, rispetto all'MCM-41 esente da metalli.

Dallo studio dei sistemi bimetallici PdCu ottenuti da silicati, si è potuto osservare che l'incremento della quantità di fase attiva (da 1,6 a 4 % p. di metallo totale) non

## CONCLUSIONI

comporta particolari cambiamenti nelle caratteristiche strutturali e di idrofilicità dei materiali. Tutti questi sistemi presentano la struttura tipica dell'MCM-41 ed una fase mista di PdCu in forma di agglomerati di dimensioni elevate, già dopo il trattamento di calcinazione, come indicato dall'analisi XRD e dalle immagini TEM. L'interazione tra Pd e Cu è sempre presente, come evidenziato tramite l'analisi TPR, ma varia con il contenuto di fase attiva. Infine, i campioni bimetallici, così come l'MCM-41 senza metalli, possiedono una buona affinità con l'acqua, fornendo una perdita di peso dal 35 al 47% durante l'analisi TGA, effettuata dopo essere stati in ambiente saturo di acqua per 24 ore.

Con lo scopo di valutare quale effetto avesse la metodologia di sintesi nei sistemi bimetallici, si è proseguito con la preparazione dei catalizzatori PdCu supportati su MCM-41 da TEOS, variando il contenuto di fase attiva (da 1,6 a 4 % p di metallo totale). Anche in questi sistemi, è sempre presente la fase esagonale tipica dell'MCM-41, anche se meno regolare e definita. Per quanto riguarda la fase attiva, come nel caso dei sistemi bimetallici da silicati, i metalli Pd e Cu sono presenti in fase mista nella forma di aggregati, già dopo calcinazione a 540 C°.

Dal punto di vista dell'attività catalitica, sarebbe opportuno ottenere una fase attiva distribuita omogeneamente, nella forma di lega metallica e con particelle metalliche di dimensioni ridotte; per questo motivo si è deciso investigare le cause che possono portare alla presenza di particelle metalliche con dimensioni elevate e le possibili soluzioni.

La prima causa ipotizzata è stata la fase di calcinazione statica a 540 °C. Questo passaggio è necessario per permettere l'eliminazione del templante (CTABr) usato per la sintesi ma potrebbe determinare la sinterizzazione incontrollata della fase attiva. E' stato perciò messo a punto un metodo alternativo per la rimozione del templante, basato sullo scambio ionico. Il sistema bimetallico, sottoposto a questo scambio ionico, presenta particelle metalliche di dimensioni medie minori rispetto ai campioni sottoposti a calcinazione statica, ma ancora piuttosto grandi. La calcinazione quindi non sembra essere la causa principale della presenza di particelle metalliche agglomerate ed aventi dimensioni maggiori a quelle desiderate.

## CONCLUSIONI

Per questo motivo si è studiato il trattamento con microonde utilizzato nella fase di sintesi, poiché la causa principale dell'agglomerazione sembra essere a monte della fase di calcinazione statica. Uno studio effettuato sull'andamento delle dimensioni delle particelle metalliche con l'incremento della durata del trattamento, ha evidenziato che già dopo la prima mezz'ora la fase metallica è in forma di aggregati. Infatti, dai risultati delle analisi XRD, eseguite sui campioni essiccati, si comprende che sottoponendo il materiale al trattamento con microonde per tempi più o meno lunghi non si ottengono particolari differenze nelle caratteristiche della fase metallica. Perciò, si può concludere che la causa della formazione degli agglomerati metallici sembra risiedere nella fase di sintesi ed in particolare nel pH necessario che, essendo basico, potrebbe provocare la precipitazione degli idrossidi di Pd e Cu.

Per evitare la precipitazione degli idrossidi di Pd e Cu sono state esplorate vie sintetiche alternative:

- Sintesi a pH acidi; questa via di sintesi alternativa prevede la formazione della struttura di MCM-41 a pH acidi, sempre tramite condensazione della silice attorno alle micelle di templante.
- Aggraffaggio su MCM-41 preformata della fase metallica, tramite precursori inorganici.
- Sintesi "bulk" da silicati con nanoparticelle metalliche preformate come precursori della fase attiva.

Tra le vie sintetiche alternative investigate, quella che ha fornito i risultati più promettenti è sicuramente la sintesi con nanoparticelle preformate, con cui si ottiene un materiale PdCu-MCM-41 con una fase attiva ben distribuita e costituita da particelle di piccole dimensioni. In questo caso, è però la fase di calcinazione statica a 540 °C a provocare l'agglomerazione delle particelle di Pd/Cu che possiedono nel prodotto finito dimensioni simili a quelle degli altri sistemi. Quindi tramite la sintesi con nanoparticelle preformate si è evitata l'agglomerazione delle particelle metalliche durante la sintesi, ma non durante la calcinazione; perciò la metodologia di rimozione del templante sarà oggetto di studi futuri.

## CONCLUSIONI

I catalizzatori preparati sono stati utilizzati in impianto di laboratorio per la reazione di dechlorurazione, con idrogeno in fase gas, di 1,2-dicloro-1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etano (AM) ad 1,2,2-trifluoro-1-(trifluorometossi)etene (MVE), con lo scopo di poter monitorare e comprendere come, le modifiche apportate alla procedura di sintesi e di preparazione del catalizzatore, si ripercuotono sulla prestazione del catalizzatore stesso.

Il catalizzatore avente la fase attiva costituita da solo Pd ha mostrato un'elevata attività idrogenante, ma l'andamento relativo alla conversione suggerisce una disattivazione del catalizzatore che comporta un notevole calo della sua attività, il quale si ripercuote negativamente sulla conversione di AM nel tempo. Il sistema a base di Cu si è mostrato totalmente inattivo nei confronti dei reagenti (AM e H<sub>2</sub>).

In seguito, sono stati provati in impianto i sistemi bimetallici PdCu. L'aggiunta di Cu provoca un notevole cambiamento nell'attività catalitica del solo Pd, sia in termini di conversione, la quale risulta minore, che di selettività, quella in MVE è maggiore. In particolare, il Cu porta alla diminuzione del potere idrogenante caratteristico del Pd, favorisce lo scambio F-H su MVE e rallenta la disattivazione del catalizzatore.

Dai risultati delle prove catalitiche, emerge che le tre diverse metodologie di sintesi, da silicati (S1), da TEOS (S2) e da nanoparticelle metalliche preformate (S5), a parità di contenuto metallico e con Pd/Cu =1:1 molare, forniscano principalmente prestazioni diverse in impianto.

Il sistema ottenuto con nanoparticelle preformate come precursori metallici fornisce la conversione di AM maggiore, la quale mostra comunque un andamento decrescente nel tempo, come per gli altri due sistemi, da silicati e da TEOS. Inoltre il catalizzatore che si disattiva più velocemente è il sistema preparato da TEOS.

Gli andamenti della selettività in MVE nel tempo mostrano che è il sistema da TEOS a fornire la prestazione migliore, mentre quello ottenuto tramite metodologia con nanoparticelle mostra la selettività minore in MVE.

Interessanti sono anche gli andamenti delle selettività nei diversi sottoprodotti, con cui vengono evidenziate ancora di più le differenze nelle prestazioni catalitiche dei tre sistemi considerati.

In particolare, si nota che:

- Il sistema a partire da silicati presenta come sottoprodotto principale  $\text{CF}_3\text{O-CH=CF}_2$  (HMVE), perciò ha tendenza a dare scambio F-H su  $\text{CF}_3\text{O-CF=CF}_2$  (MVE);
- Il sistema da TEOS possiede una selettività in HMVE più bassa, rispetto al sistema da silicati, ma essa risulta comunque maggiore delle selettività negli altri sottoprodotti (AMH e AMH\*);
- Il sistema ottenuto con nanoparticelle preformate fornisce la selettività maggiore in  $\text{CF}_3\text{O-CCl=CF}_2$  (AMH\*), oltre che in MVE; ciò è causato probabilmente da una differente tipologia di contatto tra i due metalli, Pd e Cu, dovuta alla via sintetica alternativa.

Nonostante le differenti prestazioni catalitiche dei tre sistemi suggeriscano la presenza di tre specie attive diverse, dalle numerose caratterizzazioni non è stato possibile evidenziarle o comunque trovare la causa di tale diversità. Si è ipotizzato che ciò possa essere dovuto probabilmente al diverso modo con cui Cu si introduce nella struttura mesoporosa, a causa della differente metodologia di sintesi; questo potrebbe portare anche ad una diversa interazione tra Pd e Cu che non è ancora stato possibile evidenziare sperimentalmente. Inoltre i sistemi da TEOS si diversificano dagli altri soprattutto per la selettività in HMVE. Tale discrepanza è probabilmente imputabile alla diversa tipologia di fonte di silice utilizzati per la sintesi di MCM-41; in particolare, il precursore inorganico (sodio silicato) contiene sodio che resterebbe inglobato nella struttura, modificando l'acidità del sistema.

Il sistema catalitico da nanoparticelle metalliche preformate sarà oggetto di studi futuri, poiché sembra rappresentare la soluzione più promettente alle problematiche affrontate durante il lavoro di tesi.



## BIBLIOGRAFIA

### SCOPO

- [1] H. Yu, E. M. Kennedy, A. A. Adesina, B. Z. D. Lugogorski, *Cat. Surf. From Asia* **10**, 40 (2006)
- [2] R. Ohnishi, W. L. Wang, M. Ichikawa, *Applied Catalysis A* **113**, 29-41 (1994)
- [3] V. Tortelli, P. Calini, A. Zompatori, E. Antenucci, Patent US 2007/203368 Solvay Solexis Spa (Italy)
- [4] S. Albonetti, M. Gregori, G. Fornasari, S. Millefanti, V. Tortelli, G. Marchionne, Patent WO 2012/104365 Solvay Specialty Polymers SpA (Italy)
- [5] M. Gregori, G. Fornasari, G. Marchionni, V. Tortelli, S. Millefanti, S. Albonetti, *Applied Catal. A* (2013) in press
- [6] J. Y. Ying, C. P. Menhert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int.* **38**, 56-77 (1999)

### CAPITOLO 1 – REAZIONE DI IDRODECLORURAZIONE

- [1] E. Santacesaria, M. Di Serio, G. Basile, S. Carra, *J. Fluor. Chem.* **44**, 87 (1989)
- [2] M. Vecchio "Hydrocarbon Process" 49 (1970)
- [3] E. J. A. X. Van de Sandt, A. Wiersma, M. Makkee, H. van Bekkum, J. A. Moulijn, *Catal. Today* **35**, 163-170 (1997)
- [4] H. Yu, E. M. Kennedy, A. A. Adesina, B. Z. D. Lugogorski, *Cat. Surf. From Asia* **10**, 40 (2006)
- [5] R. Ohnishi, W. L. Wang, M. Ichikawa, *Applied Catalysis A* **113**, 29-41 (1994)
- [6] T. Mori, J. Kubo, Y. Morikawa, *Applied Cat. A: General* **69**, 271 (2004)
- [7] B-C. Meng, Z-Y. Sun, J-P. Ma, G-P. Cao, W-K. Yuan, *Catal. Letter* **138** 68-75 (2010)
- [8] C. D. Thomson, R. M. Rioux, N. Chen, F. H. Ribeiro, *J. Phys. Chem.* **104**, 3067 (2000)
- [9] J-E. Shin, A. Spiller, G. Tavoularis, M. A. Keane, *Phys. Chem.* **1**, 3173 (1999)
- [10] Y. Xu, J. Ma, Y. Xu, H. Li, H. Li, P. Li, X. Zhou, *Applied Cat. A: General* **413-414**, 350-357 (2012)

## BIBLIOGRAFIA

- [11] B. Coq, F. Medina, D. Tichit, A. Morato, *Catal. Today* **88**, 127-137 (2004)
- [12] C. Baird, *Chimica Ambientale*, Zanichelli, Bologna, Italia **1997**, cap.2
- [13] T. Mori, T. Yasuoka, Y. Morikawa, *Catal. Today* **111**, 88 (2004)
- [14] A. Wiersma, E. J. A. X van de Sandt, M. A. den Hollander, H. van Bekkum, M. Makke, J. A. Moulijn, *J. of Catalysis* **177**, 29-39 (1998)
- [15] P. P. Kulkarni, V. I. Kovalchuk, J. L. D'Itri, *Applied Cat. B: Environmental* **36**, 299-309 (2002)
- [16] S. C. Shekar, J. K. Murthy, P. K. Rao, K. S. R. Rao, E. Kemnitz, *Applied Cat. A: General* **244**, 39-48 (2003)
- [17] M. Legawiec-Yarzyna, A. Srebowata, W. Juszczak, Z. Karpinski, *Catal. Today* **88**, 93-101 (2004)
- [18] A. Corma, F. V. Melo, S. Mendioroz, *Elsevier Science*, 1991-1996 (2000)
- [19] G. Guerzoni "Idrodechlorurazione catalitica in fase gas di molecole fluorurate" Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale A.A. **2007-2008**, Università degli studi di Bologna
- [20] M. R. Tant, K. P. Darst, K. D. Lee, C. W. Martin, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **58**, 1074 (1988)

## CAPITOLO 2 – MATERIALI MESOPOROSI

- [1] X. S. Zhao, G. Q. Lu, G. J. Millar, *Ind. En. Chem.Res.* **35**, 2075-2090 (1996)
- [2] M. R. S. Manton, J. C. Davidtz, *J. of Catalysis* **60**, 156 (1979)
- [3] T. Yanagisawa, T. Schimizu, K. Kiroda, C. Kato, *Chem. Soc. Jpn.* **63**, 998 (1990)
- [4] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **359**, 710 (1992)
- [5] 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. Shepperd, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenkert, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834 (1992)
- [6] J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kennedy, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. E. Schrammt, *Chem. Mater.* **6**, 1816 (1994)
- [7] J. Y. Ying, C. P. Menhert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int.* **38**, 56-77 (1999)
- [8] A. Corma, *Topics in Catalysis*, **4**, 249-260 (1997)

- [9] 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)
- [10] D. Klushalani, A. Kuperman, N. Coombs, G. A. Ozin, *Chem. Mater.* **8**, 2188 (1996)
- [11] S. A. Davis, S. L. Burkett, N. H. Mendelson, S. Mann, *Nature* **385**, 420 (1997)
- [12] J. S. Beck, J. C. Vartuli, *Current Opinion in Solid State & Material Science* **1**, 76-87 (1996)
- [13] 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**, 1299-1303 (1993)
- [14] Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **84**, 1176-1191 (1994)
- [15] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, **267**, 865 (1995)
- [16] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature*, **368**, 321 (1994)
- [17] R. Ryoo, C. H. Ko, R. F. Howe, *Chem. Mater.* **9**, 1607 (1997)
- [18] Z. Luan, C. F. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* **99**, 1018 (1995)
- [19] G. Fu, C. A. Fyfe, W. Schwieger, G. T. Kokotailo, *Angew. Chem.* **107**, 1582 (1995)
- [20] Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, G. D. Stucky, *Nature*, **368**, 317 (1994)
- [21] K. M. Reddy, C. Song, *Catal. Letter* **36**, 103 (1996)
- [22] K. M. Reddy, C. Song, *Catal. Today* **31**, 137 (1996)
- [23] R. K. Kloetstra, H. van Bekkum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1005 (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. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc* **114**, 10834-10843 (1992)
- [2] X.S. Zhao, G.Q. Lu, G.J. Millar, *Ind. En. Chem. Res.* **35**, 2075-2090 (1996)
- [3] K. Cassiers, T. Lissen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P. Van Der Voort, P. Cool, and E. F. Vansant, *Chem. Mater.* **14**, 2317-2324 (2002)

## BIBLIOGRAFIA

- [4] Y. -M. Setoguchi, Y. Teraoka, I. Moriguchi, S. Kagawa, N. Tomonaga, A. Yasutake, J. Izumi, *J. Of Porous Materials* **4**, 129-134 (1997)
- [5] F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **65**, 1-29 (2003)
- [6] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 56-77 (1999)
- [7] I. Ogino, C. -Y. Chen, B. C. Gates, *Dalton Trans.* **39**, 8423-8431 (2010)
- [8] V. Tonini "Sintesi e caratterizzazione di nanoparticelle bimetalliche Pd/Au e Pd/Cu" Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale A.A. **2011/2012**, Università degli Studi di Bologna
- [9] L. Utili "Ossidazione catalitica del 5-idrossimetilfurfurale con sistemi Pd/Au supportati su titania" Tesi di laurea Magistrale in Chimica Industriale A.A. **2012/2013**, Università degli Studi di Bologna
- [10] S. Albonetti, M. Blosi et al. WO Patent 2010/100107 Colorobbia Italia **2010**

## CAPITOLO 4 – RISULTATI E DISCUSSIONE

- [1] V. I. Kovalchuk, J. L. d'Itri, *Applied Catal. A* **271**, 13-25 (2004)
- [2] A. Wiersma, E. J. A. X van de Sandt, M. A. den Hollander, H. van Bekkum, M. Makke, J. A. Moulijn, *J. of Catalysis* **177**, 29-39 (1998)
- [3] E. J. A. X. Va de Sandt, A. Wiersma, M. Makkee, H. van Bekkum, J. A. Moulijn, *Catal. Today* **35**, 163-170 (1997)
- [4] L. S. Vladammanati, V. I. Kovalchuk, J. L. d'Itri, *Catal. Letters* **58**, 173-178 (1999)
- [5] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M. E. Leonwicz, 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**, 10834-10843 (1992)
- [6] K. Cassiers, T. Lissen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P. Van Der Voort, P. Cool, and E. F. Vansant, *Chem. Mater.* **14**, 2317-2324 (2002)
- [7] M. Grun, K. K. Ungera, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Microporous Mesoporous Mater.* **27**, 207 (1999)
- [8] S. Jana, B. Dutta, R. Bera, S. Koner, *Inorg. Chem.* **47**, 5512-5520 (2008)
- [9] S. Velu, L. Wang, M. Okazaki, K. Suzuki, S. Tomura, *Microporous Mesoporous Mater.* **54**, 113-126 (2002)

## BIBLIOGRAFIA

- [10] M. Ziolek, I. Nowak, B. Kilos, I. Sobczak, P. Decyk, M. Trejda, J. C. Volta, *J. Of Phys. And Chem. Of Solids* **65**, 571-581 (2004)
- [11] Y. -Y. Zhu, S. -R. Wang, L. -J. Zhu, X. -L. Ge, X. -B. Li, Z. -Y. Luo, *Catal. Letters* **135**, 275-281 (2010)
- [12] P. Carniti, A. Gervasini, V. H. Modica, N. Ravasio, *Applied Catal. B Environ* **28**, 175 (2000)
- [13] P. Reyes, A. Figueroa, G. Pecchi, J. L. G. Fierro, *Catal. Today* **62**, 209-217 (2000)
- [14] F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **65**, 1-29 (2003)
- [15] M. Migani "Sintesi di catalizzatori supportati su silice mesoporosa e loro utilizzo per l'idrodechlorurazione di molecole cloro fluorurate" Tesi di Laurea Magistrale in Chimica Industriale A.A. **2011/2012**, Università degli studi di Bologna
- [16] N. Lang, A. Tuel, *Chem. Mater.* **16**, 1961-1966 (2004)
- [17] G. Charlot, *Analisi Chimica Qualitativa*, Piccin, **291-346**
- [18] Y. -M. Setoguchi, Y. Teraoka, I. Moriguchi, S. Kagawa, N. Tomonaga, A. Yasutake, J. Izumi, *J. Of Porous Materials* **4**, 129-134 (1997)
- [19] I. Ogino, C. -Y. Chen, B. C. Gates, *Dalton Trans.* **39**, 8423-8431 (2010)
- [20] V. Tonini "Sintesi e caratterizzazione di nanoparticelle bimetalliche Pd/Au e Pd/Cu" Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale A.A. **2011/2012**, Università degli Studi di Bologna
- [21] L. Utili "Ossidazione catalitica del 5-idrossimetilfurfurale con sistemi Pd/Au supportati su titania" Tesi di laurea Magistrale in Chimica Industriale A.A. **2012/2013**, Università degli Studi di Bologna
- [22] S. Albonetti, M. Blosi et al. WO Patent 2010/100107 Colorobbia Italia **2010**
- [23] B-C. Meng, Z-Y. Sun, J-P. Ma, G-P. Cao, W-K. Yuan, *Catal. Letters* **138**, 68-75 (2010)
- [24] T. Tsonkeva, Tz. Venkov, M. Dimitrov, C. Minchev, K. Hadjiivanov, *J. Of Molecular Catalysis A* **209**, 125-134 (2004)