

**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

**Sintesi e caratterizzazione di sistemi catalitici a base di Pd-Cu e loro utilizzo nella reazione di idrodeclorurazione di molecole clorofluorate**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Luca Prati

**RELATORE**

**Prof.** Giuseppe Fornasari

**CORRELATORE**

**Dott.ssa** Stefania Albonetti

**Dott.ssa** Sara Andreoli

**Dott.** Stefano Millefanti

**Sessione I**

---

**Anno Accademico 2013-2014**

---



## **Parole Chiave**

Protocollo di Montreal

Idrodeclorurazione

Sintesi di Pd/Cu MCM-41

Nanoparticelle Pd/Cu

Catalizzatori Pd/Cu supportati

Fluorocarburi insaturi



## **Abbreviazioni utilizzate 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>CTAB</b>	CetilTrimetilAmmonio Bromuro
<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-2-(trifluorometossi)etano
<b>AMH*</b>	2-cloro-1,1-difluoro-2-(trifluorometossi)etene
<b>HMVE</b>	1,1-difluoro-2-(trifluorometossi)etene
<b>IWI</b>	Incipient Wetness Impregnation
<b>PVP</b>	PoliVinilPirrolidone



# **SOMMARIO**

<b>Scopo del lavoro .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPITOLO 1 - Clorofluorocarburi e reazione di idrodeclorurazione .....</b>	<b>3</b>
1.1    Introduzione .....	3
1.2    Clorofluorocarburi (CFC) .....	4
1.2.1    Sintesi dei clorofluorocarburi (CFC) .....	4
1.2.2    Regolamentazione sull'emissione e sullo smaltimento dei CFC .....	5
1.3    Reazione di Idrodeclorurazione (HDC) .....	8
1.3.1    Caratteristiche del processo e meccanismo di reazione .....	8
1.3.2    Reazione di idrodeclorurazione verso prodotti insaturi .....	10
1.4    Perfluorocarburi e perfluoropolimeri .....	19
1.4.1    Sintesi del perfluorovinilene e del perfluorometilvinilene (MVE) .....	20
1.4.2    Sintesi del Teflon PFA .....	21
1.4.3    Proprietà del Teflon PFA .....	22
1.5    Membrana Hyflon ION .....	23
<b>CAPITOLO 2 - Materiali Mesoporosi .....</b>	<b>26</b>
2.1    Introduzione .....	26
2.2    Silicati mesoporosi .....	27
2.2.1    Sintesi di MCM-41 .....	28
2.3    Meccanismo di formazione .....	33
2.3.1    Meccanismo LCT .....	33
2.3.2    Meccanismo ad accoppiamento di carica .....	35
2.4    Applicazioni .....	37
<b>CAPITOLO 3 - Nanoparticelle metalliche .....</b>	<b>40</b>
3.1    Introduzione .....	40
3.2    Sintesi di particelle monometalliche .....	41

3.2.1	Sintesi sol-gel .....	41
3.2.2	Microemulsioni.....	42
3.2.3	Sintesi idrotermale e solvotermale.....	43
3.2.4	Sintesi in fase vapore .....	43
3.2.5	Sintesi in polioli.....	44
3.2.6	Sintesi in acqua.....	45
3.3	Sintesi di particelle bimetalliche .....	49
3.3.1	Riduzione simultanea o co-riduzione .....	49
3.3.2	Nucleazione in presenza di un germe metallico .....	50
3.3.3	Reazione galvanica di sostituzione .....	51
3.3.4	Riduzione indotta da un metallo nobile .....	51
3.4	Sintesi e caratterizzazione di sistemi Pd-Cu .....	52
<b>CAPITOLO 4 - Parte Sperimentale.....</b>		<b>58</b>
4.1	Introduzione.....	58
4.2	Materiali utilizzati.....	59
4.3	Sintesi del supporto MCM-41 .....	60
4.3.1	Sintesi di MCM-41 .....	60
4.3.2	Trattamenti successivi la sintesi .....	63
4.4	Sintesi dei catalizzatori Pd/Cu e Pd .....	65
4.4.1	Introduzione dei metalli tramite sintesi "bulk" .....	65
4.4.2	Introduzione dei metalli tramite <i>incipient wetness impregnation</i> (IWI) .....	66
4.4.3	Sintesi nanoparticelle metalliche preformate PdCu.....	67
4.5	Caratterizzazione dei catalizzatori.....	69
4.5.1	Analisi XRD .....	69
4.5.2	Analisi porosimetrica e area superficiale .....	74
4.5.3	Analisi di riduzione in programmata di temperatura (TPR) .....	77

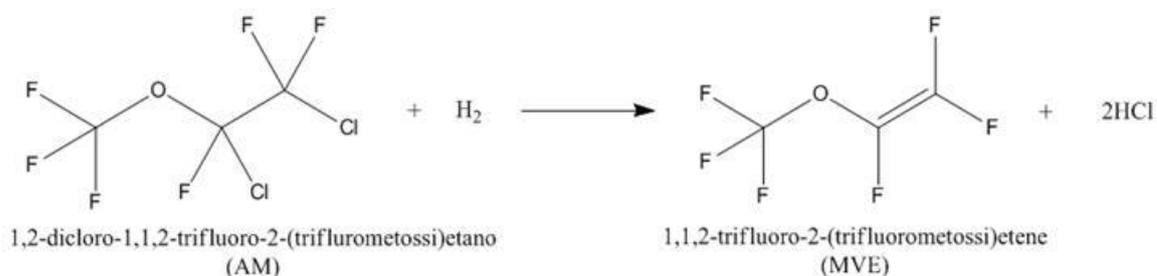
4.5.4	Analisi termogravimetrica (TGA) .....	79
4.5.5	Analisi in spettroscopia Infrarossa .....	80
4.5.6	Analisi XRF .....	83
4.5.7	Analisi TEM.....	86
4.5.8	Analisi DLS.....	87
4.6	Prove catalitiche .....	89
<b>CAPITOLO 5 - Risultati e Discussione .....</b>		<b>93</b>
5.1	Introduzione .....	93
5.2	Sintesi dei catalizzatori.....	94
5.3	Sintesi delle nanoparticelle preformate Pd-Cu.....	96
5.3.1	Caratterizzazione delle nanoparticelle preformate .....	97
5.4	Sintesi e caratterizzazione del supporto MCM-41 .....	105
5.5	Preparazione dei catalizzatori Pd/Cu MCM-41 – Metodologia bulk ....	114
5.6	Test Catalitici sui catalizzatori bulk sintetizzati.....	132
5.7	Preparazione dei catalizzatori Pd e Pd/Cu su silice– Metodologia IWI	146
5.8	Test catalitici sui catalizzatori IWI sintetizzati .....	153
<b>CAPITOLO 6 - Conclusioni .....</b>		<b>177</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 di processo. La necessità, evidenziata recentemente, di promuovere lo smaltimento dei clorofluorocarburi, a causa dei loro dimostrati effetti dannosi sullo strato di ozono stratosferico, ha favorito lo sviluppo di nuovi processi industriali<sup>[1]</sup> rivolti alla rimozione del cloro da queste molecole. In questo ambito ha acquisito sempre maggior importanza la reazione di idrodeclorurazione<sup>[2]</sup> 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.

In questo lavoro di tesi sono stati studiati catalizzatori innovativi per la reazione di idrodeclorurazione in  $H_2$  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 (1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometossi)etene - MVE), secondo la reazione riportata 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 impiegate nelle fuel cells, denominate Hyflon ION<sup>®</sup>.

Attualmente, il processo industriale per la produzione di MVE, è condotto con l'utilizzo di quantità stechiometriche di Zn in dimetilformammide<sup>[3]</sup>; questo processo a causa delle quantità stechiometriche di  $ZnCl_2$  prodotto e dell'elevato consumo di solvente tossico risulta assai dispendioso dal punto di vista economico ed ambientale. Ciò rende molto interessante la possibilità di sviluppare un processo alternativo, come quello di idrodeclorurazione catalitica in fase gas di AM.

## Scopo del lavoro

Nel corso di lavori precedenti è stato evidenziato come catalizzatori a base di Pd-Cu supportati su supporti microporosi<sup>[4]</sup> siano in grado di effettuare efficacemente le reazioni di idrodechlorurazione. La tipologia di porosità può però limitare l'efficienza del catalizzatore verso substrati maggiormente ingombrati, è risultato quindi interessante investigare la possibilità di utilizzare catalizzatori con la medesima fase attiva ed area superficiale dei supporti microporosi, ma con dimensione dei pori maggiore, quali ad esempio, materiali mesoporosi a base di silice, in particolare MCM-41 e silice amorfa commerciale GRACE® DAVICAT - 1401.

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

- Studio degli effetti della metodologia di sintesi e del contenuto metallico sui parametri chimico-fisici e catalitici dei sistemi a base di Pd-Cu supportati su MCM-41 e GRACE® DAVICAT - 1401;
- Ottimizzazione del processo di sintesi dei supporti a base di MCM-41, ponendo attenzione alle quantità dei reagenti utilizzati, alla metodologia di eliminazione del template e al tempo di trattamento idrotermale;
- Ottimizzazione del processo di sintesi dei sistemi catalitici a base di Pd-Cu, al fine di ottenere una fase attiva costituita da particelle con dimensioni ridotte composte da una fase mista Pd-Cu.

---

<sup>1</sup> H. Yu, E. M. Kennedy, A. A. Adesina, B. Z. D. Lugogorski, *Cat. Surf. From Asia* **10**, 40 (2006).

<sup>2</sup> R. Ohnishi, W. L. Wang, M. Ichikawa, *Applied Catalysis A* **113**, 29-41 (1994)

<sup>3</sup> V. Tortelli, P. Calini, A. Zompatori, E. Antenucci, Patent US 2007/203368 Solvay Solexis Spa (Italy).

<sup>4</sup> M. Gregori, G. Fornasari, G. Marchionni, V. Tortelli, S. Millefanti, S. Albonetti, *Appl. Catal. A-Gen.*, **470**, 123-131, (2014).

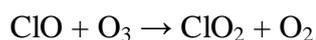
# 1 Clorofluorocarburi e reazione di idrodeclorurazione

## 1.1 Introduzione

I clorofluorocarburi (CFC) sono molecole che contengono esclusivamente atomi di cloro, fluoro e carbonio, queste vennero introdotte nella prima metà degli anni trenta come refrigeranti, propellenti, espandenti ed estinguenti di fiamma. Data l'elevata inerzia chimica i CFC attraversano facilmente la troposfera arrivando in stratosfera dove a causa dell'interazione con la radiazione solare ad alta energia si decompongono liberando radicali cloro e fluorocarburi secondo la seguente reazione<sup>[1]</sup>:



Il cloro radicalico liberato funge da catalizzatore per la decomposizione dell'ozono stratosferico:



La reazione netta vede l'ozono decomposto in ossigeno e radicale O\*, in questa forma l'O<sub>3</sub> non risulta più capace di assorbire in stratosfera le radiazioni ultraviolette con lunghezza d'onda compresa fra 100 e 315 nm (UV-C e UV-B) provenienti dal sole. Queste radiazioni altamente energetiche una volta raggiunta la crosta terrestre possono causare ingenti danni a tutti i sistemi biologici grazie alla loro capacità di penetrare i tessuti ed interagire direttamente con il DNA o con gli organuli presenti nelle cellule degli esseri viventi.

Per questi effetti negativi, dalla scoperta del buco dell'ozono sopra l'Antartide, avvenuta nei primi anni ottanta, si è sviluppata sempre più la necessità nel mondo industriale ed accademico di sostituire o convertire le molecole che ne sono responsabili.

La reazione di idrodeclorurazione prevede, tramite l'ausilio di idrogeno, la rimozione parziale o totale di atomi di cloro da substrati organici; le molecole ottenute possono presentare l'idrogeno nella vacanza coordinativa creatasi generando molecole sature o insature con la coproduzione di acidi alogenidrici (tipicamente HCl).

Questa reazione ultimamente ha acquisito rilevanza negli studi scientifici a causa della suo possibile utilizzo nel trattamento dei CFC per le necessità ambientali evidenziate.

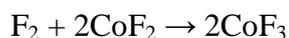
### 1.2 Clorofluorocarburi (CFC)

Per la nomenclatura non IUPAC dei CFC viene utilizzato un sistema numerico a due o tre cifre. La cifra più a destra rappresenta il numero di atomi di fluoro presenti, il valore successivo indica il numero di atomi di idrogeno più uno, l'ultimo valore rappresenta il numero di atomi di carbonio meno uno, nel caso che il risultato sia zero questo non viene rappresentato. Gli atomi rimanenti, necessari per completare la configurazione sono di cloro. Ad esempio il CFC 113, indica un etano con tre atomi di fluoro e tre di cloro. Questa nomenclatura tuttavia per i CFC con più di un atomo di carbonio indica con una singola sigla, una serie di isomeri, risulta pertanto meno precisa della IUPAC rimanendo però di più facile utilizzo.

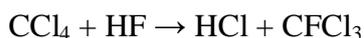
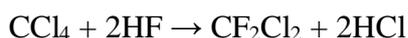
#### 1.2.1 Sintesi dei clorofluorocarburi (CFC)

Per la sintesi di CFC esistono diversi metodi<sup>[2]</sup>:

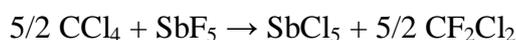
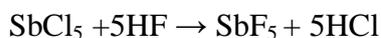
1. sostituzione di idrogeno negli idrocarburi clorurati per reazione con fluoro molecolare e fluoruri di metalli ad alta valenza:



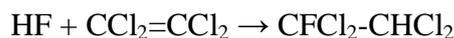
2. Scambio cloro-fluoro con acido fluoridrico non catalizzato:



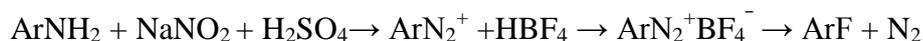
3. Scambio cloro-fluoro con acido fluoridrico catalizzato da metalli fluorurati di Sb(V):



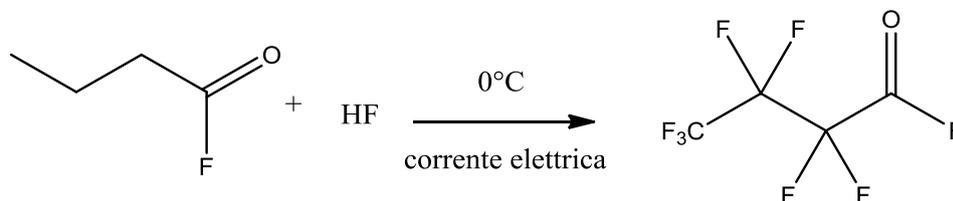
4. Addizione di fluoro a molecole organiche a basso peso molecolare:



5. Reazione di Shiemann per l'introduzione di fluoro in molecole aromatiche:



6. Fluorurazione elettrochimica:



7. Pirolisi di composti fluorurati ad alto peso molecolare.

Il processo più utilizzato per la sintesi dei CFC viene condotto in catalisi omogenea, in fase liquida, con temperature tra 80°C e 120°C e pressioni di 30 bar. Il catalizzatore è  $\text{SbCl}_5$ , il quale è capace, reagendo con HF, di fornire intermedi parzialmente fluorurati che fungono da specie attive durante la reazione e permettono quindi la fluorurazione di substrati clorurati, come  $\text{CCl}_4$  e  $\text{CCl}_3\text{F}$ <sup>[3]</sup> con l'ottenimento di una serie di prodotti con struttura del tipo  $\text{C}_x\text{Cl}_{2x+2-n}\text{F}_n$ .

Il processo Montedison per la clorofluorurazione di idrocarburi è un esempio di processo *one-step* dove idrocarburi saturi reagiscono con cloro molecolare ed acido fluoridrico formando direttamente CFC senza la necessità di un intermedio clorurato.



A causa delle elevate quantità di acido cloridrico prodotte, questo processo risulta poco conveniente in fase di smaltimento<sup>[4]</sup>.

### 1.2.2 Regolamentazione sull'emissione e sullo smaltimento dei CFC

Dall'inizio degli anni ottanta, al di sopra della calotta polare antartica è stato evidenziato l'assottigliamento ciclico in determinati periodi dell'anno dello strato dell'ozono. Questo fenomeno permette alla radiazione UV (100 - 315nm) di penetrare la stratosfera e raggiungere inalterata la superficie terrestre.

I primi studi pubblicati in questo periodo hanno suggerito che la diminuzione dello strato dell'ozono correlato all'aumento della radiazione UV incidente sia dipeso dalla presenza di sostanze clorurate in stratosfera (CFC).

## CAPITOLO 1 - Clorofluorocarburi e reazione di idrodeclorurazione

Alla luce dei lavori effettuati sull'argomento gli Stati maggiormente produttori e consumatori di CFC si sono riuniti prima a Vienna, firmando la "Convenzione per la protezione dello strato di ozono" (1985), poi a Montreal, approvando il "Protocollo di Montreal relativo alle sostanze che distruggono l'ozono" (1987). Questi trattati impegnano ad oggi più di 190 nazioni a regolamentare la produzione e l'utilizzo di CFC la cui produzione legale è stata dismessa nel 1995.

In particolare dal 1 gennaio del 1989 i paesi firmatari hanno aderito tramite direttive interne agli accordi intrapresi con la Comunità Internazionale. L'Italia si è impegnata in tal senso con la legge 549/93, successivamente modificata dalla legge 179/97, favorendo la cessazione dell'impiego di tali sostanze, nonché la disciplina delle fasi di raccolta, riciclo e smaltimento. I successivi decreti ministeriali del 26 Marzo 1996 e del 10 Marzo 1999 si adoprano per regolamentare il recupero, il riciclo, il riutilizzo e la distruzione di queste sostanze vietate. Il decreto 3 ottobre 2001 infine, riguardò il recupero dei CFC dagli impianti e dalle apparecchiature refrigeranti, in attuazione dell'art.16 del Regolamento (CE) 2037/2000. Le leggi successive impongono dal 2010 il divieto di distribuzione dei CFC e hanno attivato lo sviluppo di sostanze alternative<sup>[5]</sup>.

Fra queste sostanze si evidenziano i HCFC, contenenti cloro, fluoro carbonio ed idrogeno ed i HFC, contenenti solamente idrogeno, fluoro e carbonio. I primi con minor capacità catalitiche verso la distruzione dell'ozono verranno dismessi nel 2040. Gli HFC, invece, costituiscono una valida alternativa, senza ripercussioni sullo strato di ozono. Queste molecole infatti non contengono cloro, il principale responsabile della decomposizione dell'ozono stratosferico. Nelle successive ratifiche del trattato gli HCFC e HFC sono stati, però eliminati come possibili alternative ai CFC poiché, nonostante non siano responsabili della diminuzione dell'ozono stratosferico, sono dei gas serra molto potenti vietati dal trattato di Kyoto<sup>[6]</sup>.

La presenza di questi trattati internazionali e l'adesione dei singoli stati e della comunità europea (direttiva 88/540/CEE.) hanno promosso la ricerca di tecnologie tese verso l'efficiente eliminazione o la conversione dei prodotti identificati come attivi verso l'ozono stratosferico.

Tra i processi di conversione, la idrodealogenazione è una tecnica con le maggiori applicazioni in campo industriale; essa prevede la rimozione degli alogeni tramite trattamento con idrogeno e la produzione di idrocarburi e acidi alogenidrici.

## CAPITOLO 1 - Clorofluorocarburi e reazione di idrodeclorurazione

Attualmente la via preferenziale di smaltimento dei CFC<sup>[7]</sup> è la distruzione per via termica a dare CO<sub>2</sub> e acidi alogenidrici (principalmente HF), con numerosi svantaggi fra i quali:

1. Produzione di elevate quantità di CO<sub>2</sub>, principale responsabile dell'effetto serra e coproduzione di acidi fortemente tossici e corrosivi;
2. Utilizzo di un'elevata quantità di energia a causa dell'intrinseca inerzia termica di questi composti;
3. Ossidazione completa di molecole utili riconducibili ad intermedi o a fine product dell'industria chimica.

Un valido trattamento di distruzione termica alternativo alla combustione è la pirolisi in plasma di Ar con temperature comprese fra 10000K e 30000K, questo è generato da ioni monovalenti di Ar mantenuti da un campo elettrico alternato ad alta frequenza. I Clorofluorocarburi vengono trasportati al plasma con l'ausilio di una corrente ossidante come O<sub>2</sub> o vapor acqueo ed efficientemente distrutti dalle alte temperature; l'utilizzo di vapore acqueo permette di minimizzare la formazione di specie come CF<sub>4</sub> e CF<sub>3</sub>Cl caratterizzati da un elevato tempo di dimezzamento in atmosfera.

Entrambe le tecnologie di decomposizione termica analizzate prevedono temperature molto elevate ed un elevato dispendio di energia, i trattamenti alternativi sono generalmente meno efficienti e non ancora implementati a livello industriale, essi comprendono:

1. Irradiazione con raggi UV,  $\gamma$  e ultrasuoni;
2. Ossidazione H<sub>2</sub>O supercritica;
3. Distruzione catalitica.

Il problema maggiore dei sistemi di trattamento è legato alle elevate temperature di esercizio, sia delle tecniche di distruzione che di quelle di conversione: per questo risulta efficace l'utilizzo della catalisi per la riduzione dei consumi energetici. Il catalizzatore necessario per questa conversione deve possedere due caratteristiche fondamentali: un'elevata attività catalitica per permettere la reazione di molecole chimicamente inerti quali sono i CFC ed una forte inerzia verso gli agenti aggressivi sviluppati dalla reazione quali HCl e HF.

Il processo più comunemente utilizzato oggi consiste in un'ossidazione catalitica dei CFC, in presenza di catalizzatori del tipo BPO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub>-ZrO<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e W<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, che mostrano un'alta attività, anche se affetti da fenomeni di disattivazione.

In conclusione, tra le varie tecniche di trattamento dei CFC utilizzate tuttora, tra cui la combustione, l'unica realmente applicata a livello industriale, la pirolisi in plasma e 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 Reazione di Idrodeclorurazione (HDC)

La reazione di idrodeclorurazione applicata ai CFC si inserisce nell'ottica di un processo di conversione catalitica teso a trasformare sostanze dannose per l'ambiente e per l'uomo in sostanze utili, senza l'emissioni di altri inquinanti, quali CO<sub>2</sub> e con bassi dispendi energetici.

Le molecole di principale interesse industriale prodotte da queste reazioni sono fluorocarburi insaturi, utilizzabili come monomeri nella sintesi di polimeri fluorurati ad alta inerzia chimica e termica. Vengono inoltre prodotti HFC<sup>[8]</sup>, non attivi nella rimozione dell'ozono stratosferico ed, in misura minore, prodotti derivanti dalla defluorurazione del substrato.

La reazione di idrodealogenazione applicata a questo tipo di substrati risulta essere generalmente selettiva sul cloro invece che sul fluoro a causa della minore energia di legame C-Cl rispetto a quella C-F. Utilizzando i calori di formazione Zhang e collaboratori<sup>[9]</sup> hanno individuato l'energia di legame C-F nell'esaffluoroetano 531,4 kJ/mol<sup>[10]</sup>, con un metodo analogo<sup>[11]</sup> è stata calcolata l'energia del legame C-Cl per il cloro-pentafluoroetano 325 kJ/mol.

Sulla base di questi studi la tendenza nel trattamento con idrogeno dei CFC risulta in una maggiore selettività nella rimozione di atomi di cloro piuttosto che nella idrodeclorurazione del sistema.

#### 1.3.1 Caratteristiche del processo e meccanismo di reazione

Il sistema catalitico necessario per il processo di idrodeclorurazione (HDC) deve essere caratterizzato da un'elevata resistenza agli acidi alogenidrici quali HF e HCl, dalla capacità di diminuire il calore necessario per la reazione e di indirizzare la reazione verso prodotti di idrodeclorurazione intrinsecamente favoriti.

## CAPITOLO 1 - Clorofluorocarburi e reazione di idrodeclorurazione

La reazione, svolta generalmente fra i 200°C ed i 300°C, in fase gas a pressione atmosferica, per avvenire necessita di idrogeno molecolare, se svolta in fase liquida, invece utilizza riducenti come NaBH<sub>4</sub> o alcoli e solitamente raggiunge temperature minori.

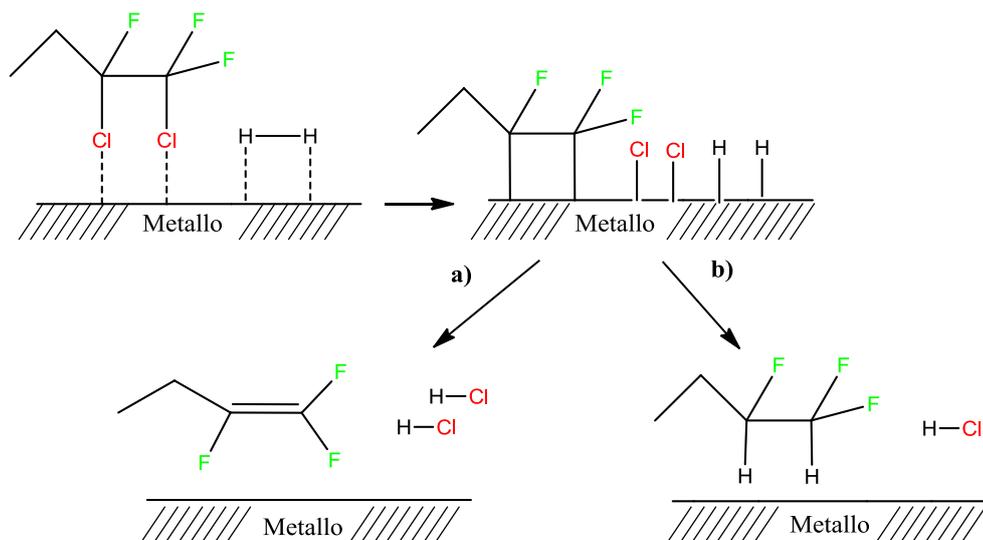
I clorofluorocarburi possiedono generalmente un basso punto di ebollizione ed un'elevata volatilità, questa caratteristica, unita alla possibilità di poter trattare grosse portate di reagente ha portato nel tempo all'intensificarsi degli studi sui processi industriali in fase gas, che vedono inoltre l'utilizzo di catalizzatori eterogenei.

Il meccanismo di reazione proposto in differenti lavori, varia a seconda del reagente in analisi e dalle fasi attive utilizzate, tuttavia tutti gli studi concordano che il primo stadio della reazione prevede la rottura omolitica del legame C-Cl <sup>[12]</sup>.

Fra le teorie più ricorrenti in letteratura, si ipotizza che a seguito della rottura C-Cl si verifichi il meccanismo illustrato in Figura 1-1 che consiste nella formazione del legame C-metallo (intermedio fluorocarbene) e l'adsorbimento della molecola sulla superficie del catalizzatore. In particolare questa può desorbire:

- tramite un riarrangiamento di legami, senza mostrare fenomeni di idrogenazione e conducendo ai prodotti insaturi
- reagendo con l'idrogeno attivato superficialmente portando alla formazione dei prodotti saturi

In entrambi i casi il cloro rimosso dai reagenti ed assorbito sulla superficie viene convertito in HCl che desorbe dal catalizzatore e torna nell'ambiente di reazione, permettendo alla fase attiva di intraprendere un nuovo ciclo catalitico.



**Figura 1-1:** Meccanismo di reazione ipotizzato per la formazione di prodotti a) insaturi e b) saturi.

Le molecole completamente idrogenate derivano dalla estrazione consecutiva degli atomi di Cl, con la formazione di intermedi carbinici che reagiscono con l'idrogeno adsorbito. Viene così esclusa la teoria secondo la quale queste molecole derivino da cicli di reazione consecutive sul prodotto parzialmente idrogenato<sup>[13]</sup>.

I sottoprodotti generati da questa reazione derivano principalmente dalla parziale idrodeclorurazione del reagente, questa può avvenire in misura diversa ed è fondamentalmente legata alla natura dell'intermedio da cui derivano i prodotti saturi ed insaturi. Infatti, si ritiene che la formazione di sottoprodotti monoclorurati derivi dall'instaurarsi del legame C-metallo per un unico carbonio clorurato della molecola<sup>[14]</sup>.

Un'altra piccola frazione di sottoprodotti deriva dalla incompleta selettività della reazione di idrodeclorurazione catalitica verso il cloro, formando spesso piccole quantità di prodotti defluorurati e di HF.

### 1.3.2 Reazione di idrodeclorurazione verso 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, sia 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.

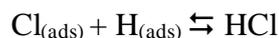
In letteratura sono presenti diversi studi che si differenziano principalmente sul metallo costituente la fase attiva, di seguito ne verrà proposta una breve panoramica.

#### Fase attiva

Il Principio di Sabatier vede collocarsi nel massimo di attività catalitica per la reazione di idrodeclorurazione i metalli di transizione presenti nell'ottavo, nono e decimo gruppo<sup>[15]</sup> della tavola periodica.

I primi studi<sup>[16]</sup> effettuati su sistemi modello, come il clorometano ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), hanno rivelato che l'assorbimento della molecola clorurata sulla superficie del catalizzatore prevede l'adsorbimento con la rottura del legame C-Cl secondo la serie di reazioni:

## CAPITOLO 1 - Clorofluorocarburi e reazione di idrodeclorurazione



In questi passaggi il cloro viene dapprima trasferito dalla molecola con la rottura del legame C-Cl alla superficie, dalla quale desorbe solamente sotto forma di HCl reagendo con idrogeno attivato superficialmente. In questa ottica l'idrogeno oltre a saturare l'alchile derivante dalla rimozione del cloro, provvede alla rimozione di questo dalla superficie del catalizzatore rendendola nuovamente disponibile per l'attacco di un'ulteriore molecola clorurata. Perciò le fasi attive inizialmente utilizzate devono essere capaci di:

- Attivare l'idrogeno, rompendo il legame H-H, e generando sulla superficie del catalizzatore la specie di idrogeno attivato (H\*);
- Coordinare il substrato clorurato;
- Rompere il legame C-Cl e generando Cl\*;
- Agevolare la reazione sulle superficie fra specie adsorbite H\* e Cl\*.

Al fine di ottenere questi risultati i catalizzatori più studiati sono a base di: Pd, Pt, Rh, Ir, Ni e Ru. Ognuno di questi metalli fornisce un comportamento diverso nei confronti della reazione di idrodeclorurazione<sup>[14,17,18]</sup>, in particolare:

1. Il Pd e Ni assicurano una maggior selettività ed efficacia nella rimozione degli atomi di cloro;
2. il Pt catalizza la formazione di prodotti declorurati 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 idrodeclorurazione dei CFC.

Quindi i metalli migliori sembrano essere quelli costituiti da Pd e Ni poiché presentano una sufficiente affinità sia con idrogeno che con i composti clorurati, tale da garantire una efficace declorurazione con la formazione di composti saturi ed insaturi. Pt e Rh portano solamente alla formazione di prodotti totalmente idrogenati a causa delle loro elevate proprietà idrogenanti.

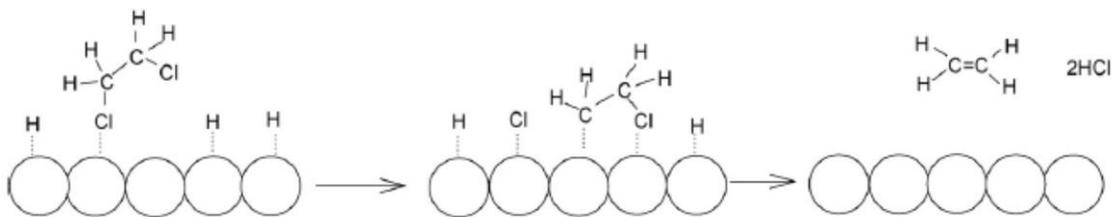
## CAPITOLO 1 - Clorofluorocarburi e reazione di idrodeclorurazione

Per quanto riguarda questi catalizzatori monometallici, le variazioni delle loro performance catalitiche sono state correlate, grazie all'utilizzo di numerose tecniche di caratterizzazione, a differenti fenomeni:

- 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:  $\text{Ir} > \text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt}$ ). Questi depositi nel caso del Nickel<sup>[18]</sup> portano ad un calo di attività dovuto alla mancata attivazione dell'idrogeno, il quale non riuscendo a pulire la superficie dal cloro adsorbito spostano la selettività del Ni verso prodotti di monodeclorurazione.

Questi studi preliminari hanno individuato quindi, nel Ni e nel Pd due validi candidati per la reazione di HDC, tuttavia questi metalli evidenziano problematiche soprattutto riguardo alla disattivazione ed alla selettività nei prodotti insaturi altamente ricercati per il loro utilizzo nella sintesi di polimeri fluorurati ad elevata inerzia chimica.

La ricerca di queste molecole unita alla volontà di ottenere catalizzatori efficaci che non si disattivassero nel tempo ha portato Srebowata e collaboratori<sup>[18]</sup> a testare nella reazione di idrodeclorurazione del 1,2-dicloroetano il Ni: questo metallo a differenza del Pd porta ad un incremento drastico della selettività nei prodotti insaturi ma ad una forte disattivazione Figura 1-2.



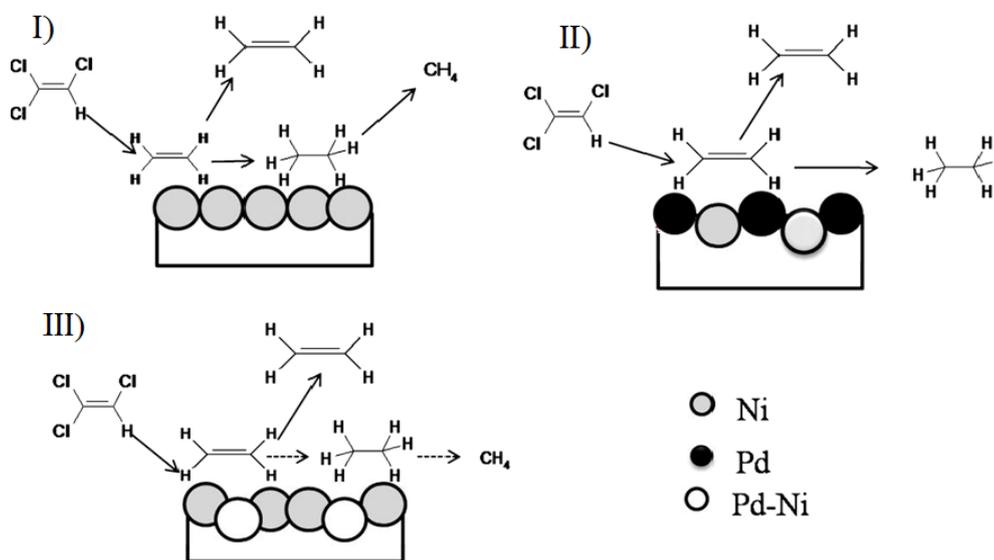
**Figura 1-2:** meccanismo di reazione su Ni proposto da Srebowata e collaboratori.

L'inserimento del Pd<sup>[19]</sup> in questi sistemi porta un aumento della vita del catalizzatore e della selettività nei prodotti saturi data la maggiore attività idrogenante di questo metallo rispetto al Ni.

L'inserimento del Pd comporta quindi una maggior formazione di idrogeno attivato sulla superficie, questo reagisce in maniera tale da:

- asportare il cloro responsabile della disattivazione della fase attiva a base di Ni;
- saturare le molecole declorurate adsorbite sulla superficie del catalizzatore;

Uno studio parallelo<sup>[20]</sup> svolto su catalizzatori di Pd drogati con ossidi misti di NiMgAl conferma la capacità del nickel di fornire composti insaturi nella reazione di idrodeclorurazione di composti clorurati, ma evidenzia come sia necessaria per un'efficace attività catalitica la formazione della fase mista, una vera e propria lega metallica fra Pd e Ni (Figura 1-3).



**Figura 1-3:** Reazione di idrodeclorurazione di 1,1,2 tricloro etilene su **I)** Ni, **II)** Ni e Pd segregati, **III)** soluzione solida Pd-Ni.

Inoltre da questo studio si evidenzia che, anche su sistemi più complessi di quelli analizzati da Campbell<sup>[16]</sup>, la reazione di idrodeclorurazione prevede sempre come stadio iniziale la rimozione del cloro dal substrato.

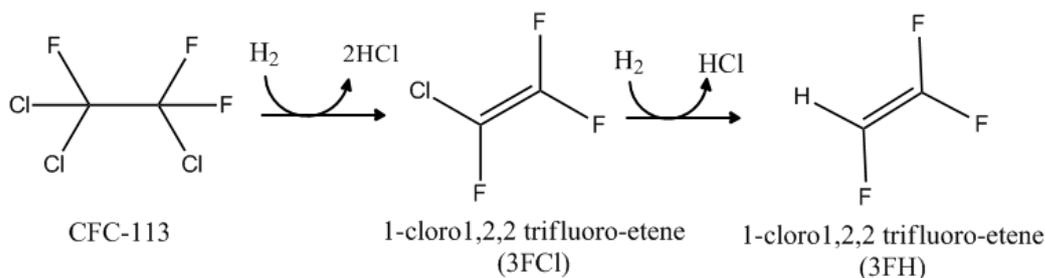
Questo studio evidenzia la necessità di separare le due funzionalità del catalizzatore su due metalli distinti:

- Un primo metallo che si occupa della declorurazione del composto assorbendo sulla propria superficie il cloro
- Un secondo metallo posto in intimo contatto con il primo che sia capace di attivare l'idrogeno e quindi di rimuovere dalla superficie il cloro adsorbito.

Sulla base dei risultati incoraggianti<sup>[20]</sup> i catalizzatori a base di Pd sono stati investigati in vari sistemi per la reazione di HDC<sup>[21, 22, 23]</sup> compresi i CFC<sup>[24]</sup>.

Il Pd è noto per la sua capacità di attivare l'idrogeno molecolare; per queste sue proprietà solitamente viene impiegato come catalizzatore per le reazioni di idrogenazione. Per la sua elevata affinità verso l'idrogeno il Pd rappresenta un valido candidato per la reazione di idrodeclorurazione di CFC. Al fine di ottenere un catalizzatore con elevata permanenza all'interno nell'ambiente di reazione risulta fondamentale, infatti un certa attività verso l'idrogeno necessario per rimuovere il cloro adsorbito. Questa esigenza si scontra con la necessità di ottenere dalla reazione prodotti insaturi, infatti l'idrogeno è difficilmente selettivo per il cloro adsorbito e spesso satura i substrati organici declorurati.

Per questo motivo sono stati svolti diversi studi per moderare l'attività idrogenante del Pd e esaltare così le proprietà idrogenolitiche del Pd. L'opzione più promettente è, come nel caso del Ni, un sistema bimetallico. Uno *screening* degli additivi più promettenti è stato svolto da Ichikawa e collaboratori<sup>[24]</sup> per la reazione di idrodeclorurazione del CFC-113 (Figura 1-4) che hanno valutato più di 26 metalli additivi su un sistema catalitico a base di Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fra cui Na, Ca, La, Ce, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Au, Zn, Ga e Te inseriti per impregnazione. Tutti questi metalli hanno un basso effetto sulla selettività con una resa inferiore del 40% rispetto ai prodotti desiderati (3FCl, 3FH). Additivi come Cu, Ag, Cd, Hg, In, Tl, Sn, invece si sono dimostrati validi aumentando considerevolmente la selettività del Pd.

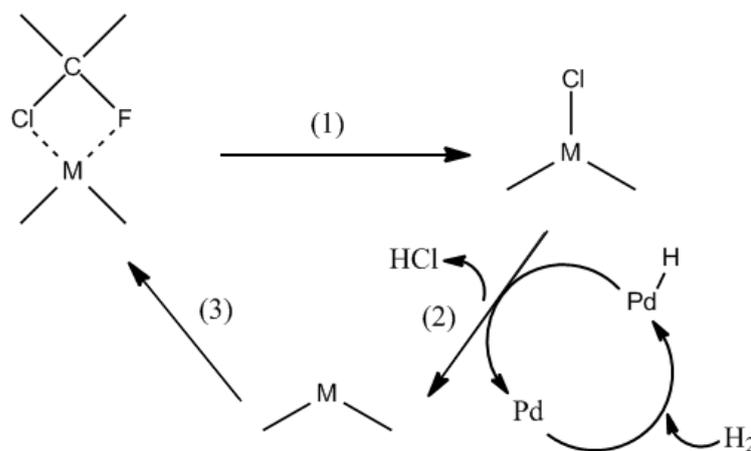


**Figura 1-4:** Prodotti desiderati dall'idrodeclorurazione del' CFC-113.

Visti i risultati ottenuti dalle prove catalitiche lo studio è proseguito su Tl-Pd/C, selettivo per 3FCl e su Bi-Pd/SiO<sub>2</sub>, selettivo per 3FH. Come mostrato in Figura 1-4 questi due prodotti sono consecutivi. Questo è stato dimostrato alimentando 3FCl a Tl-Pd/C e ottenendo in maniera totalmente selettiva 3FH. Questo porta a concludere che la reazione sviluppa sottoprodotti saturi o monodeclorurati in maniera parallela a partire dal CFC-

113. Una volta ottenuto il 3FCI la reazione se procede può solo evolvere verso la completa declorurazione.

Ichikawa propone un meccanismo analogo a quello già proposto (Figura 1-1) che vede il metallo di drogaggio come sito attivo sia per la formazione del legame CFC-M sia per la rottura del legame C-Cl (1). Quest'ultimo rimane quindi legato al metallo drogante che viene successivamente rigenerato dall'idrogeno molecolare attivato dal Pd (2), liberando in questo modo il metallo drogante (3) per un successivo ciclo catalitico.



**Figura 1-5:** Ciclo catalitico proposto da Ichikawa, M rappresenta il metallo di drogaggio del Pd preso in considerazione.

La preferenza verso la reazione di declorurazione rispetto a quella di deflorurazione del metallo drogante può essere stimata dalla costante di equilibrio della reazione (I), mentre la rigenerazione (2) di M può essere valutata tramite la costante di equilibrio della reazione (II).



Ponendo in grafico  $\text{Log}K_{\text{I}}$  contro  $\text{Log}K_{\text{II}}$  i metalli che si sono mostrati validi additivi al Pd nella reazione di HDC e in grado di soddisfare il ciclo catalitico proposto si ritrovano tutti nella stessa zona di  $\text{Log}K_{\text{II}}$  e di  $\text{Log}K_{\text{I}}$  occupata da Hg, Ag, Cu, Bi, Tl, Cd e Sn.

I sistemi Pd-Cu<sup>[25]</sup> hanno evidenziato una buona efficacia nella idrodeclorurazione del tricloroetilene ad etilene con selettività prossima al 100% grazie alla formazione della lega intermetallica Pd-Cu. Al fine di controllare le dimensioni e la composizione delle particelle di fase attiva sono state utilizzate nanoparticelle di Pd-Cu, che hanno mostrato

le attività catalitiche migliori in termini di selettività nei composti insaturi. Questo probabilmente avviene a causa delle modifiche sulle proprietà elettroniche del Pd operate dal Cu che inducono il C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> a legarsi meno fortemente al metallo e sfavorendo così la saturazione del sistema. La presenza di molecole grandi e l'indebolimento del potere idrogenante del Pd, ottenuto tramite la lega nanoparticellare Pd-Cu, si dimostrano, in questo caso, parametri chiave nella reazione di idrodeclorurazione.

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 declorurato 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 sono utili per ottenere, come nel caso del rame, una diminuzione del potere idrogenante del Pd generata da una minor interazione prodotto-catalizzatore. 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>[26]</sup> è stato riscontrato un sensibile aumento della selettività nei confronti del prodotto declorurato, dovuto alla presenza dell'oro, nonostante le difficoltà riscontrate nell'ottenere una fase bimetallica sufficientemente omogenea, durante la preparazione del catalizzatore.

Per tutti i catalizzatori bimetallici analizzati si osserva una minore conversione rispetto alla fase attiva monometallica a base di Pd; ciò è probabilmente dovuto a una più scarsa disponibilità di specie riducibili sulla superficie del Pd. Infatti questo è quasi tutto sottoforma di lega intermetallica<sup>[27]</sup>, necessaria alla selettività verso composti insaturi, e solamente in piccola percentuale in forma libera che porta alla formazione di prodotti saturi<sup>[25]</sup>.

### Il supporto

Tra i supporti maggiormente utilizzati per la preparazione di catalizzatori per la HDC si evidenziano ossidi, come la silice e l'allumina, composti organici altamente porosi, come il carbone attivo, e i fluoruri inorganici. 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 la reazione.

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>[28]</sup>, basata su studi FT-IR, secondo cui 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.

Anche i materiali carboniosi risultano interessanti grazie all'elevata area superficiale di cui dispongono (maggiore di 1000m<sup>2</sup>/g) e una buona capacità di disperdere i metalli tramite impregnazione<sup>[29,30]</sup>. Tuttavia questi supporti necessitano una bassa concentrazione di gruppi acidi sulla loro superficie per evitare repulsione elettrostatica con i complessi anionici di Pd che si generano durante la deposizione (complessi Pd-Cl). E' perciò fondamentale l'utilizzo di carbone idrofobico con una bassa concentrazione di gruppi ossigenati sulla superficie.

### Disattivazione del catalizzatore

In generale, riferendosi ad un sistema catalitico costituito da un metallo supportato, la disattivazione riscontrata nei catalizzatori durante la reazione di idrodeclorurazione può essere causata dai seguenti fenomeni:

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

Le varie tipologie di disattivazione vengono riscontrate in maniera differente nelle diverse fasi attive: per i supporti a base di Ni la formazione di depositi carboniosi porta ad una inibizione delle caratteristiche decloruranti del sistema<sup>[18]</sup>, mentre 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>[31]</sup>. Questo fenomeno è legato a tre cause principali:

- adsorbimento competitivo sulla superficie del Pd dell'HCl e del substrato;
- corrosione del supporto da parte dell'HCl;
- redistribuzione della fase attiva con modificazione della dispersione del metallo ad opera dell'HCl.

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 e di residui carboniosi, in cui l'attività catalitica può essere ripristinata, e una irreversibile, alla quale appartiene per esempio la sinterizzazione (sia termica che chimica), in cui l'attività catalitica non è più recuperabile. L'HCl in questo senso si pone come agente di disattivazione sia reversibile che irreversibile, tuttavia questo prodotto nelle reazioni in fase gas risulta impossibile da eliminare, è pertanto necessario modificare i catalizzatori in maniera tale da rendere resistenti le fasi attive a questo acido alogenidrico.

### Cinetica

Tutti gli studi effettuati concordano che l'attivazione del CFC sulla superficie del catalizzatore è il primo passaggio attraverso il quale il sistema catalitico procede.

Thompson e collaboratori<sup>[32]</sup> hanno analizzato la cinetica della reazione di HDC di CF<sub>3</sub>-CFC<sub>2</sub> su Pd e, assumendo come unico stadio limitante della reazione l'attivazione del CFC sulla superficie del catalizzatore, hanno desunto la seguente equazione cinetica per la velocità di HDC ( $r$ ) su catalizzatore a base di Pd/C e Pd bulk:

$$r = \frac{K [\text{CFC}] * [\text{H}_2]^{0.5}}{[\text{HCl}]}$$

dove:

$K$  = costante cinetica della velocità di idrodeclorurazione catalitica su Pd;

$[\text{CFC}]$  = concentrazione di CF<sub>3</sub>-CFC<sub>2</sub> in reazione.

Da queste considerazioni è possibile notare che l'acido cloridrico ha ordine di reazione di idrodeclorurazione -1, riflettendo la disattivazione di questa molecola operata sul sistema.

Prendendo in considerazione le correlazioni di Polanyi e combinandola con l'equazione di Arrhenius è stato inoltre possibile evidenziare un collegamento fra la differenza di

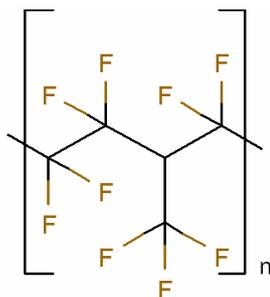
energia di legame C-Cl (calcolata teoricamente) all'interno di una serie di clorofluorocarburi ed il rapporto fra le costanti cinetiche (ottenute sperimentalmente) e quindi le velocità di reazione. Queste indicazioni hanno suggerito che l'energia del legame C-Cl influenza la velocità di reazione e la correttezza dell'assunzione di questo come stadio limitante nella reazione di HDC.

#### 1.4 Perfluorocarburi e perfluoropolimeri

I perfluorocarburi insaturi ottenuti dalla HDC 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 ha come capostipite il politetrafluoroetilene (PTFE), nome commerciale Teflon®, un polimero ottenuto dal  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  (TFE), che possiede ottime proprietà di resistenza chimico-fisiche e meccaniche. Questo materiale presenta però una elevata cristallinità, che ne rende difficile la lavorazione e ne limita l'utilizzo a basse produzioni. Così nel corso degli anni sono stati sviluppati dei polimeri 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 mostra caratteristiche simili al Teflon® tradizionale ma una volta fuso, raggiunge valori di viscosità tali da rendere possibile la lavorazione industriale.

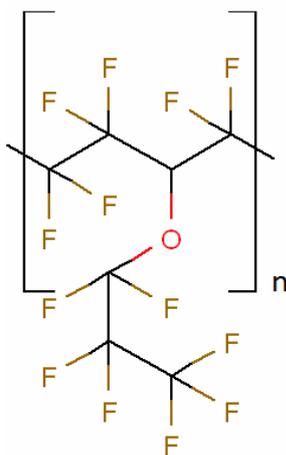
In particolare, il Teflon® FEP è costituito da una catena fluorocarburi alifatica  $-(\text{CF})_x-$  che presenta, in modo del tutto casuale lungo la catena, dei gruppi terminali  $-\text{CF}_3$ , che ne diminuiscono l'ordine e pertanto la cristallinità (Figura 1-6).



**Figura 1-6:** 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 ed una maggiore resistenza termica, come perfluoroviniletere ( $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ ) o perfluorometilviniletere ( $\text{CF}_3\text{-O-CF=CF}_2$ ). L'inserimento di questi monomeri eterificati nel TFE permette di ottenere un copolimero, il Teflon® PFA (commercializzato da E.I. Dupont de Nemours & Co.), con il 65% in meno di cristallinità rispetto al Teflon® FEP e con ramificazioni molto più complesse che utilizzano l'ossigeno etero (Figura 1-7).



**Figura 1-7:** 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 perfluoroviniletere e del perfluorometilviniletere (MVE)

Il prefluoroviniletere viene sintetizzato a partire da HFP (esasfluoropropilene) tramite un'ossidazione ad epossido (HFPO) il quale, per reazione con un fluoroacilperfluorato ( $\text{R-COF}$ ), porta alla formazione di un fluoroalcoxiacilato<sup>[33]</sup>:



La reazione in acqua è una polimerizzazione in emulsione che utilizza come iniziatore persolfato di ammonio  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$  o permanganato di potassio  $(\text{K}_2\text{MnO}_4)$  e come emulsionante il sale ammonico dell'acido perfluorooottanoico  $(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{COO})\text{NH}_4)$ , in presenza di ossalato di ammonio  $((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)$ . Questa sintesi è condotta a temperature non superiori a  $80^\circ\text{C}$ , per evitare il propagarsi di reazioni parallele, e a pressioni comprese tra 10 bar e 25 bar. Questa reazione è controllata dai fenomeni di trasferimento di massa e dalla bassa solubilità di TFE in acqua.

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  $50^\circ\text{C}$ , per evitare reazioni parassite, e a pressioni comprese tra 2 e 10 bar<sup>[13]</sup>.

### 1.4.3 Proprietà del Teflon® PFA

Il Teflon® PFA può essere definito come “polimero cristallino”; 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 e non permettendo così al materiale di organizzarsi in strutture ordinate.

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  $260^\circ\text{C}$ , ma anche test condotti in azoto liquido hanno mostrato ottimi risultati. Le proprietà meccaniche possono essere migliorate grazie a trattamenti di invecchiamento effettuati a  $285^\circ\text{C}$ .

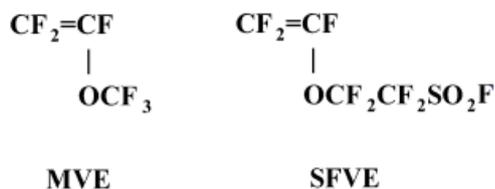
Le proprietà chimiche sono anch'esse ottime. Infatti, il Teflon® PFA risulta resistente all'attacco di acidi e basi, alogeni, soluzioni di sali metallici, acidi organici e anidridi sia a basse che ad alte temperature; mentre nei confronti di aromatici, aldeidi, alcoli, chetoni, eteri ed esteri risulta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

Questo copolimero risulta termicamente stabile poiché fonde a  $305^\circ\text{C}$  e si decompone oltre i  $425^\circ\text{C}$ . Grazie a queste proprietà e alla capacità di interrompere il propagarsi di reazioni radicaliche, 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.

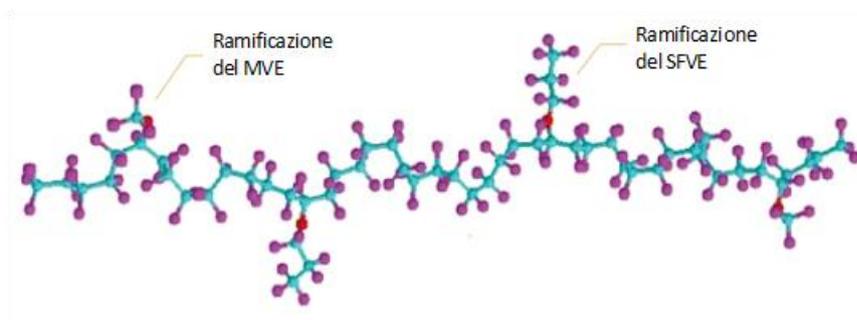
## 1.5 Membrana Hyflon ION

Il copolimero Hyflon ION è costituito da TFE e perfluorosolfonilfluoroviniletere (SFVE) ed in minor quantità da perfluorometilviniletere (MVE) (Figura 1-8).



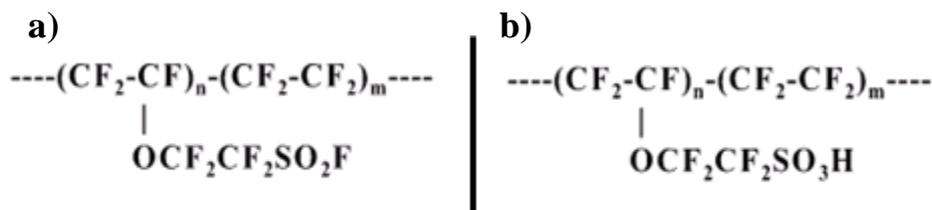
**Figura 1-8:** Monomeri MVE e SFVE per la produzione di Hyflon ION assieme al TFE.

Questo copolimero, Figura 1-9, viene utilizzato per la produzione di membrane ionoselettive, impiegate nelle celle a combustibile, in microfiltrazione e in osmosi inversa.



**Figura 1-9:** 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>[34]</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 1-10a). Esso viene trattato a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  dapprima con una soluzione alcalina e successivamente con acido forte in modo da favorire la formazione sulle catene laterali di gruppi terminali  $-\text{SO}_3\text{H}$  (Figura 1-10b).



**Figura 1-10:** catena laterale a) prima b) dopo i trattamenti acido-base

Quest'ultimo trattamento, modifica sensibilmente le proprietà del materiale e lo rende ionopermeabile<sup>[34]</sup>.

Il rapporto fra i monomeri TFE/SFVE riveste un ruolo fondamentale per le caratteristiche del prodotto finale. Se la quantità di SFVE risulta superiore al 20% si ottiene un copolimero amorfo; mentre per percentuali che diminuiscono dal 30% al 10% si ottiene un aumento della temperatura di transizione vetrosa (pari a 140°C) di circa 50°C.

---

<sup>1</sup> C. Baird, "*Chimica Ambientale*", ed. Zanichelli, (2006), Bologna.

<sup>2</sup> C. M. Sharts, *Journal of Chemical Education*, **45**, 185-192, (1968).

<sup>3</sup> E. Santacesaria, M. Di Serio, G. Basile, S. Carra, *J. Fluor. Chem.* **44**, 87 (1989)

<sup>4</sup> M. Vecchio "*Hydrocarbon Process*" 49 (1970).

<sup>5</sup> The Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, United Nations Environment Programme (1987).

<sup>6</sup> "HFCs: A Critical Link in Protecting Climate and the Ozone Layer", report United Nations Environment Programme (2011).

<sup>7</sup> E. J. A. X. Van de Sandt, A. Wiersma, M. Makkee, H. van Bekkum, J. A. Moulijn, *Catal. Today*, **35**, 163-170 (1997).

<sup>8</sup> L.E. Manzer, V.N.M. Rao, *Adv. Catal.*, **39**, 329, (1993).

<sup>9</sup> Z. Zhang, R. Pollard, *Thermochimica Acta*, **257**, 21-37, (1995).

<sup>10</sup> S. W Benson, F.R. Cruickshank, D.M. Golden, G. R. Haugen, *Chem. Rev.*, **69**, 279-324, (1969).

<sup>11</sup> C. D. Thomson, R. M. Rioux, N. Chen, F. H. Ribeiro, *J. Phys. Chem.*, **104**, 3067 (2000).

<sup>12</sup> B. Coq, F. Medina, D. Tichit, A. Morato, *Catal. Today*, **88**, 127-137 (2004).

<sup>13</sup> T. Mori, J. Kubo, Y. Morikawa, *Applied Cat. A: General*, **69**, 271 (2004).

<sup>14</sup> T. Mori, T. Yasuoka, Y. Morikawa, *Catal. Today*, **111**, 88, (2004).

<sup>15</sup> J.H. Sinfelt, *Catalysis Letters*, **9**, 159-172, (1991).

- <sup>16</sup> J.S. Campbell, C. Kemball, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 809, (1961).
- <sup>17</sup> 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).
- <sup>18</sup> A. Srebowata, W. Juszczak, Z. Kaszukur, Karpin'ski, *Applied Catalysis A*, **319**, 181-192, (2007).
- <sup>19</sup> A. Śrebowata, W. Juszczak, Z. Kaszukur, Z. Karpin'ski, *Catalysis Today*, **124**, 28-35, (2007).
- <sup>20</sup> B.T. Meshesha N. Barrabes, K. Föttinger, R.J. Chimentao, J. Llorca, F. Medina, G. Rupprechter, J.E. Sueiras, *Applied Catalysis B: Environmental*, **117–118**, 236– 245, (2012).
- <sup>21</sup> V.I. Kovalchuk, J.L. d'Itri, *Applied Catalysis A: General*, **271**, 13–25, (2004).
- <sup>22</sup> V.Yu. Borovkov, D.R. Luebke, V.I. Kovalchuk, J.L. d'Itri, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 5568, (2003).
- <sup>23</sup> M. Salmeron, G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem.*, **86**, 341, (1982).
- <sup>24</sup> R. Ohnishi, W. Wang, M. Ichikawa, *Applied Catalysis A:General*, **113**, 29, (1994).
- <sup>25</sup> N. Barrabés, B.T. Meshesha, J. Llorca, A. Dafinov, F. Median, K. Föttinger, *Applied Catalysis A*, **453**, 130– 141, (2013).
- <sup>26</sup> A. Malinowski, W. Juszczak, M. Bonarowska, Z. Karpinski, M. Wojciechowska, *12th International Congress on Catalysis*, **130**, 1991-1996, (2000).
- <sup>27</sup> S. C. Shekar, J. K. Murthy, P. K. Rao, K. S. R. Rao, E. Kemnitz, *Applied Cat. A: General* **244**, 39-48 (2003).
- <sup>28</sup> B. Coq, F. Medina, D. Tichit, A. Morato, *Catal. Today* **88**, 127-137 (2004).
- <sup>29</sup> F. Rodriguez-Reinoso, *Journal of Catalysis*, **99**, 171, (1981).
- <sup>30</sup> M.C. Roman-Martinez, D. Cazorla-Amoros, *Carbon*, vol. 61, no.6, 895, (1993).
- <sup>31</sup> B-C. Meng, Z-Y. Sun, J-P. Ma, G-P. Cao, W-K. Yuan, *Catal. Letter* **138** 68-75 (2010).
- <sup>32</sup> C.D. Thompson, R.M. Rioux, N. Chen, F. H. Ribeiro, *J Phys Chem B*, **104**, 3067-3077, (2000).
- <sup>33</sup> G. Guerzoni "Idrodeclorurazione catalitica in fase gas di molecole fluorurate" Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale A.A. **2007-2008**, Università degli studi di Bologna.
- <sup>34</sup> M. R. Tant, K. P. Darst, K. D. Lee, C. W. Martin, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **58**, 1074 (1988).

## 2 Materiali Mesoporosi

### 2.1 Introduzione

I catalizzatori supportati sono composti da una fase attiva, sulla quale solitamente avviene la reazione chimica, da un supporto, che principalmente serve per disperdere la fase attiva e donarle un'elevata area superficiale e da promotori, che possiedono il ruolo di coadiuvare la fase attiva nel processo chimico o stabilizzare il supporto a differenti sollecitazioni esterne (termiche, meccaniche, ecc.).

I supporti utilizzati per i catalizzatori sono classificabili a seconda della tipologia e delle dimensioni dei pori ed in particolare vengono suddivisi in:

1. materiali ultramicroporosi:  $0 < d < 7\text{\AA}$ ;
2. materiali microporosi:  $7\text{\AA} < d < 20\text{\AA}$  ;
3. materiali mesoporosi:  $20\text{\AA} < d < 500\text{\AA}$ ;
4. materiali macroporosi:  $500\text{\AA} < d$ .

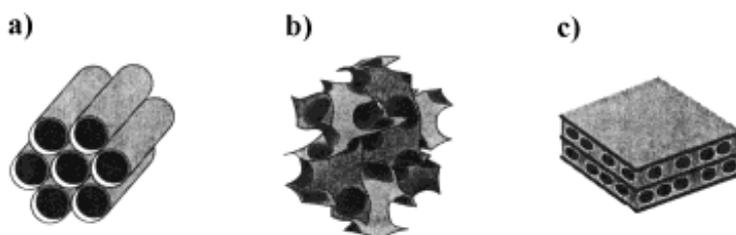
Le prime due categorie di materiali porosi forniscono un'elevata area superficiale per unità di volume alla fase attiva e pertanto massimizzano la superficie dove può avvenire la reazione, portando quindi ad un incremento di reattività.

Una sottoclasse dei materiali ultramicroporosi e microporosi sono i setacci molecolari rappresentati dalle zeoliti; questi alluminosilicati già individuati in natura nel 1756<sup>[1]</sup> presentano delle microporosità regolari con dimensioni dei canali ben definite ed uniformi. Le zeoliti sintetiche utilizzate nella catalisi hanno solitamente geometrie interne regolari in modo tale da poter selezionare, per motivi puramente sterici, il reagente che può raggiungere la fase attiva posta all'interno del canale.

## 2.2 Silicati mesoporosi

I materiali mesoporosi, presentando dei pori di dimensione maggiore non possono operare la selettività verso reagenti di piccole dimensioni. L'utilità di questi materiali però si manifesta nella loro struttura che permette l'accesso alla fase attiva di molecole di dimensioni relativamente elevate differenziandone la selettività e l'attività catalitica rispetto a quella di un supporto microporoso.

Nell'ambito dei supporti mesoporosi si colloca una classe di materiali a matrice silicea scoperta nel 1992 da Beck e collaboratori<sup>[2]</sup> che presenta forti analogie con le zeoliti. Infatti questa nuova famiglia di setacci molecolari mesoporosi (M41S) presenta, a differenza degli altri supporti della stessa classe, una struttura geometrica regolare con un'uniforme distribuzione delle dimensioni dei pori. Questo nuovo tipo di materiali presenta dei canali con diametro fra 15Å ed i 100Å e un'area superficiale compresa fra 700m<sup>2</sup>/g - 1000 m<sup>2</sup>/g a seconda delle diverse sintesi. Le differenti procedure sintetiche approntate hanno permesso di ottenere solidi mesoporosi con differente struttura porosa fra cui si denotano l'MCM-41 con distribuzione dei pori esagonale, l'MCM-48 cubica e l'MCM-50 lamellare (Figura 2-1). Questi differenti solidi sono accumulati dalla generale metodologia di sintesi che prevede l'ausilio di un surfattante che, come avviene nelle zeoliti, ne ordina la struttura nello spazio e ne determina la conformazione (geometria, dimensioni, diametro) dei pori fungendo quindi da agente templante.



**Figura 2-1:** Differenti tipologie di M41S: a) MCM-41 esagonale, b) MCM-48 cubica, c) MCM-50 lamellare<sup>[3]</sup>

Fra i materiali ottenuti l'MCM-41 è sicuramente quella più studiata, essa possiede infatti proprietà rilevanti:

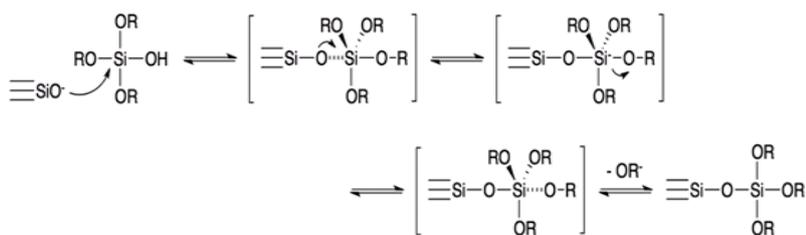
- forma e dimensione dei pori ben definita che si presenta regolare con geometria esagonale;
- stretta distribuzione delle dimensioni dei pori, che ricade nella zona mesoporosa con valori compresi tra 15 e 100 Å;

- elevata area superficiale (circa 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> ed idrolitica<sup>[4]</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.

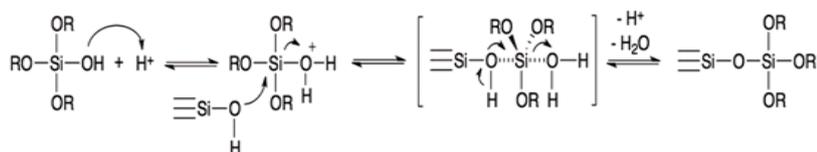
### 2.2.1 Sintesi di MCM-41

La sintesi di MCM-41 comprende una precipitazione sol-gel di un precursore siliceo inorganico condotta in presenza di un agente templante in soluzione acquosa. Solitamente questa molecola è un tensioattivo con una testa polare ed una lunga parte terminale apolare in grado di generare in soluzione acquosa micelle, con la parte idrofilica rivolta verso l'ambiente di reazione. Su questi sistemi di dimensioni micrometriche avviene la condensazione della silice. Le micelle di tensioattivo pertanto agiscono da template fornendo l'intelaiatura su cui la silice si aggrega, e definendo al contempo la tipologia di porosità che verrà generata tramite la rimozione del tensioattivo<sup>[2]</sup>.

#### a) Condensazione base catalizzata



#### b) Condensazione acido catalizzata

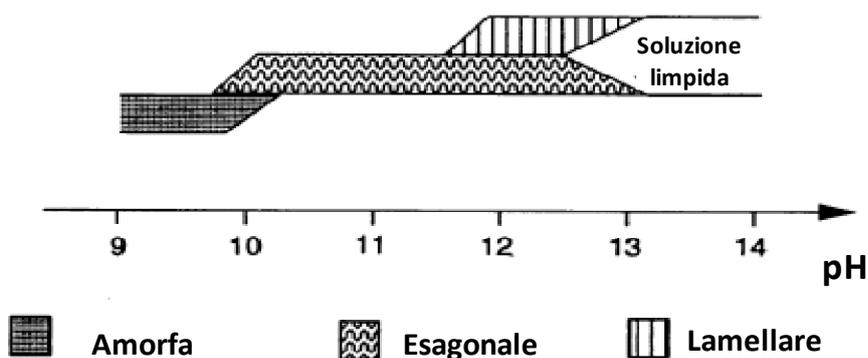


**Figura 2-2:** Condensazione dei precursori tramite catalisi **a)** basica **b)** acida.

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>[2]</sup>.

La condensazione dei precursori silicei (Figura 2-2) è solitamente regolata dal pH che deve essere mantenuto, costantemente attorno a 10-11 tramite aggiunte di acido solforico, al fine di evitare una polimerizzazione incontrollata della silice e la mancata formazione di una struttura ordinata.

L' influenza del pH (Figura 2-3) è stata analizzata con differenti precursori silicei, ed in particolare per il sodio silicato<sup>[4]</sup> è stata verificata l'esigenza del controllo del pH fra 10,5 e 11,5. Sono stati inoltre identificati i valori di pH per ottenere: le fasi amorfe (pH minore di 10,5) e MCM-50 lamellare (pH maggiore di 11,5), mentre a pH maggiore di 13 non avviene la condensazione del precursore e si ottiene la soluzione limpida.



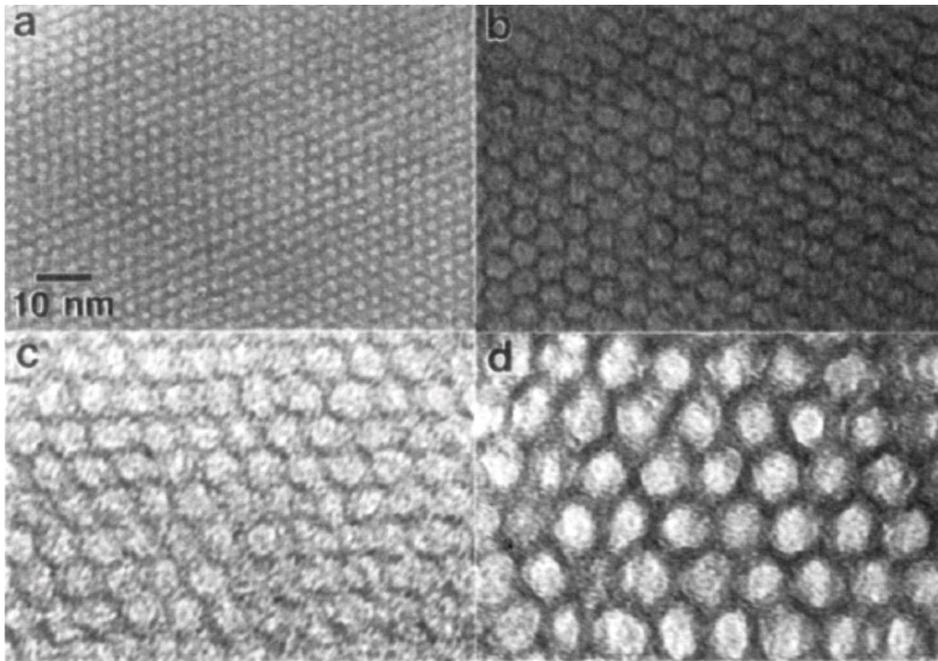
**Figura 2-3:** Condensazione di sodio silicato al variare del pH<sup>[4]</sup>

La sintesi nel susseguirsi degli anni è stata ottimizzata modificando i reagenti, al fine di ottenere un maggior controllo delle porosità e di diminuire la quantità di templante utilizzato<sup>[5]</sup>.

La sintesi è sempre seguita da una fase successiva che prevede un trattamento idrotermale del gel di silice ottenuto. Questo processo è necessario per ottenere e consolidare la struttura esagonale ordinata e consiste nel lasciare il gel ottenuto dalla sintesi 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 (microonde), può essere notevolmente ridotto.

Per ultimo deve essere rimosso il templante, questa operazione viene eseguita nella maggior parte dei casi, tramite calcinazione in aria con cui si ottiene la porosità caratteristica.

La porosità ottenuta con i processi elencati mostra un elevato grado di ordine e ripetibilità all'interno del materiale; al variare delle procedure e dei reagenti utilizzati possono essere ottenute differenti tipologie di porosità (Figura 2-4) o caratteristiche del solido.



**Figura 2-4:** Struttura al TEM di MCM-41 aventi differenti dimensione dei pori a) 2 b) 4 c) 6,5 d) 10 nm

Le variabili che influenzano la struttura del materiale mesoporoso e ne determinano la tipologia sono molteplici:

1. il rapporto molare Si/templante;
2. la concentrazione del templante in soluzione;
3. il pH della soluzione;
4. la lunghezza della catena del templante;
5. la presenza di eventuali ausiliari organici;
6. la tipologia della fonte di silice;
7. le condizioni del trattamento idrotermale (tempo e temperatura);
8. la metodologia di rimozione del templante.

Per quanto riguarda il rapporto Si/templante esso deve mantenersi ad un valore inferiore ad 1 per ottenere l'MCM-41 (0,55<sup>[2]</sup>); per valori superiori si ottiene invece la struttura cubica (1 -1,5) o lamellare (1,5-2).

Tuttavia questo non è l'unico fattore da monitorare, il pH (Figura 2-3) come già discusso, e la concentrazione del templante in soluzione risultano essere fattori altrettanto critici.

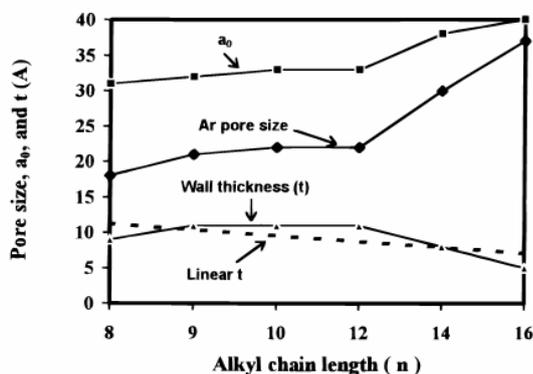
Riguardo alla concentrazione del surfattante in soluzione, il valore ottimale è il 25% in peso<sup>[2]</sup>. Questa concentrazione unita ai valori di pH e alla temperatura ambiente della reazione portano alla formazione di micelle cilindriche organizzate in cluster esagonali, mentre per valori inferiori (11%) si ottengono micelle sferiche e (11-20%) micelle cilindriche singole<sup>[1]</sup>.

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

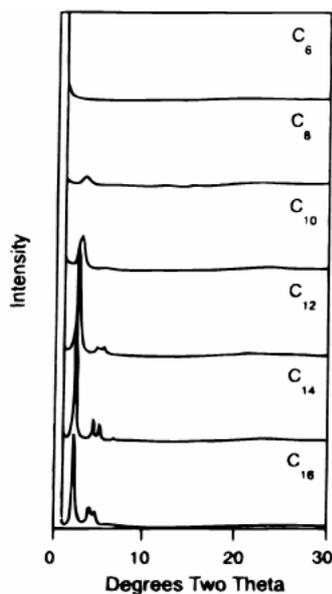
1. la lunghezza della catena alchilica del templante;
2. le condizioni del trattamento idrotermale;
3. l'eventuale presenza di agenti espandenti.

Per poter variare facilmente le dimensioni ed il volume dei pori ottenuti con una determinata preparazione di MCM-41 è possibile utilizzare un agente espandente. Questo si posiziona all'interno delle micelle, solubilizzato dalle catene apolari e determina un aumento del diametro delle stesse. Un esempio riportato da Beck<sup>[2]</sup> consiste nell'aggiungere mesitilene (1,3,5-trimetilbenzene), che come verificato dall'analisi XRD, riesce ad espandere i pori dell'MCM-41.

E' stato inoltre dimostrato come le dimensioni del poro variano con la lunghezza della catena del templante, in particolare sono state testate ammine quaternarie con catene lineari con formula  $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$  ed è stato riscontrato un aumento delle porosità proporzionalmente alla lunghezza della catena (Figura 2-5) che tuttavia non può essere costituita da un numero di atomi inferiore ad 8 (Figura 2-6)<sup>[6]</sup>.



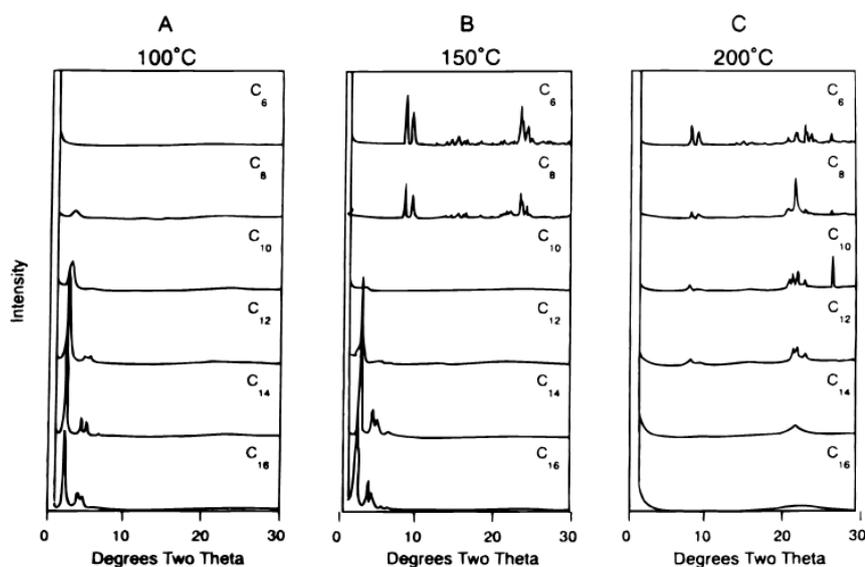
**Figura 2-5:** Effetto della lunghezza della catena alchilica del templante sul parametro di cella  $a_0$ , sulla dimensione dei pori, e sullo spessore della parete dei pori dell'MCM-41.



**Figura 2-6:** Effetto della lunghezza della catena alchilica nella formazione della fase esagonale caratteristica dell'MCM-41<sup>[6]</sup>.

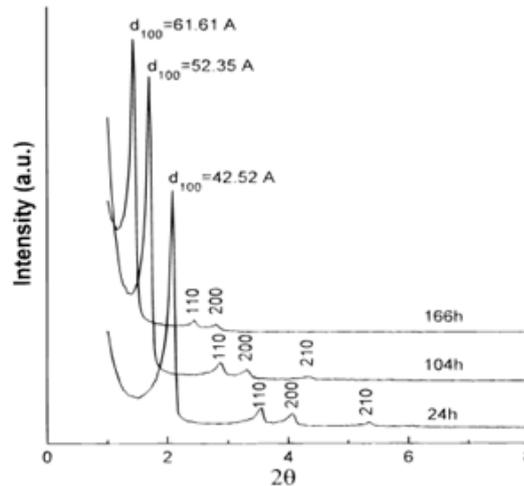
Il fenomeno che porta le molecole di templante a organizzarsi in micelle è governato dalla necessità di minimizzare le interazioni elettrostatiche che si generano tra le teste polari ed il solvente; quando la lunghezza della catena alchilica si riduce, la solubilità (in ambiente acquoso) del tensioattivo cresce, pertanto non si verifica più repulsione fra il solvente e le catene idrofobiche e vengono a mancare i presupposti per la formazione delle micelle.

Il trattamento idrotermale non deve essere svolto ad una temperatura superiore a 150°C per evitare di incorrere nella formazione di fasi differenti (Figura 2-7)



**Figura 2-7:** Effetto della temperatura di trattamento idrotermale e della lunghezza della catena sulla formazione del MCM-41.

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>[7,8]</sup>. Per tempi di trattamento superiori alle 144 ore si nota un aumento della cristallinità del prodotto e della porosità (Figura 2-8);



**Figura 2-8:** Effetto della durata del trattamento idrotermale sulla formazione della fase esagonale<sup>[8]</sup>.

Il trattamento idrotermale è in grado di consolidare la struttura ordinata dell'MCM-41 ma è stato riscontrato che è possibile utilizzarlo per trasformare un MCM-48 (lamellare) in una MCM-41 (esagonale) con un trattamento a 100°C prolungato per 10 giorni<sup>[4]</sup>.

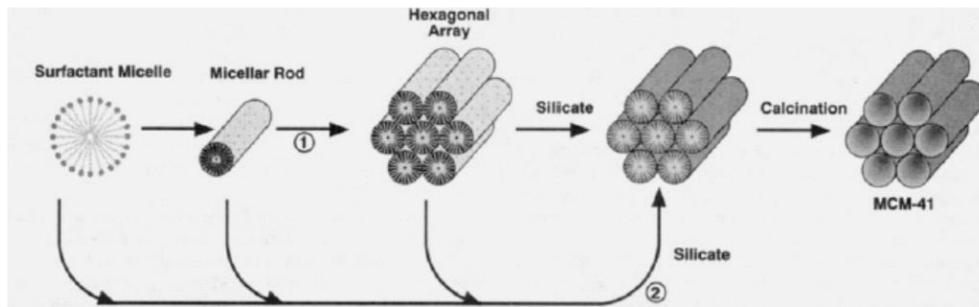
### 2.3 Meccanismo di formazione

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>[2,9]</sup>, prevede la formazione di una fase di cristalli liquidi costituita dalle micelle del templante, attraverso due possibili vie (Figura 2-9):

1. nella prima l'incapsulamento della fase silicea viene indirizzata dall'interazione elettrostatica fra le specie anioniche inorganiche e la superficie cationica delle micelle;
2. nella seconda la struttura ordinata delle micelle viene a generarsi unicamente dopo l'inserimento dei precursori silicei, che organizzano le singole micelle tramite interazioni elettrostatiche a formare la fase di cristalli liquidi.



**Figura 2-9:** Possibili meccanismi di formazione della fase LC esagonale<sup>[2]</sup>.

In entrambi i casi la chiave di questo processo è l'interazione elettrostatica che si genera fra il precursore inorganico, carico negativamente con la testa del tensioattivo carico positivamente. 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>[10,11]</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.

Questo è stato ulteriormente confermato da misure di scattering neutronico a bassi angoli svolti *in situ* sulle soluzioni di sintesi dei silicati mesostrutturati<sup>[12]</sup>. Un'altra considerazione che supporta questa ipotesi è l'instabilità cinetica dei surfattanti monocodati<sup>[13]</sup> e delle micelle cilindriche e sferiche che si mostrano in equilibrio con i rispettivi monomeri<sup>[14]</sup>. Le specie inorganiche quindi hanno pronto accesso alle specie disciolte del templante che possono essere ricostruite in micelle ordinate.

### 2.3.2 Meccanismo ad accoppiamento di carica

Monnier<sup>[4]</sup> e Stucky<sup>[15]</sup> propongono un meccanismo diverso per la formazione di MCM-41, detto ad accoppiamento di carica (Figura 2-10); questo prevede la corrugazione di fogli surfattante e silicati disposti in maniera lamellare. Questo movimento procede fino a quando non sopraggiunge la connessione fra le lamelle di silicati che porta alla formazione della fase esagonale. Tale fenomeno avviene attraverso la formazione di legami multidentati di natura elettrostatica tra la testa del templante (S) e gli oligomeri silicei (I). 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.

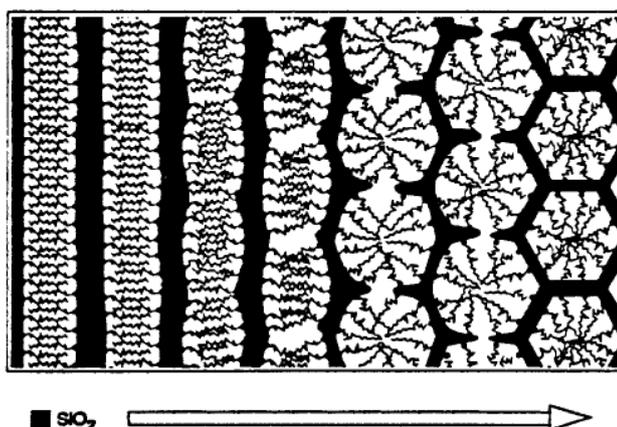


Figura 2-10: Meccanismo ad accoppiamento di carica

Questo meccanismo è supportato, da analisi XRD effettuate da Monnier<sup>[4]</sup> e da analisi indirette. Il sistema lamellare indicato come MCM-48, già precedentemente sintetizzato da Beck, era stato individuato per elevate concentrazioni di templante che essendo presente tra i fogli di silicato non ne permette il congiungimento. Inoltre è stato evidenziato<sup>[4]</sup> che dalla MCM lamellare tramite trattamento idrotermale e conseguente riorganizzazione e minimizzazione del templante all'interno dei fogli è possibile ottenere l'MCM-41 esagonale.

Questo meccanismo, analizzando la formazione di MCM-41 si adatta a diverse tipologie di sintesi (Figura 2-11) nelle quali si ottengono materiali strutturati tramite

organizzazione di un templante (S) carico e di una sorgente silicea (I) carica in segno opposto :

- 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;

E' possibile inoltre ottenere materiali strutturati con templanti e sorgenti di silice aventi la stessa carica tramite l'aggiunta stechiometrica di un controione di segno opposto ai due<sup>[16]</sup>.

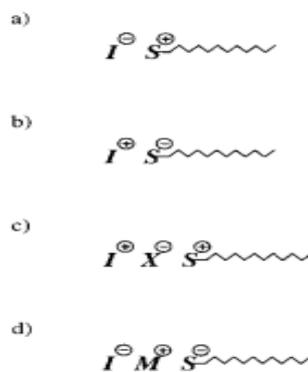


Figura 2-11: Le diverse tipologie di interazione previste dal meccanismo ad accoppiamento di carica .

### 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>[17,18]</sup>, che utilizza il templante (S<sup>0</sup>) neutro<sup>[19]</sup>, il meccanismo ad accoppiamento di carica non è più valido. L'interazione che intercorre fra il templante ed il precursore inorganico (I) è generata dall'instaurarsi di legami ad idrogeno. Questi sono possibili grazie alla presenza nel templante di multiple funzionalità ossidriliche o amminiche (C<sub>14</sub>-[NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>) che interagiscono facilmente con specie inorganiche cariche.

Questa tipologia di sintesi presenta alcuni vantaggi significativi, quali:

- L'eliminazione del templante attraverso un lavaggio in acqua<sup>[17]</sup>, o in etanolo 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.

### 2.4 Applicazioni

Le caratteristiche dei materiali mesoporosi di origine silicea ha permesso lo sviluppo di processi catalitici che vedono indispensabile un'elevata stabilità termica, regolarità dei canali mesoporosi ed un'elevata area superficiale.

Per poter utilizzare questi materiali come catalizzatori e non unicamente come supporti per i metalli sono stati sostituiti atomi di silicio con metalli di transizione allo scopo di formare sistemi ibridi dove risulta possibile la catalisi di reazioni nelle quali è richiesta la presenza di una funzionalità acida oppure di reazioni di ossidazione.

Nell'ossidazione, i sistemi di MCM-41 contenenti Ti, V e/o Cr hanno mostrato elevate attività catalitiche. In particolare a livello industriale è stato implementato il processo che prevede l'idrossilazione del 2,6-DTBP (diterbutil perossido) con  $H_2O_2$  che utilizza materiali mesoporosi contenenti Ti aumentando la conversione di questi sistemi di circa 60% rispetto al catalizzatore tradizionale a base di  $TiO_2$ <sup>[20]</sup>.

La catalisi acida nelle MCM-41 è legata alla petrolchimica ed in particolare per le reazioni di cracking e idrocracking. Nel cracking del gasolio, si è rivelata fondamentale la caratteristica mesoporosità del sistema, mentre per il cracking del TIPB (1,3,5-triisopropilbenzene), i sistemi Pt,Al/MCM-41 hanno mostrato un'elevata attività catalitica<sup>[21,22]</sup>.

Nell'idrocracking di benzine, solitamente vengono utilizzate delle zeoliti modificate con metalli come Ni, W o Pt, questi sistemi sono allumino-silicati microporosi con canali ordinati simili all'MCM-41. Recentemente, sono stati investigati nuovi sistemi che prevedono l'aggiunta di materiale zeolitico all'MCM-41. In questo modo il supporto è capace di assorbire i metalli nella frazione mesoporosa mentre la fase zeolitica protonata fornisce i siti acidi necessari alla reazione di cracking.

Sistemi catalitici basati su MCM-41 presentano applicazioni anche nel campo della catalisi basica. 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>.

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.

La sintesi di materiali mesoporosi con elevata area superficiale e porosità ordinate ha portato una grande innovazione nel campo della catalisi eterogenea dove vengono utilizzati come supporti o come vere e proprie fasi attive. L'ampia gamma di utilizzi di questi materiali è dovuto non soltanto alle loro peculiari caratteristiche ma anche all'elevato grado di modulazione del sistema, che permette tramite variazione di procedura sintetica o di reagenti di ottenere materiali con caratteristiche ben definite.

Esistono numerose vie di sintesi per ottenere l'MCM-41 e numerosi meccanismi di reazione ipotizzata, ma sostanzialmente tutte le vie sintetiche proposte si basano sull'interazione tra una fonte di silice ed il templante.

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

---

<sup>1</sup> X. S. Zhao, G. Q. Lu, G. J. Millar, *Ind. En. Chem.Res.* **35**, 2075-2090 (1996).

<sup>2</sup> J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834-10843, (1992).

- 
- <sup>3</sup> J. C. Vartuli, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. B. McCullen, J. S. Beck, K. D. Schmitt, M. E. Leonowicz, J. D. Lutner, E. W. Sheppard in "*Advanced Catalysts and Nanostructured Materials: Modern Synthesis Methods*" (Ed.: W. R. Moser), Academic Press, New York, 1996, pp. 1-19.
- <sup>4</sup> 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).
- <sup>5</sup> Q. Cai, Z.S. Luo, W.Q. Pang, *Chem. Mater.*, **13**, 258-263, (2001).
- <sup>6</sup> J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kennedy, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. E. Schramm, *Chem. Mater.*, **6**, 1816 (1994).
- <sup>7</sup> D. Klushalani, A. Kuperman, N. Coombs, G. A. Ozin, *Chem. Mater.*, **8**, 2188 (1996).
- <sup>8</sup> S. A. Davis, S. L. Burkett, N. H. Mendelson, S. Mann, *Nature*, **385**, 420 (1997).
- <sup>9</sup> J. S. Beck, J. C. Vartuli, *Current Opinion in Solid State & Material Science*, **1**, 76-87 (1996).
- <sup>10</sup> J. Y. Ying, C. P. Menhert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int.*, **38**, 56-77 (1999)
- <sup>11</sup> G.J.T., Tiddy, *Phys. Rep.*, **57**, 1-46 (1980).
- <sup>12</sup> S.H. Tolbert, A. Firouzi, G.D. Stucky, and B.F. Chmelka, *Science*, **278**, 264-268 (1997).
- <sup>13</sup> Wong M., Thomas J.K., "*In Micellization, solubilization and microemulsion*", Mittel, K.L. Ed., New York, (1977), p.647.
- <sup>14</sup> Fendler, J.H., *J. Phys. Chem.*, **84**, 1485, (1980).
- <sup>15</sup> 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).
- <sup>16</sup> Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, G.D. Stucky, *Nature*, **368**, 317-321, (1994);
- <sup>17</sup> P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, **267**, 865 (1995)
- <sup>18</sup> P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature*, **368**, 321 (1994)
- <sup>19</sup> United States Patent: 6800266 B2.
- <sup>20</sup> R. Ryoo, C. H. Ko, R. F. Howe, *Chem. Mater.*, **9**, 1607 (1997).
- <sup>21</sup> K. M. Reddy, C. Song, *Catal. Letter*, **36**, 103 (1996).
- <sup>22</sup> K. M. Reddy, C. Song, *Catal. Today*, **31**, 137 (1996).
- <sup>23</sup> R. K. Kloetstra, H. van Bekkum, *Chem. Commun.*, 1005 (1995).

# 3 Nanoparticelle metalliche

## 3.1 Introduzione

Le nanoparticelle sono formate da aggregati atomici o molecolari con un diametro compreso indicativamente fra 2 e 200 nm. Questi materiali mostrano peculiari caratteristiche che li distinguono per reattività chimica e per proprietà fisiche. Le nanoparticelle sono attualmente la materia solida più piccola che si possa manipolare e si posizionano fra la materia tangibile e le strutture molecolari. Le proprietà dei materiali mutano all'approssimarsi della scala nanometrica, quando cioè gli atomi sulla superficie diventano una percentuale significativa degli atomi presenti in tutto il materiale.

Le proprietà ottiche, conduttive, magnetiche e catalitiche delle nanoparticelle metalliche hanno suscitato l'interesse del mondo scientifico ed industriale promuovendo lo sviluppo di numerose applicazioni in diversi settori fondamentali nello sviluppo economico quali: catalisi, elettronica, ceramica, nell'imaging biomedicale, nella sensoristica e nei supporti magnetici.

Questi materiali variano la loro caratteristiche in funzione delle dimensioni che acquistano durante la sintesi o durante i processi successivi. Lo sviluppo delle giuste condizioni di sintesi e delle procedure da attuare riveste pertanto un ruolo fondamentale nella determinazione della funzionalità delle nanoparticelle. Questa necessità ha portato nel tempo all'individuazione delle condizioni ottimali di sintesi per il controllo dei seguenti parametri:

1. forma e dimensioni delle particelle;
2. distribuzione delle dimensioni;
3. composizione delle particelle;

La sintesi delle nanoparticelle metalliche, utilizzate come fase attiva nella catalisi, necessita solitamente della riduzione di precursori salini. Questa riduzione, fulcro della sintesi delle nanoparticelle ultimamente è stata proposta in mezzi differenti e con reagenti a basso impatto ambientale che quindi risultano non tossici e provenienti da fonti

rinnovabili. Come agenti riducenti alternativi in fase acquosa si utilizzano solitamente molecole organiche ossigenate quali glicole etilenico<sup>[1]</sup>, oppure glucosio<sup>[2,3,4]</sup>.

Per quanto riguarda il lavoro di questa tesi, rivolto verso l'idrodechlorurazione di molecole clorofluorate, lo studio dei sistemi nanoparticellari risulta un ambito interessante, poiché dispone la fase attiva metallica in maniera tale da massimizzare la produzione dei prodotti di interesse. Questa peculiarità è principalmente dovuta alle ridotte dimensioni della fase attiva così ottenuta e alla composizione dei metalli. Per i sistemi nanoparticellari bimetallici infatti si ottiene una fase mista che mostra le medesime caratteristiche di una lega permettendo quindi un intimo contatto fra i metalli, necessario per la rimozione del cloro dal substrato e la rigenerazione superficiale del catalizzatore.

### 3.2 Sintesi di particelle monometalliche

Le principali vie di sintesi dei nanomateriali attualmente studiate sono:

- metodo sol-gel;
- microemulsione;
- sintesi idrotermale e solvotermale;
- sintesi in fase vapore;
- sintesi in polioli;
- sintesi in acqua;

#### 3.2.1 Sintesi sol-gel

Questo metodo di sintesi prevede la fabbricazione di materiali, solitamente inorganici, partendo da sospensioni colloidali (sol) e reticoli tridimensionali che presentano una fase liquida interconnessa (gel).

I precursori tipici sono gli alcossidi metallici o cloruri, che subiscono idrolisi a dare la formazione della sospensione colloidale che poi evolve verso un gel tramite un processo di policondensazione.

La rimozione del liquido residuo è solitamente eseguita per filtrazione e successiva essiccazione; questo processo è accompagnato normalmente da fenomeni di contrazione volumetrica e modificazione strutturali del sol-gel che precipita a formare un solido. La

tecnologia sol-gel è poco costosa e facilmente applicabile ad un'ampia serie di materiali che possono essere inoltre prodotti a temperature relativamente basse.

### 3.2.2 Microemulsioni

Una microemulsione è una dispersione termodinamicamente stabile di due liquidi immiscibili sotto forma di gocce nanodimensionate, queste sono stabilizzate da un tensioattivo tramite la formazione di micelle che solubilizzano al proprio interno sia molecole organiche apolari che molecole inorganiche cariche in funzione della polarità del mezzo nel quale sono inserite. La micella in questa tipologia di sintesi funge da nanoreattore definendo tramite le dimensioni della cavità interna, le dimensioni delle nanoparticelle sintetizzate. Il tensioattivo utilizzato per la formazione delle micelle ha inoltre lo scopo di stabilizzare le nanoparticelle sintetizzate con interazioni di tipo sterico. I parametri che influenzano la dimensione e le caratteristiche finali dei cluster sono:

- la concentrazione dei reagenti;
- la temperatura;
- l'agitazione;
- la natura del tensioattivo;
- il rapporto acqua e tensioattivo;

La riduzione o la precipitazione all'interno delle micelle di precursore metallico avviene tramite l'aggiunta di micelle contenenti al proprio interno agenti riducenti o precipitanti<sup>[5]</sup>.

Recentemente, la sintesi di nanoparticelle in microemulsione è stata effettuata in presenza di un campo elettromagnetico, di irradiazioni di microonde che causano un riscaldamento locale delle nanogocce di acqua con la creazione di forti gradienti termici, portando un aumento della velocità di nucleazione, ma anche alla formazione di nanoparticelle più stabili.

### 3.2.3 Sintesi idrotermale e solvotermale

La sintesi idrotermale è un trattamento di soluzioni acquose di sali metallici o metallorganici a temperature elevate, comprese tra i 100 e i 400°C e generalmente condotta in autoclave in sovrappressione<sup>[6]</sup>. Questi metodi sono usati nella preparazione di solidi inorganici, specialmente zeoliti<sup>[7]</sup> in modo da ottenere cavità di dimensioni regolari che consentono l'incorporazione di particelle metalliche. In condizioni idrotermali l'acqua può essere considerata come un solvente ancora più efficace, capace di dissolvere anche entità non polari ed i metalli puri, i quali si ridistribuiscono minimizzando la loro energia e formando generalmente una fase mista<sup>[8]</sup>. Inoltre variando le caratteristiche delle soluzioni iniziali e le condizioni di processo è possibile controllare la forma e la dimensione delle nanoparticelle e le fasi cristalline che si desiderano ottenere.

Una variante è costituita dalla sintesi solvotermale, che prevede i medesimi passaggi della sintesi idrotermale ma l'utilizzo di diversi solventi organici.

### 3.2.4 Sintesi in fase vapore

Per la sintesi in fase vapore è possibile riconoscere un metodo fisico ed uno chimico, entrambi permettono di ottenere prodotti di dimensioni e caratteristiche controllate. Uno dei metodi fisici è chiamato PVD (*physical vapour deposition*) e permette di ottenere materiali solidi (metalli, ossidi e ceramici). Il metodo PVD consiste nella condensazione allo stato solido di un vapore: un metallo viene vaporizzato per riscaldamento e raffreddato rapidamente in atmosfera controllata, lasciandolo depositare su di un substrato. Le caratteristiche del materiale sono direttamente influenzate dall'ambiente di reazione, dalla sorgente del riscaldamento e dal substrato. La fase di riscaldamento prevede l'utilizzo di una sorgente di calore elettrica, termica, fotochimica o al plasma, mentre la fase di raffreddamento avviene flussando il metallo vaporizzato in una camera contenente un gas inerte od un reagente.

Uno dei metodi chimici utilizzati è la deposizione chimica da vapore (*chemical vapour deposition*, CVD), nella quale si ha una fase di riscaldamento volta alla vaporizzazione del metallo, come accade nel metodo PVD, ma nella fase di condensazione i vapori metallici vengono fatti entrare in contatto con un reagente in fase gas o con un substrato

su cui avviene la reazione. Entrambi questi metodi permettono di ottenere prodotti ad elevata purezza ma con lo svantaggio di costi di esercizio molto alti.

### 3.2.5 Sintesi in polioli

Una valida alternativa ai metodi di sintesi tradizionali è sicuramente rappresentata da questo metodo dove il glicole è il mezzo disperdente con capacità di dissolvere sali inorganici.

Questo metodo fu brevettato nel 1982 da F. Fievet<sup>[9]</sup> come una nuova via per preparare particelle metalliche con dimensioni controllate. Il metodo brevettato all'epoca consiste nel precipitare un solido, ottenuto scaldando sufficientemente i precursori in un alcol altobollente (es. dietilenglicole, DEG o polietilenglicole, PEG) con proprietà riducenti.

Questo metodo prevede, in particolare, la preparazione di una miscela degli ioni metallici in un poliolo, solitamente glicole etilenico, che riveste durante la reazione due funzioni: esso funge da chelante, stabilizzando le nanoparticelle ottenute e da riducente, ossidandosi a CO<sub>2</sub>. Questo metodo utilizza pertanto la medesima molecola sia per ridurre i precursori delle nanoparticelle sia per stabilizzarle una volta sintetizzate. Questo particolare utilizzo del glicole etilenico risponde alla crescente ricerca di metodologie di sintesi ecologicamente sostenibili, con materiali da fonti rinnovabili e a basso impatto ambientale.

Alla miscela viene aggiunto talvolta un agente riducente esterno che dà inizio alla reazione di idrolisi, la sospensione ottenuta viene poi centrifugata e lavata per isolare la fase solida.

In seguito, la sintesi in glicoli è stata utilizzata anche per la preparazione di molti materiali, come diversi ossidi, solfuri e fosfati<sup>[10]</sup>, ottenuti in condizioni sperimentali simili. Questa tipologia di sintesi è stata utilizzata con ottimi risultati per ottenere catalizzatori su allumina capaci di svolgere la reazione di idrodechlorurazione del tricloroetilene<sup>[1]</sup>.

La sintesi con glicoli può essere schematizzata in 4 fasi principali:

1. solubilizzazione dei precursori salini nel dialcol, scaldato ad una data temperatura ed agitazione. Nel caso di sistemi bifasici è possibile in questo stadio aggiungere ulteriori metalli per ottenere una nucleazione eterogenea.

2. aggiunta di acqua, in funzione del grado di idrolisi necessario. Questo viene definito in tali sistemi come rapporto molare fra il metallo e l'acqua aggiunta e da questo valore dipende lo stato di ossidazione delle nanoparticelle risultanti;
3. mantenimento del sistema ad alte temperature sotto agitazione per lunghi periodi. In questa fase è possibile un'ottimizzazione della sintesi per ogni particolare sistema utilizzato;
4. trattamenti, per mantenere le dimensioni e poter rendere utilizzabili i sol sintetizzati nelle applicazioni industriali. Queste lavorazioni sono numerose e diverse a seconda del tipo di materiale trattato e dalla forma in cui lo si desidera (in sospensione o in polvere).

La versatilità di questo tipo di sintesi è data dalla possibilità di modificare diversi fattori:

- tipologia del glicole;
- temperatura di reazione;
- grado di idrolisi;
- natura del precursore;
- tipo di additivo stabilizzante;
- pH del mezzo;
- tempo di reazione.

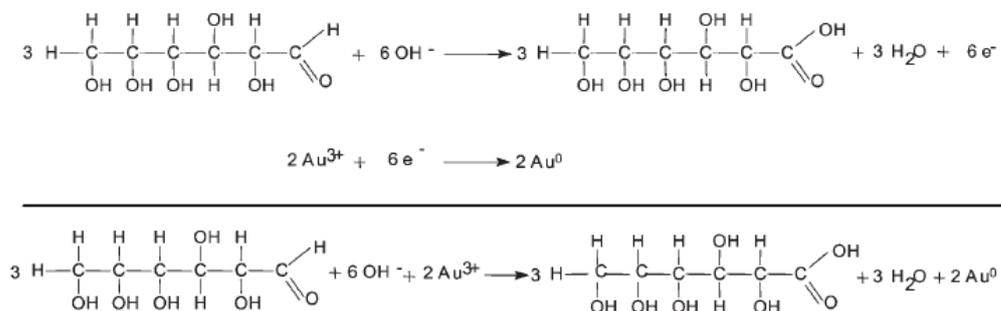
### 3.2.6 Sintesi in acqua

Questa particolare tipologia di sintesi di nanoparticelle permette di ottenere facilmente ed in maniera riproducibile colloidali metallici tramite l'ausilio di un agente riducente solubile. I colloidali sono composti da nanoparticelle ridotte sospese in un mezzo acquoso; l'aggregazione di tali sistemi è impedita dalla presenza di un agente stabilizzante organico che ostacola l'avvicinamento, in maniera sterica o elettrostatica, delle particelle di metallo ridotte.

Gli agenti riducenti di più largo impiego sono composti altamente instabili con elevata capacità di donare ioni idruro ( $H^-$ ). I più comuni sono  $LiAlH_4$  e  $NaBH_4$ <sup>[7-11]</sup>. Gli agenti stabilizzanti utilizzati sono molecole capaci di legarsi alla superficie del metallo e di generare una barriera di tipo fisico e/o elettrostatico fra la nanoparticella e l'ambiente intorno. Solitamente vengono utilizzati polimeri polari come polivinilpirrolidone (PVP) o composti di origine naturale come il citrato<sup>[12]</sup> o l'albumina bovina<sup>[13]</sup>. In alcuni casi

l'agente protettivo, presente in eccesso nell'ambiente di reazione, come nel caso dei poliooli o nella sintesi di Turkevich<sup>[12]</sup>, può essere utilizzato anche da agente riducente.

In alternativa agli idruri sono state utilizzate molecole organiche contenenti gruppi funzionali ossigenati, questi in presenza di condizioni basiche si ossidano facilmente, ad acidi, con il passaggio degli elettroni sui cationi metallici in soluzione che si riducono al loro stato fondamentale. Questa tipologia di riducenti è a basso impatto ambientale poiché si tende a preferire materiale organico non tossico e derivante da fonti rinnovabili come il glicole etilenico o il di β-D-glucosio. In particolare l'utilizzo di questa molecola è stata presa in considerazione dal mio gruppo di ricerca in quanto permette di formare un riducente sufficientemente efficace <sup>[1, 2, 3, 14]</sup> per la riduzione di svariati metalli fra cui Pd, Au, Ag e Cu. In Figura 3-1 è riportata la reazione di formazione di particelle di oro metallico per riduzione con il sistema β-D-glucosio/NaOH. Il glucosio rappresentato in figura reagisce nella sua forma aperta, poiché nella forma chiusa ciclica la reazione dell'aldeide risulta sfavorita dalla formazione di un emiacetale.

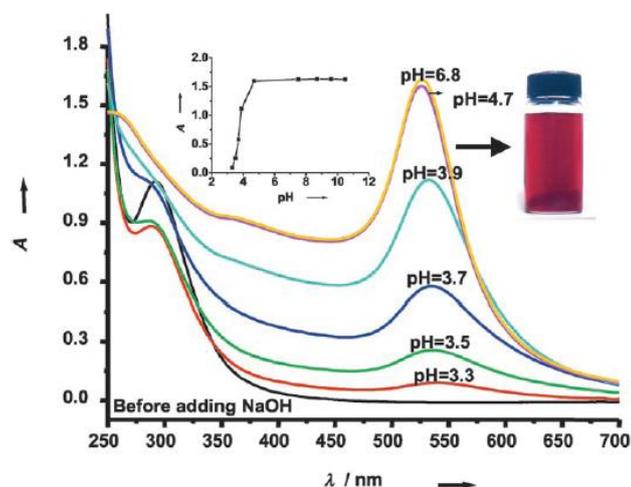


**Figura 3-1:** Reazione redox per la sintesi di nanoparticelle di oro.

### *Effetto del pH e della concentrazione del riducente*

Il rapporto fra pH e concentrazione del glucosio nell'ambiente di sintesi determina la potenza riducente del sistema glucosio/NaOH.

Infatti è stato riscontrato<sup>[15]</sup>, tramite analisi UV-Vis, che all'aumentare della concentrazione di riducente le nanoparticelle diminuiscono le proprie dimensioni, indicando a presenza durante la sintesi di un sistema riducente sempre più forte. Il medesimo effetto si ottiene aumentando il pH in soluzione, confermando l'influenza di questi due fattori nella sintesi di nanoparticelle. Questa diminuzione mostrata in Figura 3-2 viene riscontrata tramite lo spostamento del massimo di assorbimento verso lunghezze d'onda inferiori (blue-shift).



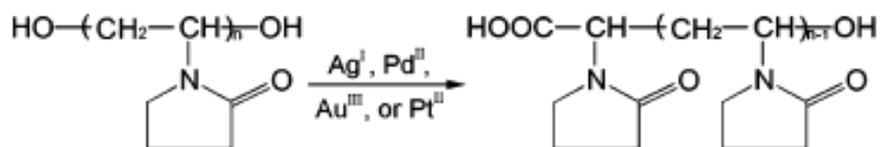
**Figura 3-2:** Spettro di assorbimento UV-Vis delle nanoparticelle di oro in una soluzione acquosa 0,03M di  $\beta$ -D-glucosio a diversi valori di pH<sup>[15]</sup>

### *Effetto dell'agente stabilizzante PVP*

Il polivinilpirrolidone (PVP) un agente stabilizzante sterico di largo impiego può essere utilizzato nelle sintesi di nanoparticelle in mezzi acquosi e recenti studi hanno dimostrato la sua capacità di operare anche come agente riducente<sup>[16, 17]</sup>.

Si è dimostrato che il ruolo riducente del PVP è dovuto a due principali fattori:

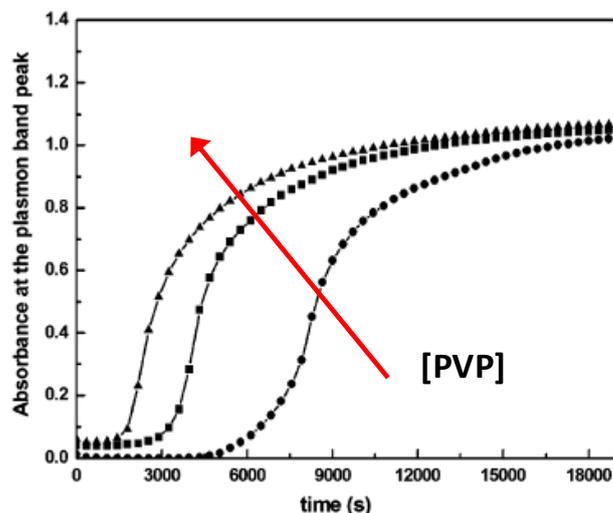
- presenza di gruppi OH terminali, il cui effetto è stato provato utilizzando PVP a differenti pesi molecolari. E' stato riscontrato un rapporto inversamente proporzionale fra il peso molecolare e la potenza riducente del sistema.
- tendenza all'ossidazione del polimero con formazione di gruppi perossidici già dalla stessa sintesi del PVP. Questi gruppi all'aumentare della temperatura aumentano la propria reattività e con la presenza di metalli di transizione si verifica la rottura della catena con formazione di gruppi acidi e di un maggior numero di funzionalità ossidriliche terminali. (Figura 3-3).



**Figura 3-3:** Schema della reazione di ossidazione del PVP.

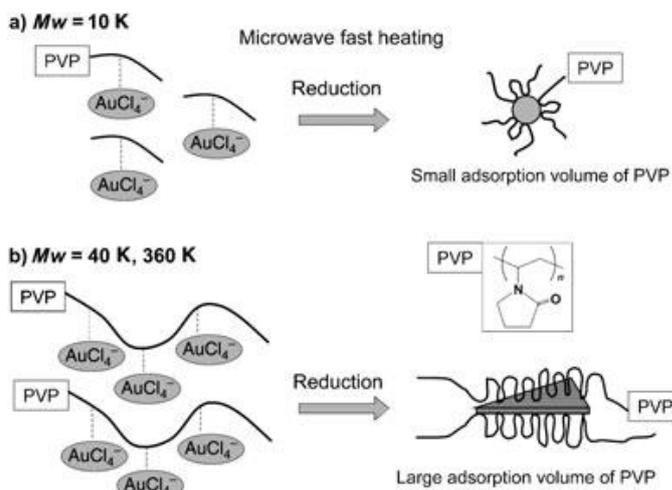
L'utilizzo del PVP come riducente è riportato in letteratura per diverse sintesi di nanosospensioni metalliche, nelle quali si può osservare un rapporto PVP/metallo molto

elevato (da 20 a 6000 mol/mol). Analogamente alla riduzione delle dimensioni delle particelle con l'incremento della concentrazione di glucosio, in Figura 3-4 si evidenzia come all'aumentare della concentrazione di PVP corrisponda una diminuzione delle dimensioni delle nanoparticelle sintetizzate, confermando l'effetto riducente di questo polimero.



**Figura 3-4:** Variazione di intensità della banda plasmonica in funzione del tempo, per concentrazioni di PVP crescenti e concentrazione di precursore costante<sup>[18]</sup>.

Come già affermato in letteratura viene evidenziata anche la dipendenza della forma delle nanoparticelle in funzione della lunghezza della catena di polivinilpirrolidone. In particolare con catene corte di PVP si ottengono nanoparticelle sferiche mentre all'aumentare della lunghezza della catena si ottengono particelle poligonali poichè esse hanno la possibilità di crescere su piani cristallografici preferenziali (Figura 3-5).



**Figura 3-5:** Schema di formazione di nanoparticelle di oro in H<sub>2</sub>O utilizzando PVP a diversa lunghezza di catena<sup>[16]</sup>.

### 3.3 Sintesi di particelle bimetalliche

Negli ultimi anni l'interesse nel campo della catalisi si è focalizzato su materiali bimetallici nanostrutturati per le loro potenzialità nel campo scientifico ed industriale. Dal punto di vista tecnologico, le nanoparticelle costituite da due differenti elementi metallici presentano effetti sinergici che permettono notevoli miglioramenti rispetto alle nanoparticelle monometalliche e agli altri sistemi bimetallici. Il sistema con nanoparticelle permette di avvicinare le diverse specie di particelle metalliche in maniera tale da ottenere un intimo contatto altrimenti non raggiungibile con altre metodologie di preparazione. Queste peculiarità rendono tali sistemi completamente diversi dai sistemi monometallici nella catalisi, migliorando solitamente, per una data reazione, le prestazioni catalitiche in termini di conversione e selettività.

Anche per i sistemi bimetallici esistono molteplici approcci alla sintesi di nanoparticelle:

1. Riduzione simultanea o co-riduzione dei precursori metallici;
2. decomposizione termica;
3. crescita in presenza di un seme;
4. reazione galvanica di sostituzione;
5. reazione di riduzione indotta da metallo nobile.

#### 3.3.1 Riduzione simultanea o co-riduzione

La riduzione di due specie metalliche differenti risulta un sistema complesso nel quale solitamente un metallo si riduce prima dell'altro in funzione del suo potenziale di riduzione. Nel momento della riduzione del secondo metallo esistono tre possibili meccanismi che possono prendere luogo e che incidono sulle caratteristiche delle nanoparticelle bimetalliche finite:

1. deposizione del secondo metallo su nuclei preformati del primo innescando così la formazione di particelle core/shell, con una differente composizione atomica fra l'interno e l'esterno della particella stessa;
2. deposizione preferenziale in alcune posizioni dei nuclei monometallici consente di ottenere particelle di composizione e struttura eterogenea;

3. diffusione all'interno dei nuclei preformati del primo metallo. Questo meccanismo permette al secondo metallo di inserirsi all'interno del reticolo preesistente del metallo con potenziale di riduzione maggiore già formato. In questo modo si formano nuovi legami metallo-metallo che danno origine a particelle con composizione mista e strutture intermetalliche.

Da evitare in questo tipologia di reazione è la nucleazione separata dei due metalli a formare nanoparticelle monometalliche delle due specie nel medesimo sol.

Questo fenomeno è evitabile con un'accurata scelta delle procedure di riduzione e l'utilizzo di riducenti appropriati che non devono essere né troppo blandi né troppo forti per evitare una riduzione incontrollata del sistema.

E' possibile, inoltre tramite l'ausilio di opportuni tensioattivi, controllare i processi di nucleazione ed accrescimento. Come già evidenziato in precedenza la concentrazione di additivi influenza sia la forma che la dimensione delle nanoparticelle; In questo modo è possibile ottenere dei cristalli monodispersi in un sistema in cui nucleazione e crescita sono due stadi separati<sup>[19]</sup>.

### 3.3.2 Nucleazione in presenza di un germe metallico

In questo metodo la crescita della particelle avviene attorno ai semi preformati di una specie metallica e le dimensioni delle nanoparticelle dipendono dal rapporto metallico nella soluzione finale. Con questa metodologia è possibile ottenere nanoparticelle core/shell dove la composizione della nanoparticella interna si differenzia da quella esterna.

La sintesi avviene in maniera analoga alla sintesi di nanoparticelle monometalliche, in questo caso però al sol ottenuto dalla riduzione di una specie metallica viene aggiunto altro tensioattivo e agente riducente assieme alla soluzione contenente i precursori del secondo metallo e si procede con una seconda riduzione. Tuttavia questo sistema non conduce unicamente alla formazione di nanoparticelle core/shell. Se il metallo secondario non si deposita uniformemente sulla superficie del seme si ottengono particelle eterogenee. In Figura 3-6 è rappresentato un esempio di tale procedura, nel quale avviene la sintesi di nanoparticelle Au-Cu in presenza di un seme nanoparticellare di Au (il rame viene ridotto in un secondo momento poiché presenta un potenziale di riduzione inferiore). I semi sono costituiti dai nanocristalli di oro metallico ai quali viene

aggiunta una soluzione contenente ioni  $\text{Cu}^{2+}$  che vengono poi ridotti dall'aggiunta di un riducente e dalla presenza di ulteriore stabilizzante, tipicamente octilammina e trioctilammina.

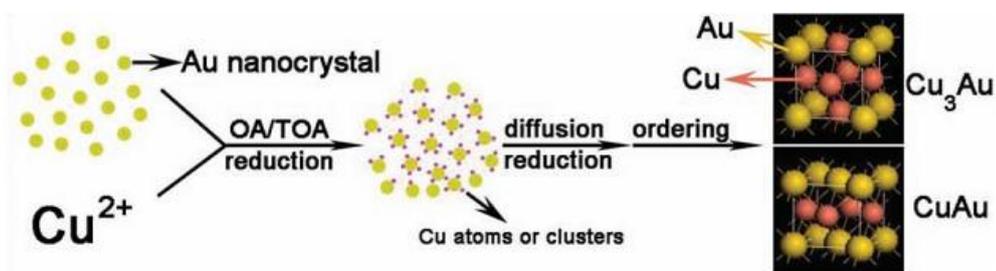


Figura 3-6: Illustrazione schematica della formazione di nanoparticelle bimetalliche per crescita in presenza di un seme<sup>[20]</sup>.

### 3.3.3 Reazione galvanica di sostituzione

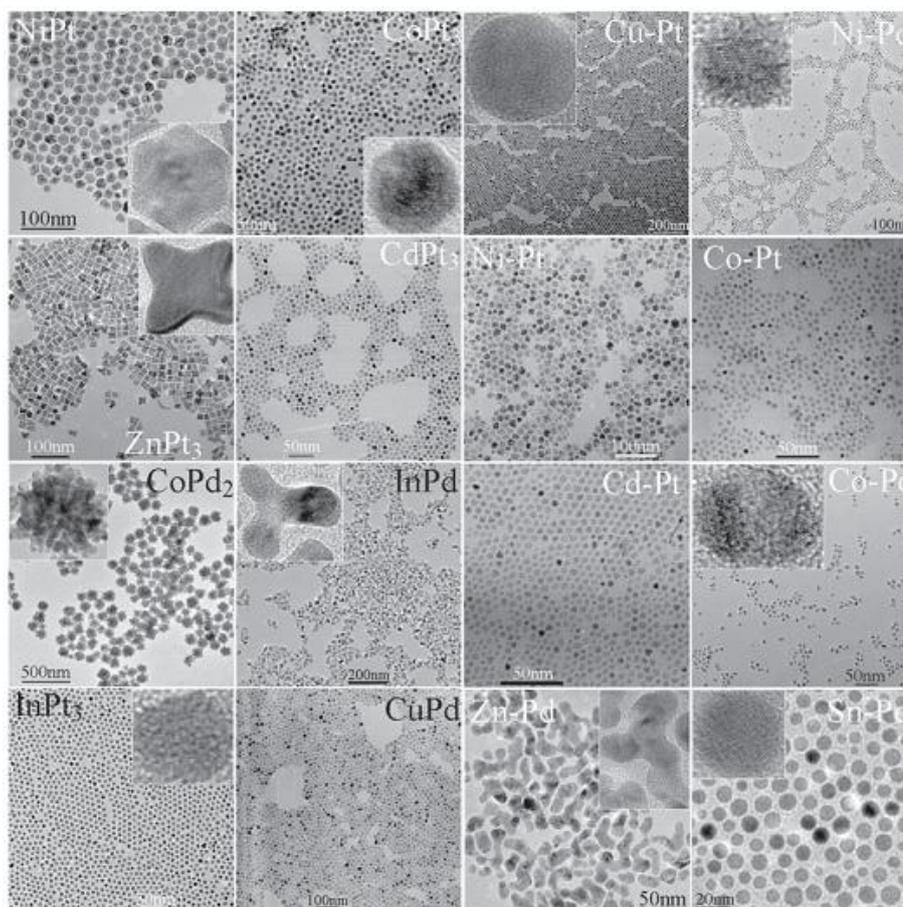
In questo metodo i cristalli preformati presenti in un sol vengono parzialmente ossidati per permettere la riduzione di un secondo metallo che si deposita sul primo modificandone la struttura. Inoltre al fine di evitare il totale consumo di metallo presente in forma ridotta la quantità del secondo metallo cationico in soluzione non deve essere maggiore di quella del metallo presente in forma ridotta.

Questo metodo permette di ottenere principalmente nanoparticelle di tipo core/shell, in funzione della natura dei reagenti e del relativo potenziale redox. Infine controllando le quantità di metallo ossidante e riducente è possibile ottenere un'ampia gamma di nanoparticelle bimetalliche con differenti strutture.

### 3.3.4 Riduzione indotta da un metallo nobile

Questa sintesi utilizza la superficie di un metallo nobile preformato (Au, Pd, Pt, Ir, Rh, Ru) per ridurre un secondo metallo non nobile (Ni, Cu, Co, Mn, Fe, Zn) grazie ad un fenomeno di adsorbimento di quest'ultimo sulla superficie del primo. La reazione avviene all'interno di un solvente amminico che possiede gruppi nucleofili, nel quale è solubilizzato il metallo nobile. In soluzione, i cationi del secondo metallo non nobile vengono attratti dalla nuvola elettronica presente sulla superficie del metallo nobile dove vengono adsorbiti; questo fenomeno porta alla parziale redistribuzione di carica dei due metalli con la conseguente riduzione del metallo non nobile.

Tuttavia questi sistemi non risultano totalmente ridotti, infatti la frazione di carica positiva residua sulle particelle bimetalliche viene bilanciata dagli elettroni forniti dal solvente amminico. La forma e le dimensioni delle nanoparticelle sintetizzate con questo metodo possono essere controllate tramite diversi fattori come, la natura del solvente e la temperatura di reazione; mentre la composizione dei sistemi bimetallici è funzione esclusiva del rapporto molare dei due metalli inseriti. In Figura 3-7 sono riportate in esempio immagini TEM di sistemi bimetallici a base di Pt e Pd con metalli non nobili quali Co, Cd, Cu ed In.



**Figura 3-7** Illustrazione di nanoparticelle bimetalliche a base di Pd o Pt ottenute per riduzione indotta<sup>[20]</sup>.

### 3.4 Sintesi e caratterizzazione di sistemi Pd-Cu

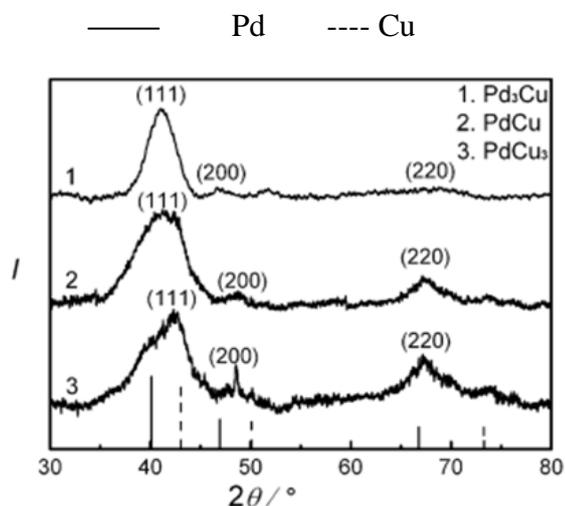
Si trovano diversi esempi in cui il palladio viene associato ad altri metalli come Co, Pt, Fe, Ag, Au, Ni e Cu e diverse metodologie di sintesi delle nanoparticelle bimetalliche, come la decomposizione termica, la sintesi in fase vapore, il metodo sol gel e la sintesi per co-riduzione<sup>[21]</sup>. Quest'ultimo metodo è stato largamente utilizzato in quanto

permette di ottenere particelle bimetalliche di dimensioni nanometriche, in tempi brevi e con buoni valori di polidispersità, e fornisce la possibilità di utilizzare sia precursori organici che inorganici.

Il gruppo di S. W. Han<sup>[22]</sup> ha condotto uno studio sulle nanoparticelle di Pd-Cu a diverso rapporto metallico (PdCu<sub>3</sub>, PdCu, Pd<sub>3</sub>Cu), caratterizzando le fasi sintetizzate. La sintesi è stata effettuata per co-riduzione del Pd(acac)<sub>2</sub> e Cu(acac)<sub>2</sub> in trioctilammina (TOA), utilizzato come solvente e agente riducente, in presenza di acido oleico come stabilizzante. Le immagini TEM, relative ai 3 sistemi sintetizzati, hanno mostrato la formazione di nanoparticelle sferiche di 3 nm di diametro con ottimi valori di polidispersità ( $\pm 0,15$  nm), inoltre è stata evidenziata la presenza della lega Pd-Cu. Per aver maggiori informazioni riguardo alle leghe formate sono state condotte analisi XRD (Figura 3-8) nelle quali sono evidenziati i riflessi del Pd, indicati secondo gli indici di Miller (111). All'aumentare della concentrazione di rame è possibile osservare 2 effetti:

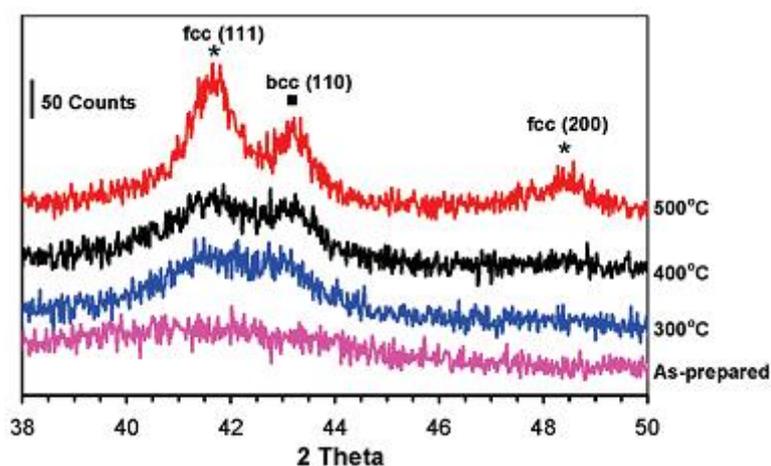
- 1) lo spostamento verso  $^{\circ}2\theta$  maggiori rispetto ai riflessi caratteristici del palladio metallico;
- 2) l'aumento di intensità del riflesso relativo alla lega Pd-Cu;

Il primo fenomeno indica una distorsione nelle distanze interplanari dei cristalliti costituenti la lega, causata dall'introduzione degli atomi di rame all'interno del reticolo del palladio. Il secondo fenomeno indica una relazione tra l'aumento del contenuto di rame e l'incremento di intensità del riflesso relativo alla lega Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>, indicato dagli indici di Miller come (200).



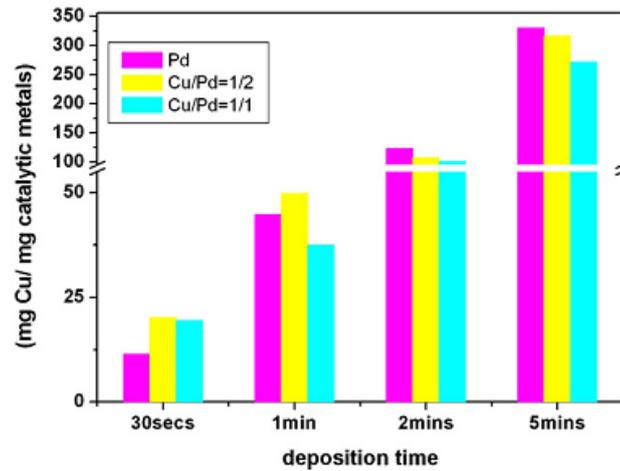
**Figura 3-8:** Diffratogrammi relativi alle fasi 1.Pd<sub>3</sub>Cu, 2.PdCu, 3.PdCu<sub>3</sub> per un analisi XRD<sup>[22]</sup>

N.N. Kariuki ed il suo gruppo hanno condotto analisi XRD su sistemi Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>, prima e dopo trattamenti termici in H<sub>2</sub>, a diverse temperature. I risultati ottenuti (Figura 3-9) mostrano sia la presenza della lega Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub> caratterizzata dai riflessi a 41,66 e 48,48 °2θ, sia la presenza di una fase mista di composizione Pd<sub>40</sub>Cu<sub>60</sub> evidenziata dal riflesso a 43 °2θ.



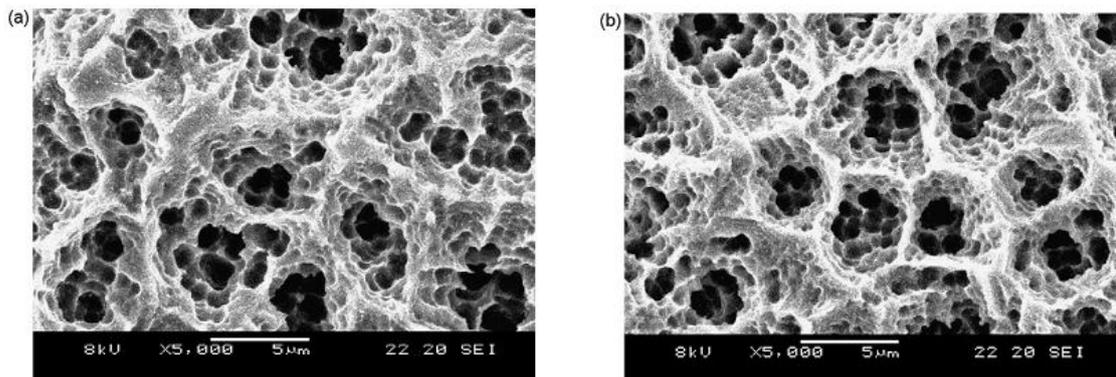
**Figura 3-9:** Diffratogrammi relativi al sistema Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub> dopo trattamenti termici in H<sub>2</sub>.

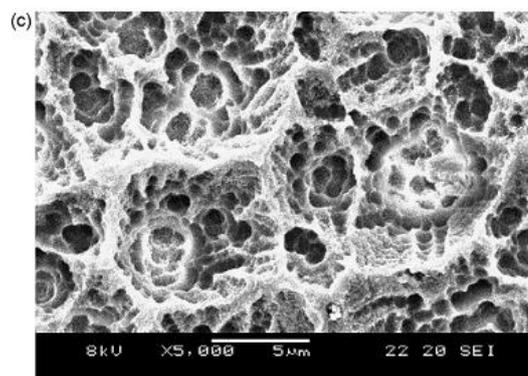
Un'altra tipologia di sintesi di nanoparticelle bimetalliche di Pd-Cu è stata condotta dal gruppo di S. Hsiao-Yun Lo. La sintesi è stata effettuata partendo da precursori inorganici (Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) e CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O), utilizzando citrato sodico anidro come agente complessante e PVP come protettivo, l'agente riducente è un sistema formato da aldeide formica attivata in ambiente fortemente basico per NaOH. Sono state sintetizzate nanoparticelle di Pd e Pd-Cu con rapporti metallici differenti e successivamente sono state confrontate in una reazione di deposizione elettrochimica, allo scopo di capire in che modo il sistema mono e bimetallico funzionasse da attivatore nell'elettrodeposizione di Cu. In Figura 3-10 sono riportati i mg di Cu depositati in funzione dei mg di fase attiva presente, al variare del tempo di deposizione. I sistemi bimetallici dimostrano un'attività maggiore rispetto alle particelle costituite di solo palladio per tempi di esposizione brevi, questo andamento si inverte per tempi di esposizione maggiori.



**Figura 3-10:** Quantità di Cu depositato su nanoparticelle di Pd-Cu nel tempo.

Nonostante i sistemi Pd-Cu siano in grado di incrementare le prestazioni rispetto a quelli costituiti da solo palladio, la deposizione elettrochimica ha permesso di riscontrare un limite legato alla quantità di rame presente. L'aumento della quantità di metallo non nobile nelle particelle bimetalliche provoca una diminuzione dell'area superficiale e la segregazione del palladio all'interno della particella. Questo fenomeno non permette al Pd di entrare in contatto con l'ambiente di reazione e quindi svolgere la sua attività catalitica. Dalle immagini SEM (Figura 3-11) riportate di seguito è possibile vedere come la superficie delle particelle diminuisca la sua porosità all'aumentare del contenuto di rame.





**Figura 3-11:** Immagini TEM della deposizione di Cu su: a) particelle di Pd; b) particelle di Pd<sub>2</sub>Cu<sub>1</sub>; c) particelle di PdCu.

- 
- <sup>1</sup> N. Barrabés, *Applied Catalysis A*, **453**, 130– 141, (2013).
- <sup>2</sup> M. Blosi, S. Albonetti, M. Dondi, G. Baldi, A. Barzanti, M. Bitossi, United States Patent Application WO2010/100107 (2010) Assigned to Colorobbia.
- <sup>3</sup> Albonetti S, Blosi M, Gatti F, Migliori A, Ortolani L, Morandi V , Baldi G, Dondi M. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **175**, 621, (2010).
- <sup>4</sup> Pasini T, Piccinini M, Blosi M, Bonelli R, Albonetti S, Dimitratos N, Lopez-Sanchez JA, Sankar M, He Q, Kiely CJ, Hutchings GJ, Cavani F. *Green Chem.*, **13**, 2091, (2011).
- <sup>5</sup> M.A. Lopez-Quintela, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **8**, 137-144. (2003)
- <sup>6</sup> X. Feng, M. Z. Hu, Ceramic Nanoparticle Synthesis. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, ed. H.S. Nalwa, **1**, 687-726, (2005).
- <sup>7</sup> J. Liu, G. Qin, P. Raveendran and Y. Ikushima *Chem. Eur. J.*, **12**, 2131, (2006).
- <sup>8</sup> J.H. Zhang, X.G. Zhang et al, *J. Mater. Res.*, **15**, 629, (2000).
- <sup>9</sup> M. Figlarz, F. Fièvet, and J.P. Lagier EP 0113281, US 4539041 (1982).
- <sup>10</sup> C. Feldmann, J. Merikhi, *J. Colloidal Interface Sci.*, **223**, 229, (2000).
- <sup>11</sup> L. B. Belykh, Y. Y. Titova, V. A. Umanets, A. V. ROkhin, F. K. Schmidt, *Appl. Cat. A: General*, **401**, 65-72, (2011).
- <sup>12</sup> J. Turkevich, *Discuss. Faraday Soc.*, **11**, 55-75,(1951).
- <sup>13</sup> A. Ravindran, A. Singh, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **76**, 32-37, (2010).
- <sup>14</sup> M. Blosi, S. Albonetti, S. Ortelli, A. L. Costa, L. Ortolani, M. Dondi, *New J. Chem*, **38**,1401, (2014).
- <sup>15</sup> J.Liu,G.Qin, P. Raveendran, Y. Ikushima, *Chem. Eur. J.*, **12**, 2131-2138, (2006).
- <sup>16</sup> M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokava and M. Tsuji, *Chem. Eur. J.*, **11**, 440, (2005).
- <sup>17</sup> V.K. LaMer, R.H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4847,(1950).
- <sup>18</sup> P. Raveendran, J. Fu and S.L. Wallen, *Green Chem.*, **8**, 34, (2006).
- <sup>19</sup> M.S. Bakashi, F. Possmayer, N.O. Petersen, *Chem. Mater.*, **19**, 1257, (2007).
- <sup>20</sup> D. Wang and Y. Li, *Adv. Mater.*, **23**, 1044, (2011).
- <sup>21</sup> T.Teranishi, M.Miyake, *Chem. Mater.*, **11**, 3414-3416, (1999).
- <sup>22</sup> K.H.Park, Y.W.Lee, S.W.Kang, S.W.Han, *Chem.. Asian J*, **6**, 1515-1519, (2011).

## 4 Parte Sperimentale

### 4.1 Introduzione

Durante il periodo di tesi, sono state svolte diverse attività orientate principalmente a migliorare la metodologia di preparazione di catalizzatori a base di PdCu su supporti mesoporosi di SiO<sub>2</sub> (MCM-41 e GRACE® DAVICAT-1401) sia per quanto riguarda la sintesi sia per i trattamenti che la seguono. In particolare, si è cercato di indagare le cause che portano ad una distribuzione della fase metallica (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-1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometossi)etano (AM) ad 1,1,2-trifluoro-2-(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 dell'intero sistema catalitico sono le seguenti:

- Analisi XRD, utilizzata sia sul catalizzatore fresco che usato per identificare la composizione e la dimensione delle fasi presenti, valutare eventuali modifiche indotte dall'utilizzo in reazione ed osservare caratteristiche cristalline dei supporti mesoporosi implicati;
- Analisi TPR, usata 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'effettiva presenza dei metalli nelle fasi mesopore e l'efficacia della riduzione dei metalli effettuata durante la sintesi di nanoparticelle tramite l'utilizzo di una membrana osmotica;

- Analisi porosimetrica e dell'area superficiale, fondamentale per conoscere le caratteristiche superficiali dei supporti, la porosità complessiva del catalizzatore, la geometria dei canali mesoporosi ottenuti, l'area superficiale ed il volume attribuibile ad ogni specifica fase porosa;
- Analisi termogravimetrica, utilizzata per seguire le diverse fasi di degradazione del templante e definire la bontà, assieme all'analisi IR, delle metodologie utilizzate per rimuoverlo;
- Spettroscopia ATR-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;
- Analisi DLS, utilizzata per poter definire le dimensioni, la polidispersità e la stabilità dei sols di nanoparticelle impiegati poi come fase attiva;
- Chemisorbimento, utile per conoscere il grado di dispersione del metallo sulla superficie del supporto, l'area superficiale metallica e le dimensioni delle particelle e quindi la quantità di fase attiva effettivamente disponibile per la reazione di interesse.

## 4.2 Materiali utilizzati

I reagenti utilizzati per le varie sintesi sono riportati in Tabella 4-1:

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
Esadeciltrimetilammonio bromuro (CTAB)	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	57-09-0	Templante
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
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
$\text{SiO}_2$ DAVICAT 1401 - GRACE	$\text{SiO}_2$	-	Supporto

**Tabella 4-1:** Reagenti utilizzati nelle diverse sintesi di sistemi catalitici

### 4.3 Sintesi del supporto MCM-41

La sintesi dei supporti mesoporosi di tipo MCM-41 è stata condotta tramite il metodo sol-gel, inducendo un agente templante organico (CTAB) a formare una struttura micellare ordinata e provocando su di essa, la policondensazione di sodio silicato a formare legami silossanici Si-O-Si. La sintesi del supporto mesoporoso MCM-41 è stata eseguita seguendo percorsi sintetici diversi per i rapporti molari fra i reagenti e per le operazioni successive alla sintesi. In particolare, riguardo ai trattamenti post-sintesi, si distinguono differenti tempi per il trattamento idrotermale effettuato con microonde e diverse metodologie per la rimozione del templante dal MCM-41 ottenuta.

#### 4.3.1 Sintesi di MCM-41

##### Sintesi classica

La via di sintesi utilizzata per l'ottenimento della MCM-41, leggermente modificata rispetto a quella proposta per la prima volta da Beck e collaboratori nel 1992<sup>[1]</sup>, prevede la solubilizzazione iniziale del templante seguita dall'aggiunta della fonte di silice (sodio silicato) 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 poiché influenza la polimerizzazione ordinata della fase silicea. Il valore finale di pH, dopo l'aggiunta di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , deve essere pari a circa 10,5, poiché per valori inferiori si verifica una condensazione troppo veloce della silice sulle micelle di templante, che impedisce la formazione di una struttura ordinata. L'aggiunta dell'acido,

## CAPITOLO 4 -Parte Sperimentale

pertanto, viene effettuata lentamente ed in maniera controllata in modo da avere una diminuzione di pH lenta ed omogenea nel tempo; per lo stesso motivo riveste un ruolo importante anche il volume totale di sintesi poiché al suo aumentare, la possibilità di avere variazioni localizzate di pH diviene minore.

Si riporta di seguito un esempio di procedura di sintesi divisa in varie fasi:

1. Solubilizzazione di 28,62 g ( $7,9 \cdot 10^{-2}$  moli) di template (CTAB) in 68 ml (3,8 moli) di H<sub>2</sub>O sotto agitazione per 15 minuti;
2. 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;
3. Regolazione del pH a 10,5 con una soluzione all'incirca 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 questo esempio di preparazione, si dovrebbero ottenere circa 8,5 g di MCM-41 (sulla base delle moli di silice introdotte) in un volume di 186 ml, considerando anche l'acqua necessaria per un quantitativo recupero dei reagenti dai rispettivi contenitori (le moli di acqua totali usate sono 10,4).

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

**Tabella 4-2:** Rapporti molari dei reagenti utilizzati per la sintesi classica di MCM-41.

Le quantità di reagenti sono state calcolate sulla base dei rapporti molari con la SiO<sub>2</sub> riportati nella Tabella 4-2; essi sono esattamente quelli utilizzati anche da Beck e collaboratori<sup>[1]</sup> e sono stati mantenuti costanti in tutte le sintesi eseguite secondo la procedura classica nonostante venisse variato il volume totale di sintesi a seconda della produzione di MCM-41 desiderata.

Il rapporto molare templante/silice è pari a 0,55 per poter ottenere correttamente MCM-41, infatti per valori superiori si ottengono MCM con fasi distinte quali cubica (MCM-48) o lamellare (MCM-50)<sup>[2]</sup>.

I campioni ottenuti attraverso il percorso sintetico appena descritto sono stati nominati M1.

#### Sintesi ottimizzata

Durante l'attività di tesi la sintesi classica di MCM-41 appena illustrata è stata modificata; in particolare per quanto riguarda la quantità di templante, fondamentale per la corretta condensazione delle fonti di silice, la cui rimozione è risultata nel corso delle preparazioni svolte un processo difficile e delicato.

La sequenza delle operazioni seguite per la sintesi ottimizzata non cambia, ma viene unicamente dimezzata la quantità di CTAB utilizzata.

La procedura difatti per l'ottenimento di circa 8,5g di MCM-41 prevede le seguenti fasi:

1. Solubilizzazione di 14,20 g ( $3,90 \cdot 10^{-2}$  moli) di CTAB in 68 ml (3,8 moli) di H<sub>2</sub>O sotto agitazione per 15 min.
2. 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;
3. Regolazione del pH a 10,5 con una soluzione all'incirca 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.

I rapporti molari dei reagenti su base silice vengono riportati in tabella Tabella 4-3

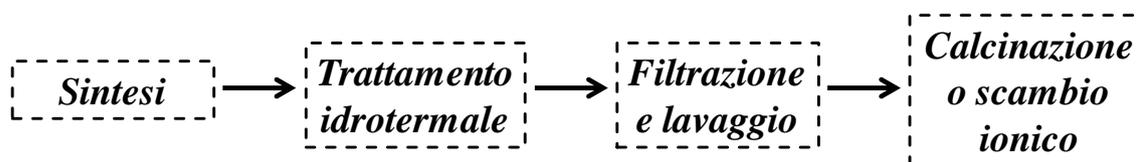
Reagente	Rapporto molare
SiO <sub>2</sub>	1
CTAB	0,275
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,14
H <sub>2</sub> O	73

**Tabella 4-3:** Rapporti molari dei reagenti utilizzati per la sintesi ottimizzata di MCM-41

I sistemi ottenuti tramite questa metodologia di sintesi sono stati denominati M2.

### 4.3.2 Trattamenti successivi la sintesi

I trattamenti che seguono la sintesi sono finalizzati alla formazione della fase esagonale caratteristica di MCM-41 e sono stati riportati in Figura 4-1 nell'ordine temporale in cui vengono effettuati.



**Figura 4-1:** Schema dei trattamenti successivi alla sintesi necessari per l'ottenimento della silice mesoporosa MCM-41 tal quale e per l'ottenimento dei catalizzatori PdCu su di essa supportati.

Il trattamento idrotermale è fondamentale nella riorganizzazione della silice e nel consolidamento della fase esagonale tipica della MCM-41. Questo processo è stato effettuato tramite trattamento con microonde (MW), grazie al quale si ottengono i medesimi risultati ottenuti da Beck e collaboratori<sup>[1]</sup>, ma in tempi più brevi (minori di 144 ore) Lo strumento a microonde (Milestone START Synth) è dotato di 24 tubi in teflon da 60 ml ciascuno, un rotore per distribuire uniformemente le microonde fra i tubi e un controllore di pressione e temperatura. La miscela di reazione ottenuta dalla sintesi è stata posta negli appositi tubi (circa 30 ml ciascuno) e riscaldata 10°C/min fino a 125°C e mantenuta, per 7 ore, nel caso dei sistemi M1 (sintetizzati con la sintesi classica), e per 3 ore nel caso dei sistemi M2 (sintetizzati utilizzando una ridotta quantità di CTAB).

Terminato il trattamento con microonde, il prodotto è stato filtrato e lavato con le acque madri e poi 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, finalizzato alla rimozione del template posto all'interno della struttura esagonale del MCM-41, è stato eseguito tramite calcinazione statica a 540°C nel caso dei sistemi M1 e con scambio ionico<sup>[3]</sup> per i sistemi M2.

Il processo di calcinazione sulla base della letteratura<sup>[4]</sup>, porta alla decomposizione del template in aria e si suddivide in tre fasi, determinate tramite analisi termogravimetriche/MS. La prima si estende fino a 150°C e prevede il desorbimento di acqua fisicamente adsorbita, alla quale segue la decomposizione dell'organico fino a 350°C ed infine si verifica la combustione dell'organico residuo (sotto forma di coke)

fino a 600°C e la deidrossilazione dei gruppi silanolici. La decomposizione della fase organica, che avviene fra 150°C e 350°C, si divide in tre reazioni successive<sup>[5]</sup>:

1. 150-250°C: step endotermico nel quale sulla catena alifatica si verifica la degradazione di Hofmann con cui si liberano catene idrocarburiche a basso peso molecolare che a questa temperatura evaporano. Con questa reazione all'incirca il 46% del templante viene rimosso.
2. 250-300°C: step esotermico di combustione della matrice organica con produzione di CO<sub>2</sub> e di catene alifatiche più corte. In questo passaggio è rimosso un ulteriore 21% del templante.
3. 300-350°C: ossidazione dell'organico a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e specie carboniose. Qui è decomposto un ulteriore 18% del CTAB.

Sulla base di questi studi<sup>[4,5]</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 ordinata sorretta dal templante. L'isoterma a 540°C è stata mantenuta per 6 ore necessarie per eliminare il 15% del templante residuo sotto forma di CO<sub>2</sub>.

La rimozione per scambio ionico operata su tutti i campioni M2 è un processo di rimozione del templante non distruttivo dove lo ione CTMA<sup>+</sup> viene scambiato con lo ione ammonio. Questo processo, ideato da Lang e collaboratori,<sup>[3]</sup> per grammo di solido da trattare prevede:

1. Trattamento a 60°C con 150 ml di etanolo al 96% con 0,30 g ( $3,75 \cdot 10^{-3}$  moli) di NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> sotto agitazione per 15 minuti;
2. Filtrazione del solido e lavaggio con una porzione di 20 ml di etanolo al 96% freddo (4°C).

Sul solido ottenuto il procedimento descritto è stato poi ripetuto per due volte consecutive ed infine seccato in stufa a 90°C per 12 ore.

Dalle caratterizzazioni effettuate sui solidi ottenuti dopo ciascun scambio ionico si è potuto dedurre che due rimozioni erano sufficienti per rimuovere completamente il templante. Pertanto il procedimento di scambio ionico, anche a fronte di un minor consumo di etanolo, è stato modificato come segue (per grammo di solido):

1. Trattamento a 60°C con 75ml di etanolo al 96% con 0,15g ( $1,875 \cdot 10^{-3}$  moli) di NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> sotto agitazione per 15 minuti;
2. Filtrazione del solido e lavaggio con una porzione di 20ml di etanolo al 96% freddo (4°C).

Sul solido ottenuto il procedimento descritto è stato poi ripetuto nuovamente ed infine seccato in stufa a 90°C per 12 ore.

In entrambe le metodologie utilizzate è stato mantenuto pari a 2 il rapporto molare fra  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e CTAB.

### 4.4 Sintesi dei catalizzatori Pd/Cu e Pd

La fase attiva, costituita da palladio e rame, è stata inserita nei supporti silicei utilizzati direttamente durante la sintesi del supporto stesso (sintesi "bulk") oppure depositata tramite *incipient wetness impregnation* (IWI) sul supporto già sintetizzato. La fase metallica è stata incorporata sia sotto forma di nanoparticelle PdCu preformate (Nps) sia sotto forma di cloruri dei metalli.

#### 4.4.1 Introduzione dei metalli tramite sintesi "bulk"

In letteratura esistono diversi esempi<sup>[2,5,6,7]</sup> di introduzione di metalli all'interno della struttura del MCM-41 tramite incorporazione di precursori all'interno della soluzione dove avviene la condensazione controllata della silice tramite monitoraggio continuo del pH.

Nel caso in cui siano stati utilizzati precursori clorurati ( $\text{PdCl}_2$  e  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) la procedura prevede:

- Dissoluzione dei precursori in una soluzione acquosa acida (HCl) a caldo ed aggiunta di questa a CTAB solubilizzato in acqua;
- Regolazione del pH a 6,80 tramite una soluzione di NaOH 1M;
- Aggiunta sotto agitazione di sodio silicato e regolazione del pH a 10,50 con una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,1M.

La regolazione del pH precedente all'aggiunta di sodio silicato è indispensabile per evitare una condensazione troppo veloce ed irregolare della silice.

Le quantità di cloruri iniziali sono state calcolate in funzione della quantità di silice desiderata in modo da ottenere una precisa composizione in peso dei due metalli (1,5% Pd e 0,9% Cu) che mantengono in tutti questi campioni il rapporto molare 1:1. A titolo di

esempio per 5g di silice introdotta sono stati utilizzati 0,1243g di PdCl<sub>2</sub> e 0,1207g di CuCl<sub>2</sub> \* 2H<sub>2</sub>O.

Per quanto riguarda l'inserimento di nanoparticelle con la metodologia bulk, è stata seguita una procedura analoga a quella appena illustrata con l'unica differenza che il templante (CTAB) è stato solubilizzato direttamente nel sol di nanoparticelle ottenute.

A questa fase di sintesi seguono le medesime operazioni già descritte per MCM-41 senza metalli. Riguardo alla rimozione del templante, anche in questo caso sono stati eseguiti due differenti metodi: la calcinazione a 540°C (serie M1) e lo scambio ionico a 60°C (serie M2).

Con questa tipologia di preparazione sono stati ottenuti i campioni riportati in Tabella 4-4.

Sigla	Supporto	Precursori	Pd-Cu (molare)	Carico metallico (%)
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> - M1	MCM-41	Cloruri	1-1	2,4
Nps-Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> -M1	MCM-41	Nps	1-1	2,4
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> -M2	MCM-41	Cloruri	1-1	2,4
Nps-Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> -M2	MCM-41	Nps	1-1	2,4

**Tabella 4-4:** Catalizzatori sintetizzati tramite la metodologia bulk

#### 4.4.2 Introduzione dei metalli tramite *incipient wetness impregnation* (IWI)

Un ulteriore metodologia di introduzione della fase metallica sui supporti silicei è rappresentata dalla *incipient wetness impregnation*, utilizzata frequentemente in letteratura<sup>[8, 9, 10, 11]</sup>. Essa consiste nella deposizione razionata della soluzione contenente i metalli dispersi, al fine di ottenere l'assorbimento della fase attiva all'interno dei pori del supporto. Pertanto il volume della sospensione metallica è stato attentamente calibrato in maniera tale da considerare le porosità del solido ed un massimo di quattro impregnazioni consecutive, intervallate da una fase di essiccamento in stufa a 120°C. Ogni impregnazione viene considerata conclusa quando raggiunge il cosiddetto punto di fango, dove il solido raggiunge la sua massima capacità di assorbire il liquido e si evidenzia sulla superficie dei grani una fase liquida lucida. conoscere l'esatta quantità di acqua assorbita per grammo di supporto da impregnare risulta cruciale per determinare il volume massimo della soluzione di precursori metallici.

## CAPITOLO 4 -Parte Sperimentale

In Tabella 4-5 sono riportati i valori di punto di fango, calcolati con sola acqua, per i supporti (SiO<sub>2</sub> DAVICAT - 1401 e MCM-41 calcinati) sui quali sono stati poi depositate le fasi metalliche tramite IWI.

Supporto	Volume adsorbito specifico (ml/g)
SiO <sub>2</sub> DAVICAT - 1401	0,8
MCM-41	~ 1,5

**Tabella 4-5:** Punto di fango in (ml/g) dei supporti silicei DAVICAT - 1401 e MCM - 41

I catalizzatori supportati sulla silice commerciale DAVICAT-1401 sono stati denominati con la sigla M3, mentre con la sigla M1-IWI è definito il catalizzatore su MCM-41 della serie M1 con metalli introdotti tramite la metodologia IWI.

In Tabella 4-6 sono riportati i campioni ottenuti tramite IWI che si differenziano per la tipologia di precursori della fase attiva, i rapporti molari tra Pd e Cu ed i supporti impregnati.

Sigla	Supporto	Precursori	Pd-Cu (mol/mol)	Pd (% in peso)	Cu (% in peso)	Carico metallico (%)
Nps Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> - M1 IWI	MCM-41	Nps	1-1	1,5	0,9	2,4
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> -M3	DAVICAT -1401	Cloruri	1-1	1,5	0,9	2,4
Nps Pd-M3	DAVICAT -1401	Nps	-	2,4	-	2,4
Nps Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> -M3	DAVICAT -1401	Nps	1-1	1,5	0,9	2,4
Nps Pd <sub>1</sub> Cu <sub>2</sub> -M3	DAVICAT -1401	Nps	1-2	1,1	1,3	2,4
Nps Pd <sub>1</sub> Cu <sub>3</sub> -M3	DAVICAT -1401	Nps	1-3	0,9	1,5	2,4

**Tabella 4-6:** Catalizzatori sintetizzati tramite la metodologia IWI

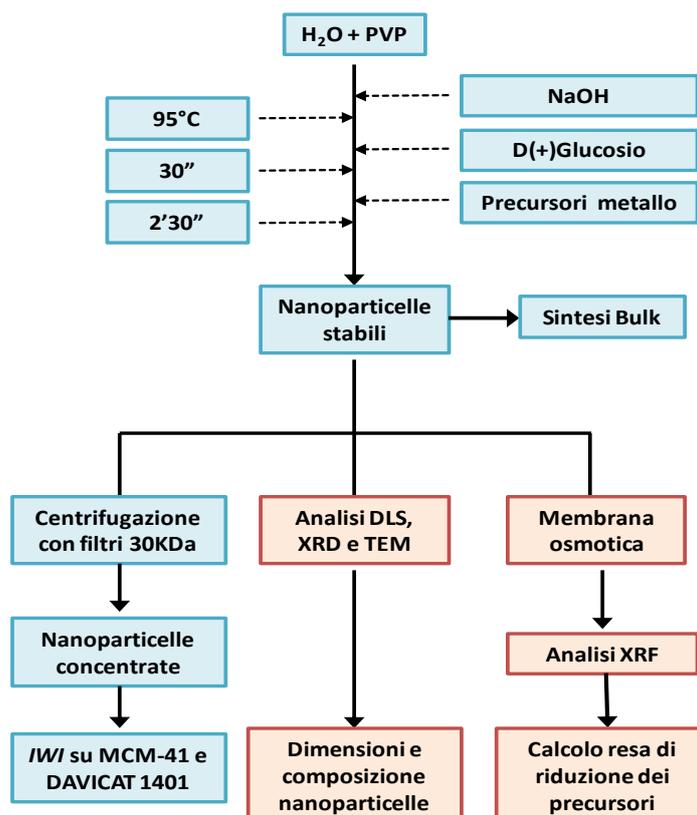
### 4.4.3 Sintesi nanoparticelle metalliche preformate PdCu

La procedura per la sintesi di nanoparticelle PdCu e Pd è stata ottimizzata sulla base di studi precedenti effettuati all'interno del mio gruppo di ricerca <sup>[12,13,14]</sup> e riguardanti differenti metalli di transizione quali Ag, Au, Pd e Cu.

A differenza dei cloruri, le nanoparticelle sono precursori già presenti in fase mista ridotta al momento dell'inserimento nel supporto. Inoltre durante la sintesi "bulk" questa tipologia di precursore essendo stabilizzato, difficilmente precipita ai pH basici utilizzati per la condensazione della silice.

Per la sintesi di nanoparticelle miste PdCu<sup>[15]</sup> in fase acquosa si è partiti da palladio cloruro, PdCl<sub>2</sub>, e rame solfato, CuSO<sub>4</sub>\* 5 H<sub>2</sub>O, come precursori metallici.

I passaggi svolti durante la sintesi<sup>[16,17]</sup> schematizzati in Figura 4-2, prevedono inizialmente l'omogeneizzazione del sistema riscaldato e sotto agitazione costituito dal polivinilpirrolidone (PVP) in acqua basificata tramite l'aggiunta di NaOH, al sistema. Una volta raggiunta la temperatura di 95°C, è stato aggiunto il D(+)-Glucosio; in questa fase si forma il sistema riducente, in circa 30 secondi, al termine dei quali è stata aggiunta la soluzione di precursori disciolti. Dopo un tempo di reazione di 2,5 minuti la soluzione raffreddata contiene le nanoparticelle metalliche che vengono poi utilizzate tal quali per le sintesi bulk, oppure centrifugate per ridurre il volume a valori adatti per l'impregnazione IWI.



**Figura 4-2:** Schema della procedura di sintesi (azzurro) e delle caratterizzazioni (rosso) effettuate sui campioni delle nanoparticelle di Pd e di PdCu.

## CAPITOLO 4 -Parte Sperimentale

Nella Tabella 4-7 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 come riportato in tabella Tabella 4-6.

Reagente	Rapporto molare
Metalli totali	1
PVP	8,88
NaOH	13
D(+)-Glucosio	7,05

**Tabella 4-7:** Rapporti molari dei reagenti utilizzati per la sintesi di nanoparticelle preformate Pd/Cu a rapporto molare 1:1, 1:2 e 1:3.

Nella sintesi dei catalizzatori bulk il tensioattivo è stato solubilizzato direttamente nella sospensione nanoparticellare, con lo scopo di contenere il volume di reazione e di diminuire la possibile agglomerazione delle nanoparticelle. Lo stadio di concentrazione di nanoparticelle si rende necessario per poter mantenere il volume della soluzione al di sotto del valore di punto di fango determinato per l'MCM-41 e per la DAVICAT 1401.

### 4.5 Caratterizzazione dei catalizzatori

Per la caratterizzazione dei materiali sintetizzati sono state utilizzate numerose tecniche applicate alle fasi metalliche non supportate, ai supporti tal quali ed ai catalizzatori durante l'intero ciclo di vita.

#### 4.5.1 Analisi XRD

La diffrazione a raggi X (XRD) è una tecnica di caratterizzazione non distruttiva utilizzata per l'analisi qualitativa e quantitativa delle fasi cristalline presenti nel campione. Pur non fornendo informazioni dirette sulla composizione elementare, essa permette di definire le proprietà di massa di un solido quali:

- Grado di cristallinità di un solido o di una fase;
- Tipologia delle fasi cristalline presenti;

## CAPITOLO 4 -Parte Sperimentale

- Stima della grandezza dei microcristalliti presenti tramite l'equazione di Scherrer;
- Caratteristiche della cella elementare del cristallo in termini di dimensioni e di atomi presenti (dimensioni e costituenti atomici).

L'analisi XRD si basa sull'interazione tra una radiazione a raggi X monocromatica e i piani reticolari del solido; tale interazione genera il fenomeno della diffrazione, un effetto combinato di scattering ed interferenza. La radiazione viene diffratta dal campione, solo in determinate direzioni dello spazio dove si verifica interferenza costruttiva e viene soddisfatta quindi la Legge di Bragg che mette in correlazione la distanza fra i piani cristallini con la lunghezza d'onda e l'angolo della radiazioni incidente.

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

dove:

n = ordine di diffrazione;

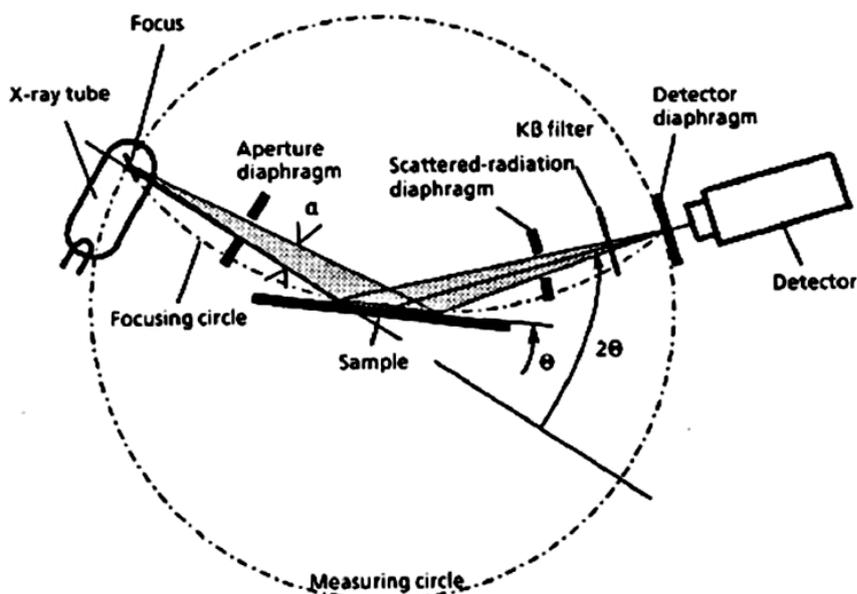
$\lambda$  = lunghezza d'onda del raggio incidente;

d = distanza fra i piani cristallini;

$\theta$  = angolo di incidenza del raggio.

Le analisi sono state effettuate su polveri (Figura 4-3), 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  $1,6^\circ$  a  $15^\circ 2\theta$  oppure da  $25^\circ$  a  $50^\circ 2\theta$  e acquisizioni di 10 secondi ogni  $0,1^\circ 2\theta$ .

Le analisi su polveri contenenti nanoparticelle depositate per IWI sono state acquisite al diffrattometro Bragg-Brentano X'pertPro Panalytical ( $CuK\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ ), con un intervallo da  $39^\circ 2\theta$  a  $45^\circ 2\theta$  e acquisizioni di 1500 secondi ogni  $0,01^\circ 2\theta$



**Figura 4-3:** Schema di un diffrattometro a raggi X con disposizione relativa sorgente, campione, rivelatore Bragg-Brentano.

L'analisi XRD è stata svolta con differenti angoli  $2\theta$  per poter comprendere ed individuare diverse caratteristiche del campione. Tramite l'analisi a bassi angoli ( $1,6^\circ - 15^\circ 2\theta$ ), utilizzata per caratterizzare il supporto, è stato possibile rilevare la presenza della fase esagonale ordinata, tipica della MCM-41 e determinarne il parametro di cella, nell'intervallo di angoli da  $25^\circ$  a  $50^\circ 2\theta$  sono state ottenute indicazioni sulla fase nella quale si presentano i metalli e sulla dimensione dei cristalliti metallici presenti. Con quest'ultimo metodo è stato possibile anche notare eventuali cambiamenti nel catalizzatore dovuti al suo utilizzo in impianto. Per questa tipologia di analisi sono stati utilizzati strumenti diversi: il diffrattometro X'pertPro Panalytical è stato utilizzato per analizzare i campioni contenenti nanoparticelle depositate per IWI e nanoparticelle tal quali, mentre i campioni da sintesi bulk sono stati analizzati con lo strumento a risoluzione minore (Bragg/Brentano Philips PW 1710).

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

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

dove:

$K$  = costante di forma che assume valore di 0,9;

$\lambda$  = lunghezza d'onda dei raggi incidenti ( $\text{CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ )

## CAPITOLO 4 -Parte Sperimentale

$\theta$  = angolo di incidenza del raggio

$$\beta = (B^2 - b^2)^{1/2}$$

con:

B = larghezza del riflesso a metà altezza (FWHM);

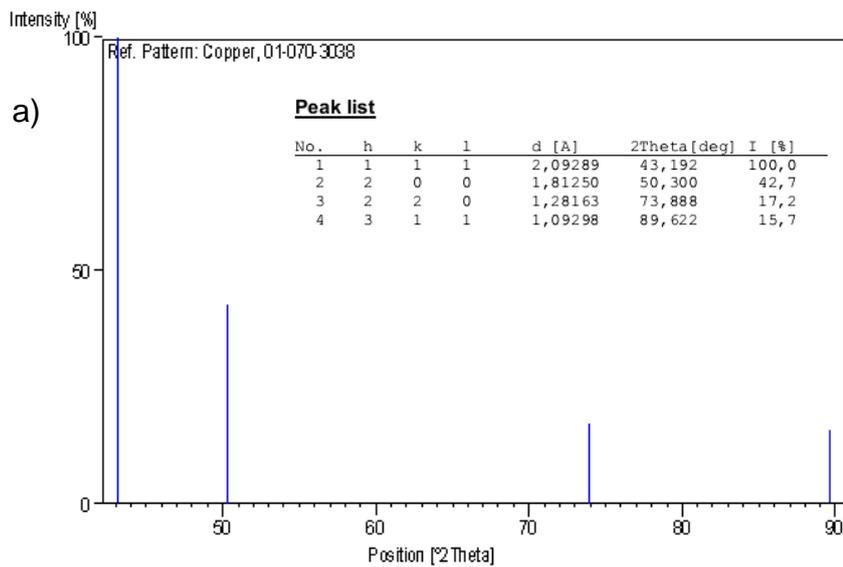
b = allargamento strumentale (pari a  $3,49 \cdot 10^{-3}$  rad per Philips PW 1710 e  $1,11 \cdot 10^{-3}$  rad X'pertPro Panalytical)

### Preparazione dei campioni

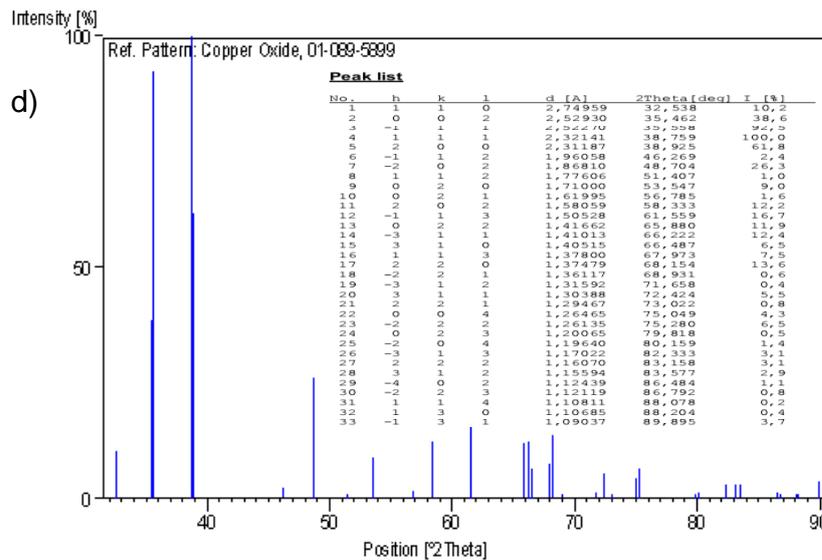
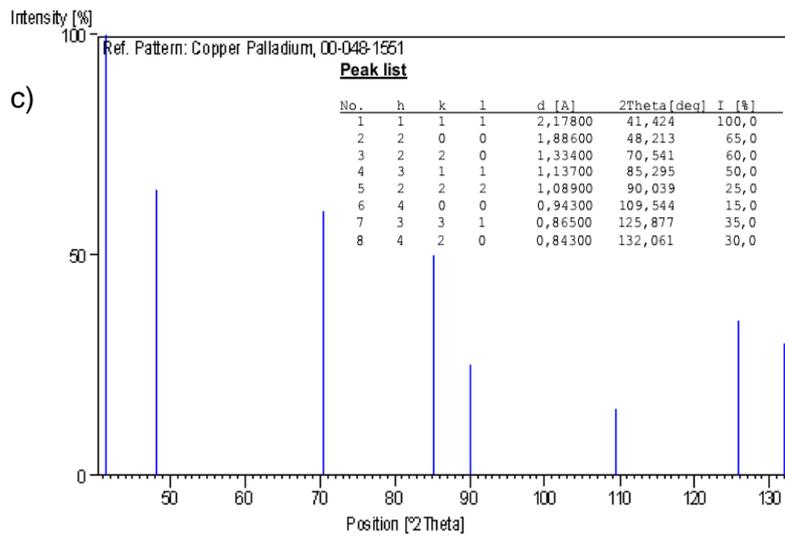
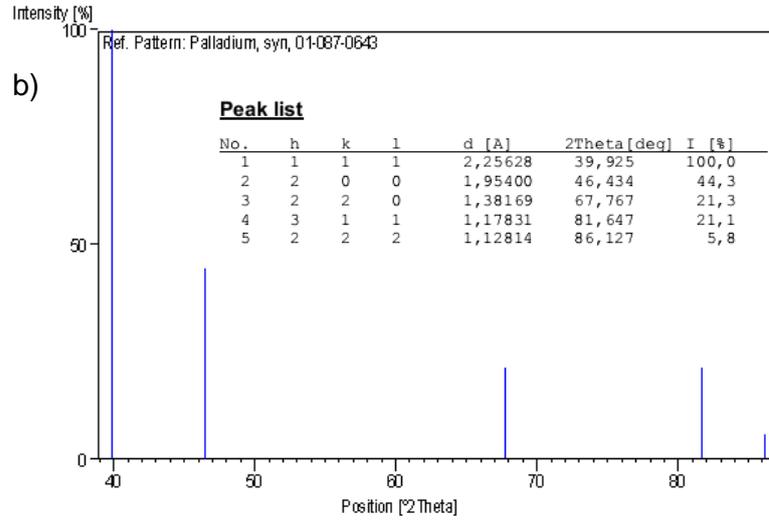
I campioni in polvere sono stati analizzati come tali ponendoli direttamente su un vetrino porta-campione in quarzo monocristallino.

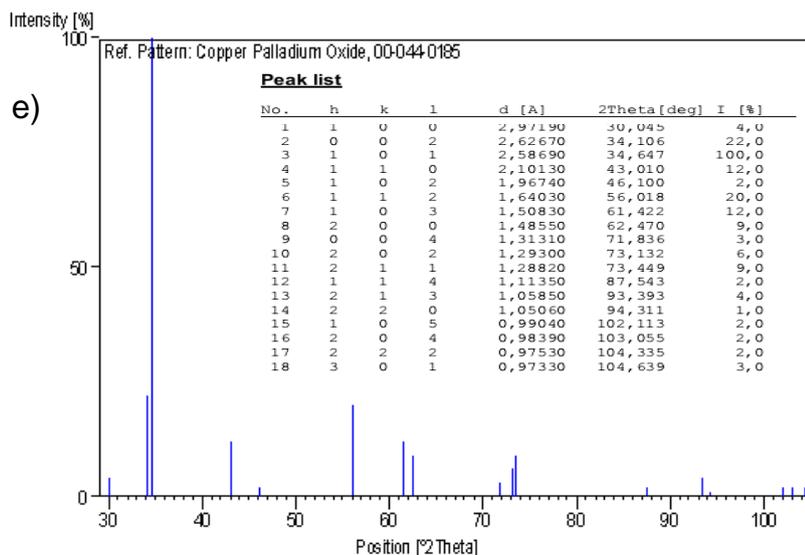
Mentre per i campioni liquidi, come i sol di nanoparticelle, sono state effettuate diverse deposizioni (4-5) su un vetrino, intervallate da un periodo (30-40 minuti) di essiccamento in stufa a 120°C.

Per l'interpretazione delle numerose analisi XRD effettuate, sono stati utilizzati dei pattern di riferimento (Figura 4-4) che hanno permesso l'attribuzione dei vari riflessi a determinate fasi.



CAPITOLO 4 -Parte Sperimentale





**Figura 4-4:** Diffrattogrammi 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 (PdCuO<sub>2</sub>).

#### 4.5.2 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.

La rielaborazione delle curve isoterme di adsorbimento e desorbimento (Figura 4-3) permette, attraverso l'applicazione di specifici modelli matematici, di ottenere informazioni sulla morfologia e sulle proprietà strutturali del campione solido.

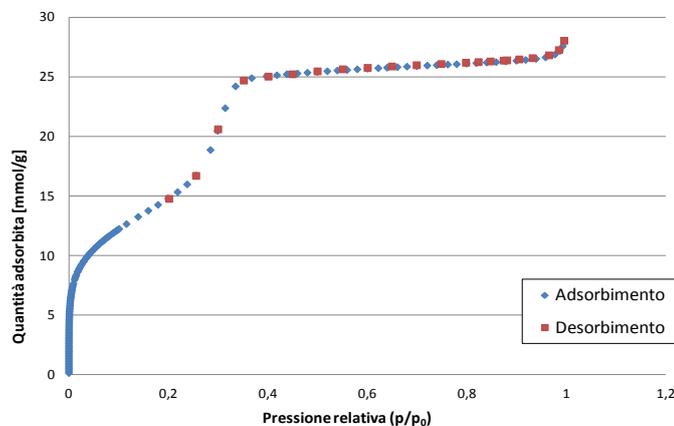
Dopo una fase di degasaggio, per eliminare gas e composti adsorbiti sulla superficie, il campione viene mandato in vuoto e si procede con l'adsorbimento del gas sulla superficie.

Dapprima avviene l'adsorbimento di molecole di gas sulla superficie ed all'interno dei pori, poi con l'aumentare della pressione si forma un multistrato di azoto ed infine avviene la liquefazione alla pressione p\* (tensione di vapore dell'azoto). L'analisi poi

## CAPITOLO 4 -Parte Sperimentale

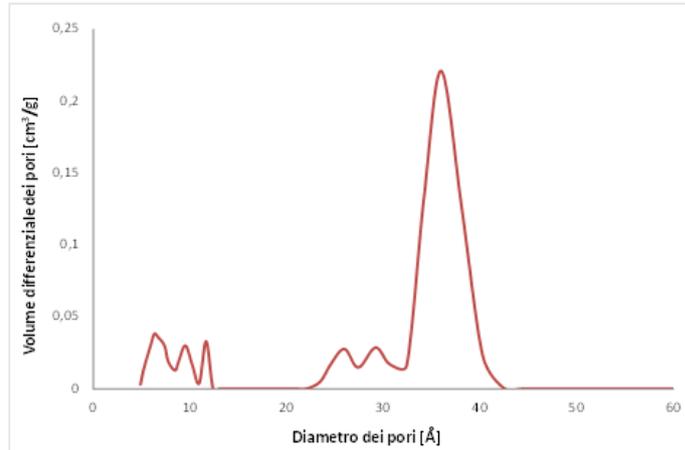
prosegue con la riduzione della pressione ed il desorbimento del gas. Le misure vengono registrate in quantità di adsorbato per grammo di campione su pressione relativa ( $p/p^*$ ) a temperatura costante.

Si ottengono così al termine dell'analisi delle curve isoterme di adsorbimento e desorbimento dal cui andamento è identificabile la tipologia di materiale che si sta analizzando. In Grafico 4-1 è riportata l'analisi porosimetrica di MCM-41 dove si evidenzia l'andamento tipico dei materiali mesoporosi. Queste isoterme sono successivamente rielaborate con specifici modelli matematici per poter ottenere informazioni sulla morfologia e sulle proprietà superficiali del campione solido.



**Grafico 4-1:** Isoterma di adsorbimento e desorbimento di azoto a 77 K di un campione di MCM-41; il materiale è altamente regolare, per cui le due curve risultano sovrapposte.

Questi modelli matematici sono specifici per determinare differenti caratteristiche del solido. In particolare le dimensioni dei pori e la relativa distribuzione sono state determinate applicando il modello DFT (Density Functional Theory) che calcola il profilo di densità all'equilibrio del fluido di analisi all'interno di un poro di una data dimensione, riferendosi alle interazioni molecolari fluido-fluido e fluido-solido. Da tali calcoli è possibile risalire alle isoterme di adsorbimento/desorbimento calcolate per il singolo poro, queste vengono combinate linearmente in modo tale da ricostruire l'isoterma di analisi. La combinazione che maggiormente ricalca l'andamento reale definisce quindi la popolazione dei pori presenti sulla superficie in termine di concentrazione e di dimensione; in particolare è possibile valutare la frazione di volume dei pori attribuibile alle varie tipologie di porosità presenti nel campione. (Grafico 4-2).



**Grafico 4-2:** Distribuzione delle porosità ottenuta per 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), che si basa su diverse assunzioni riguardanti l'interazione solido-gas:

- Il calore di adsorbimento del gas deve essere costante su tutta la superficie;
- Le interazioni molecola-molecola di gas sono trascurabili;
- E' possibile l'instaurarsi di un multistrato;
- Il calore di adsorbimento degli strati successivi al primo è pari al calore di condensazione.

Una volta verificate queste assunzioni è possibile applicare il modello BET, 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<sub>m</sub>= volume di saturazione con un monostrato di molecole;

P = pressione del gas adsorbito;

P<sub>0</sub>= pressione di saturazione del gas (p\*);

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

## CAPITOLO 4 -Parte Sperimentale

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

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

dove:

$V_0$ = volume molare del gas;

$N_A$  = numero di Avogadro;

$A_{N_2}$  = sezione della molecola  $N_2$  (0,162 nm<sup>2</sup>);

$g$  = massa del campione analizzato (solitamente 0,01-0,07g)

Perciò noti il volume del monostrato del gas utilizzato (in questo caso  $N_2$ ) e la sezione della molecola di  $N_2$  (0,162 nm<sup>2</sup>), si ricava l'area superficiale specifica.

I degasaggi e le analisi sono stati eseguiti con lo strumento Micromeritics ASAP 2020.

### *Preparazione dei campioni*

Il campione in polvere viene posto nel portacampione apposito in un quantitativo compreso fra 0,1g e 0,07g, al termine del degasaggio il campione è stato nuovamente pesato, in modo da poter conoscere l'esatta quantità di solido sottoposto ad analisi.

### 4.5.3 **Analisi di riduzione in programmata di temperatura (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 capacità del campione di consumare idrogeno proveniente da una corrente gassosa riducente al variare lineare della temperatura. Il consumo di idrogeno è solitamente legato alla presenza di metalli in forma ossidata nella massa del solido. Si tratta di un'analisi del campione nella sua interezza che, quindi, non fornisce informazioni riguardanti la superficie del materiale.

Il campione, posto all'interno di un forno in un reattore a letto fisso, prima dell'analisi in atmosfera riducente 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 passa prima nella cella di riferimento del TCD definendo il bianco dell'analisi poi, dopo avere attraversato il reattore ed interagito con il campione, entra nella cella di analisi (Figura 4-5). Il segnale generato dal detector si basa sulla differenza di conducibilità rilevata fra la miscela entrante nel reattore e quella uscente; in questo modo si può stabilire per differenza la quantità di idrogeno consumata dal campione e la temperatura alla quale si verifica questo consumo.

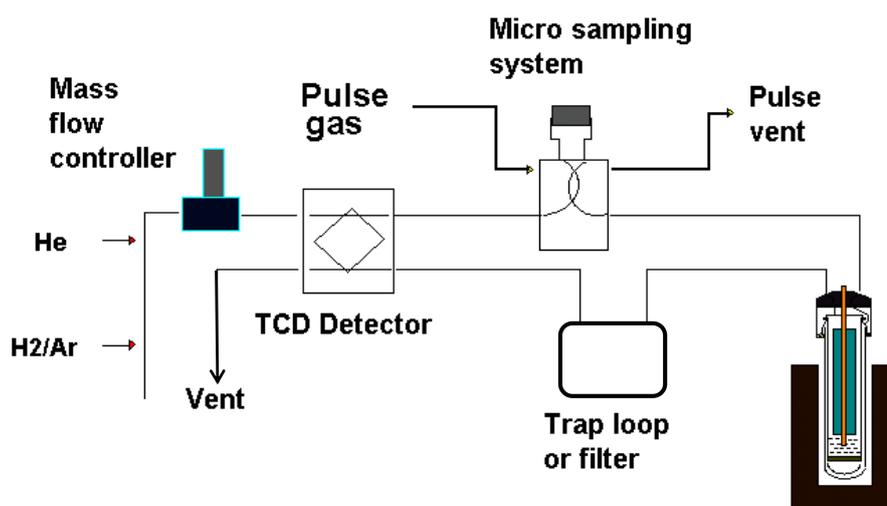


Figura 4-5 Schema dello strumento per analisi TPR.

In particolare, nelle analisi effettuate si è condotto il pretrattamento del campione in flusso di He (20 ml/min) da temperatura ambiente fino a 120°C con una rampa di 20 °C/min, alla quale segue un'isoterma di 30 min. Dopo aver raffreddato fino a 60°C, si inizia l'analisi effettuata in flusso di H<sub>2</sub> 20 ml/min (miscela 5% v/v in Ar) e che prevede :

1. Un incremento iniziale di temperatura da 60°C a 550°C con una rampa di 10°C/min;
2. Isoterma di 30 minuti;
3. Raffreddamento in flusso di He fino a 60°C

Al termine dell'analisi si ottiene l'andamento del segnale del TCD (che deve essere opportunamente normalizzato alla quantità di campione introdotto) in funzione della temperatura. Il segnale del TCD mostra in positivo un calo di conducibilità del flusso in uscita dovuto ad una diminuzione e quindi un consumo da parte del campione di H<sub>2</sub>. In negativo, viene rappresentata un'eventuale produzione di idrogeno del sistema, come nel caso di decomposizione di idruri metallici. Questo segnale tuttavia non è attribuibile

solamente alla variazione di idrogeno, tutti i gas sviluppati dal campione in atmosfera riducente modificano la conducibilità del gas in uscita dal reattore e pertanto generano un segnale al TCD. Diversi sono i parametri che possono influenzare il profilo TPR, quali:

- interazione fra il metallo ed il supporto;
- percentuale del metallo presente;
- stato di ossidazione dei metalli;
- dimensioni degli aggregati metallici;
- presenza di eventuali inquinanti;
- interazione fra diversi metalli presenti sul supporto.

Le analisi TPR sono state effettuate sui catalizzatori calcinati ma non ridotti, con l'obiettivo di avere un'indicazione sulla composizione dei metalli nel supporto, il grado di omogeneità e l'interazione fra di essi. La presenza di fasi miste ed i legami che si instaurano fra i metalli con il supporto sono fattori che modificano l'interazione dei metalli con l'idrogeno e di conseguenza varia la temperatura a cui avviene la riduzione. Durante la caratterizzazione questo parametro è stato utilizzato per la ricerca di specie metalliche miste, queste infatti evidenziate dalla variazione della temperatura di riduzione di questi sistemi rispetto a quelli monometallici

Inoltre è stato possibile 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 sottoforma di pellett, per diminuire le perdite di carico, in una quantità pari a 0,06-0,07g. Inoltre per evitare trascinamenti del solido a causa del flusso gassoso, il campione viene posto tra due strati di lana di quarzo.

#### **4.5.4 Analisi termogravimetrica (TGA)**

Tramite l'analisi termogravimetrica (TGA) si registra 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; la degradazione termica del sistema può essere operata in atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) o in atmosfera ossidante dove i composti organici presenti o costituenti del campioni subiscono una vera e propria combustione.

L'analisi termogravimetrica è una tipologia di analisi sia qualitativa che quantitativa che viene applicata ad un'ampia gamma di materiali. Per poter determinare la composizione e la natura dei materiali di decomposizione del sistema essa può essere abbinata ad uno spettrofotometro IR o ad un sistema MS che determina il peso molecolare dei frammenti generati da un filamento ionizzatore. Con questa analisi non possono essere visualizzate transizioni di fasi poiché queste richiedono un differente apporto energetico ma non comportano una variazione di massa.

Da questa analisi si possono ottenere differenti informazioni:

- Stabilità termica del sistema in atmosfera
- Determinazione dell'acqua presente nel campione;
- Quantità di materiale organico presente;
- Composizione di materiali multicomponente, note le reazioni dei singoli componenti al variare della temperatura;

La strumentazione è principalmente costituita da una bilancia molto sensibile (al microgrammo) inserita in un forno; un braccio ricoperto di avvolgimenti elettrici è collegato alla bilancia. A seguito dell'evento termico ed alla variazione di massa del campione, il braccio si muove all'interno di un campo magnetico e viene quindi generata una forza elettromotrice indotta all'interno dell'avvolgimento che si oppone al campo magnetico esterno e riporta il sistema alla situazione iniziale di equilibrio. La perdita di peso risulta proporzionale alla variazione del campo elettrico; perciò registrando l'andamento di quest'ultimo si ricava poi quello relativo al peso del campione.

Le analisi sono state effettuate tramite TA Instrument Q600 con TGA, con una rampa di temperatura di 10°C/min dalla temperatura ambiente fino a 540°C, in flusso di aria (100 ml/min). L'analisi TGA è stata eseguita sia sui prodotti essiccati per poter determinare la temperatura di un eventuale trattamento di calcinazione e seguire le varie fasi della decomposizione del templante<sup>[5]</sup> che sui prodotti nei quali la componente organica è stata rimossa, per poter verificare l'efficacia dei sistemi dei trattamenti di rimozione. I campioni sono stati caricati in una quantità compresa tra 8 mg e 10 mg.

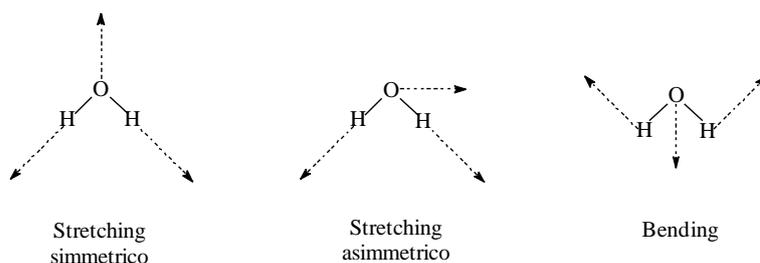
### 4.5.5 Analisi in spettroscopia Infrarossa

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

## CAPITOLO 4 -Parte Sperimentale

elettromagnetico compresa tra la zona del visibile e quella delle microonde, cioè da  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

Quando una molecola viene investita da una radiazione infrarossa, si possono avere differenti tipologie di vibrazione: stretching, nel quale si ha una variazione della distanza di legame (simmetrico o asimmetrico) e bending dove si verifica la variazione dell'angolo di legame (Figura 4-6). Questa comprende quattro movimenti, due all'interno del piano, scissoring e rocking, e due al di fuori di esso, wagging e twisting.



**Figura 4-6:** Modi vibrazionali per la molecola d'acqua.

L'energia necessaria per provocare l'eccitazione di bending o stretching dipende dalla energia di legame e dalla massa degli atomi; in generale l'energia richiesta per il bending è inferiore a quella di stretching.

La molecola, durante questi fenomeni, può essere paragonata ad un insieme di molle (legami) e di sfere a diverso peso (atomi), descritto in fisica come un oscillatore armonico. In funzione della costante di elasticità delle molle (energia di legame ed ordine di legame) e dal peso delle sfere, la frequenza di vibrazione del sistema è più o meno grande.

La frequenza ( $\nu_{\text{vibr}}$ ) degli oscillatori armonici e delle molecole è descritto dall'equazione di Hooke:

$$\nu_{\text{vibr}} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

dove:

$c$  = velocità della luce;

$k$  = costante della forza

$\mu$  = massa ridotta =  $(M1 * M2) / (M1 + M2)$ .

## CAPITOLO 4 -Parte Sperimentale

La frequenza di assorbimento del sistema pertanto è tanto maggiore quanto la massa ridotta è minore e la costante di forza è alta. Ovvero quanto le masse atomiche sono piccole e il legame che le lega è forte.

La spettroscopia IR, irradiando il campione con differenti frequenze, raccoglie informazioni sulle forze di legame e sulla geometria molecolare, che vengono tradotte nel riconoscimento di gruppi funzionali all'interno di una molecola.

Al fine di osservare un assorbimento nella zona IR è necessario che il bending o lo stretching provochino 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 del numero d'onda ( $1/\lambda$ ); 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, la miscela risultante viene pressata per ottenere una pastiglia che è posta direttamente sul cammino della radiazione IR. 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 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  e con una risoluzione di 2  $\text{cm}^{-1}$ .

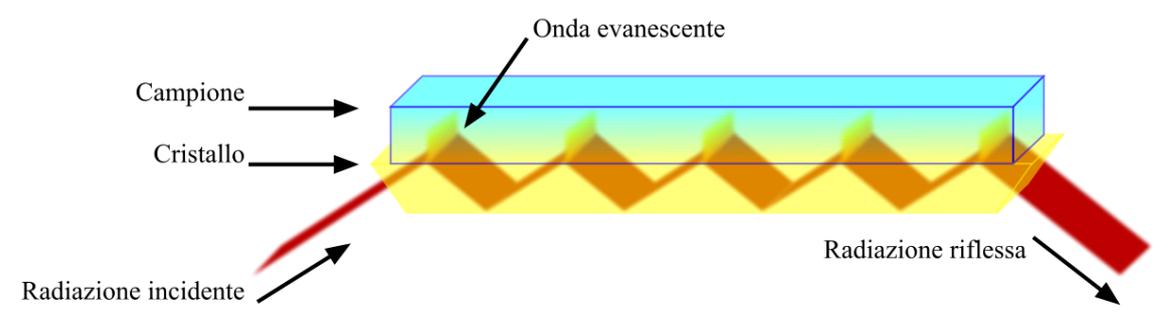
### *Preparazione dei campioni*

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  $\text{ton/cm}^2$ .

Un'altra metodologia per l'analisi IR utilizzata in questo lavoro di tesi è l'ATR-IR. Questa tecnica utilizza il fenomeno di riflettanza totale attenuata. Essa sfrutta l'onda evanescente generata dalla riflessione totale della radiazione IR trasmessa attraverso un cristallo ad

alto indice di rifrazione (diamante) posto in contatto con il campione. Per determinati angoli di incidenza della radiazione con la superficie di interfaccia dei due solidi, si verifica che la radiazione riflessa non esce dal diamante e viene rifratta totalmente e trasmessa all'interno di esso. Tuttavia quando la radiazione entra in contatto con la superficie di separazione dei due solidi penetra all'interno del campione per circa  $2\ \mu\text{m}$  dove viene attenuata dagli eventuali moti vibrazionali delle molecole.

Questo fenomeno si verifica varie volte fino all'uscita della radiazione IR dal cristallo. La radiazione viene quindi analizzata per identificare a quali frequenze si verifichi l'assorbimento di tale radiazione ed poter così ottenere uno spettro IR in numero d'onda contro trasmittanza. Questo poi può essere analizzato in maniera del tutto analoga ad un IR classico associando a questi differenti assorbimenti i diversi gruppi funzionali presenti all'interno del campione.



**Figura 4-7:** Schema relativo al fenomeno di riflessione totale fra il cristallo ed il campione nell'analisi ATR.

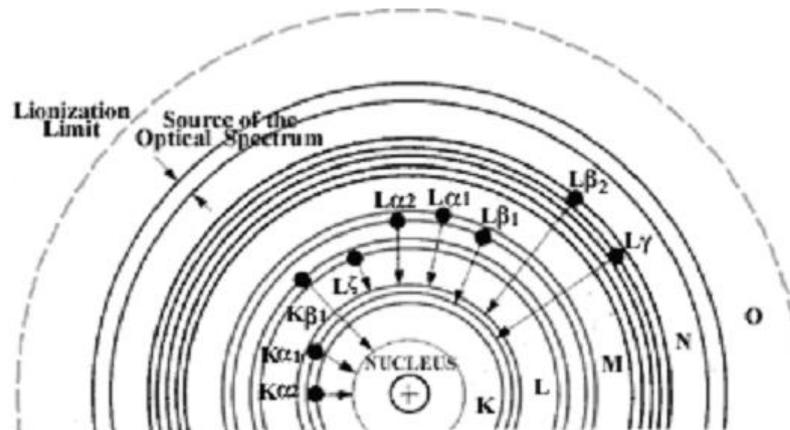
Le analisi sono state effettuate con lo strumento IR Bruker Alpha platinum ATR direttamente sul campione solido. Questa tecnica ha il grosso vantaggio di non necessitare di alcuna preparazione del campione solido che viene direttamente depositato sul cristallo senza bisogno di alcun pretrattamento.

### 4.5.6 Analisi XRF

L'analisi di fluorescenza di raggi X (XRF) è una tecnica, non distruttiva, di spettroscopia in emissione di raggi X che permette l'identificazione sia qualitativa che quantitativa degli elementi chimici che costituiscono il campione in analisi.

Nell'analisi XRF il campione è investito da un fascio di raggi X, che provoca l'espulsione di un elettrone dal guscio interno di un atomo, la lacuna creata viene colmata da un





**Figura 4-9:** Principali transizioni nei gusci più interni che producono l'emissione di raggi X, caratteristica di ogni elemento.

Ad esempio la riga  $K\alpha$  è relativa all'emissione di fluorescenza di un elettrone del livello L che decade nella lacuna generatasi nel guscio K.

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 bulk
- la resa nella riduzione dei precursori metallici a sol di nanoparticelle. Per questa analisi è stata utilizzata una membrana a scambio osmotico Visking precedente attivata in acqua (30 minuti), nella quale è stato posto il sol di nanoparticelle (50ml). Questo viene fatto equilibrare per 3 ore con una soluzione di acqua distillata nella quale la membrana è immersa; la soluzione acquosa ottenuta è stata poi analizzata tramite XRF per rilevare cationi di Pd o Cu sfuggiti alla riduzione.
- La presenza dei metalli nella soluzione filtrata dai filtri Millipore durante la fase di concentrazione dei sol precedente all'IWI.

#### *Preparazione dei campioni*

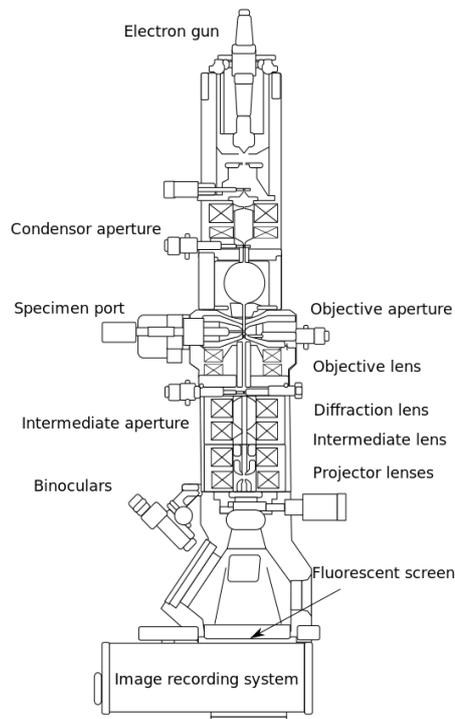
I campioni analizzati sono liquidi e sono stati preparati:

- prelevando con una pipetta tarata 1 ml di soluzione da analizzare delle acque di lavaggio e portando a volume di 10 ml con acqua distillata.
- senza alcuna diluizione per la resa sulle nanoparticelle e la presenza dei metalli nel filtrato.

#### 4.5.7 Analisi TEM

L'analisi al microscopio elettronico a trasmissione (TEM) con sonda EDS (Figura 4-10) 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 con una risoluzione di circa 0,2 nm, per gli strumenti ad alta risoluzione.

Durante l'analisi, un fascio di elettroni, accelerato tramite un potenziale elettrico in alto vuoto, viene focalizzato tramite lenti magnetiche sul campione; il fascio attraversa uno strato ultra sottile del campione e viene in parte diffratto ed in parte non subisce alcuna deviazione. In seguito, entrambi i fasci di elettroni giungono ad uno schermo fluorescente che permette di visualizzare la proiezione bidimensionale del campione fortemente ingrandito.



**Figura 4-10:** Schema di un microscopio a trasmissione elettronica (TEM)

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 sia sulle fasi attive non supportate (sol di nanoparticelle) sia sui catalizzatori supportati, al fine di conoscere:

- La presenza della struttura del supporto desiderata, in particolare si è investigata l'effettiva presenza della fase esagonale della silice mesoporosa MCM-41;

## CAPITOLO 4 -Parte Sperimentale

- La distribuzione e la dimensione delle particelle metalliche sul supporto;
- Il grado di fase mista PdCu raggiunta con le diverse sintesi, indagata tramite sonda EDS.

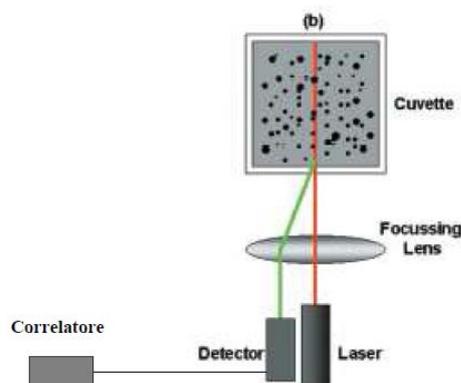
### *Preparazione dei campioni*

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.

### 4.5.8 **Analisi DLS**

Le nanoparticelle metalliche sintetizzate sono state caratterizzate attraverso la tecnica Dynamic Light Scattering (DLS), al fine di determinare il raggio idrodinamico delle particelle metalliche sospese. La tecnica, non distruttiva, si basa sullo *scattering* subito da un raggio laser che investe la sospensione colloidale, dove le particelle sono soggette al moto di tipo browniano. L'intensità del fascio diffuso mostra una frequenza di fluttuazione proporzionale alla velocità delle particelle, che risulta essere dipendente dalla loro dimensione. Una volta registrata la frequenza di fluttuazione è pertanto possibile risalire alle dimensioni delle particelle.

La sorgente laser utilizza una luce rossa a 663 nm che viene attenuata da una lente per evitare una sovrastima delle dimensioni particellari. La luce diffusa dal campione viene collimata e rilevata in un'unica direzione dal detector, chiamato NIBS (Non Invasive Back Scattered), che è posizionato ad un angolo di 173° rispetto al fascio incidente (Figura 4-11).



**Figura 4-11:** Posizione di sorgente e detector all'interno del DLS

## CAPITOLO 4 -Parte Sperimentale

Lo strumento misura il diametro idrodinamico delle nanoparticelle, molto differente da quello reale; infatti, il primo considera il diametro dell'unità cinetica in movimento comprendendo quindi tutte le specie coordinate o adsorbite sulla specie metallica (nel caso delle nanoparticelle il PVP aumenta notevolmente il raggio idrodinamico rilevato).

La concentrazione massima analizzabile al DLS è costituita da particelle al 5% in peso per poter evitare fenomeni di interazione fra le particelle e di scattering multiplo dove la luce viene diffusa in maniera consecutiva fra le particelle prima di arrivare al rilevatore (posto vicino alla sorgente per evitare questo fenomeno).

I risultati ottenuti con questo strumento sono rappresentati in termini di intensità luminosa al variare delle dimensioni delle particelle rilevate. Questa misura diretta dello strumento sovrastima però le particelle di dimensioni elevate mostrando una maggiore intensità anche per piccole popolazioni. Per questo motivo i dati sono solitamente corretti matematicamente ed elaborati al fine di ottenere la distribuzione delle dimensioni delle particelle rispetto al volume occupato oppure rispetto al numero.

Inoltre tramite questa tipologia di analisi si ottengono: una curva di distribuzione granulometrica, un valore di diametro medio ed un indice che fornisce informazioni sul grado di polidispersità (PDI) del sol. Quest'ultimo definisce la distanza dei punti sperimentali da un valore medio di diametro idrodinamico; quanto più è vicino questo valore a zero tanto più la sospensione è monodispersa, mentre le sospensioni con indici vicini ad 1 sono da considerarsi polidisperse. Una sospensione è monodispersa per valori di PDI minori di 0,2, mediamente polidispersa per valori compresi fra 0,2 e 0,5 PDI e polidispersa per valori superiori a 0,6.

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*

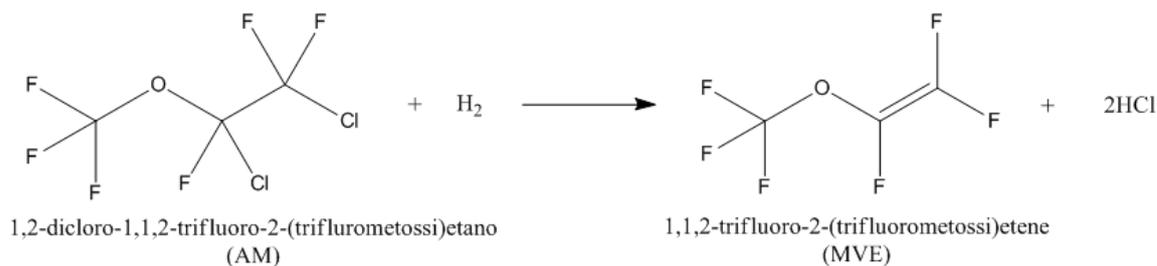
Per effettuare le analisi sono state diluite le sospensioni nanoparticellari (1 - 2 gocce in 1 ml di H<sub>2</sub>O), in modo da evitare problemi di scattering multiplo, e si è riempita la cuvetta portacampione fino ad un volume appropriato. Per questa misura risulta necessario conoscere l'indice di rifrazione delle particelle metalliche analizzate (R.I<sub>Pd</sub>= 1,77; R.I<sub>Cu</sub>=0,583 e R.I<sub>PdCu</sub>= 1,328)

## 4.6 Prove catalitiche

I catalizzatori ottenuti sono stati testati in impianto da laboratorio per la reazione di idrodechlorurazione di 1,2-dicloro-1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometossi)etano (AM) ad 1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometossi)etene (MVE), con lo scopo di valutarne l'attività catalitica e le possibili variabili che la influenzano.

I campioni con precursori cloruri e Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1, prima o durante le 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 con la fase metallica in stato di ossidazione fondamentale. I catalizzatori sintetizzati con nanoparticelle non necessitano di un trattamento di riduzione poiché presentano la fase metallica già in stato di ossidazione zero.

Il catalizzatore viene poi caricato in impianto in quantità pari a circa 2,7 g e in forma di pellett (mesh 60-80). La reazione di interesse, rappresentata nella Figura 4-12, è condotta in fase gas, a 250°C e pressione atmosferica, in un reattore tubolare in acciaio Hastelloy, assimilabile al modello di flusso a pistone.



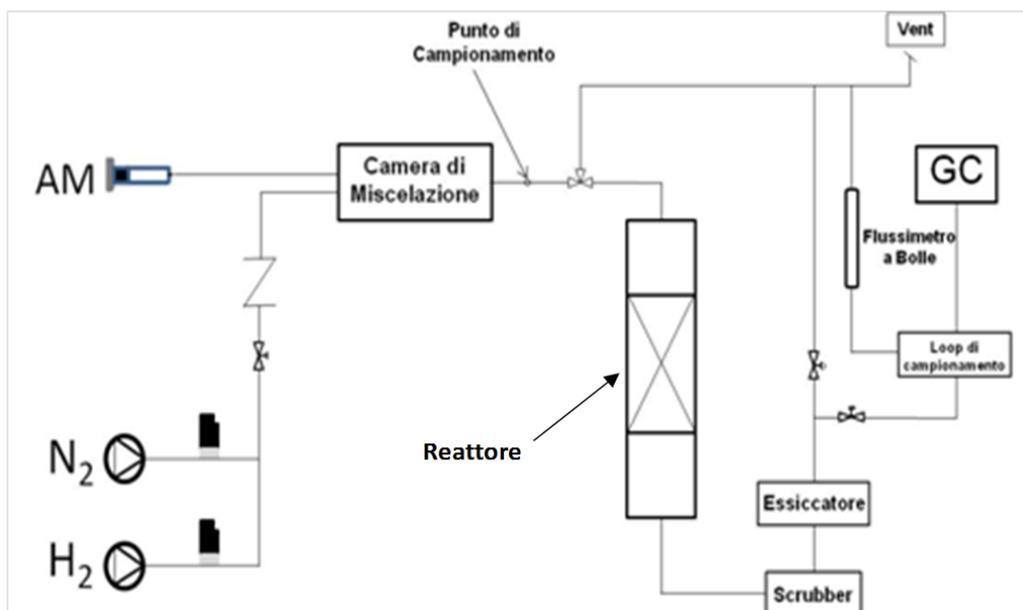
**Figura 4-12:** Reazione di idrodechlorurazione di AM a MVE.

Per quanto riguarda l'alimentazione, viene inviata al reattore una miscela di N<sub>2</sub> (20 ml/min), H<sub>2</sub> (7 ml/min) e AM (5,6 ml/min), per un tempo di contatto, mantenuto circa costante in tutte le prove, di 10 secondi. I gas in entrata sono omogeneizzati 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 di plastica contenente acqua per abbattere gli acidi HCl e HF prodotti durante la reazione; segue un'altra trappola contenente drierite (CaSO<sub>4</sub>) per trattenere l'acqua eventualmente trascinata dal flusso di gas.

## CAPITOLO 4 -Parte Sperimentale

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

Tutte le linee in entrata (a 80°C) ed in uscita dal reattore (120°C), compresa quella collegata al GC (95°C), sono riscaldate per evitare eventuali fenomeni di condensazione. Nella Figura 4-13 è riportato lo schema dell'impianto.

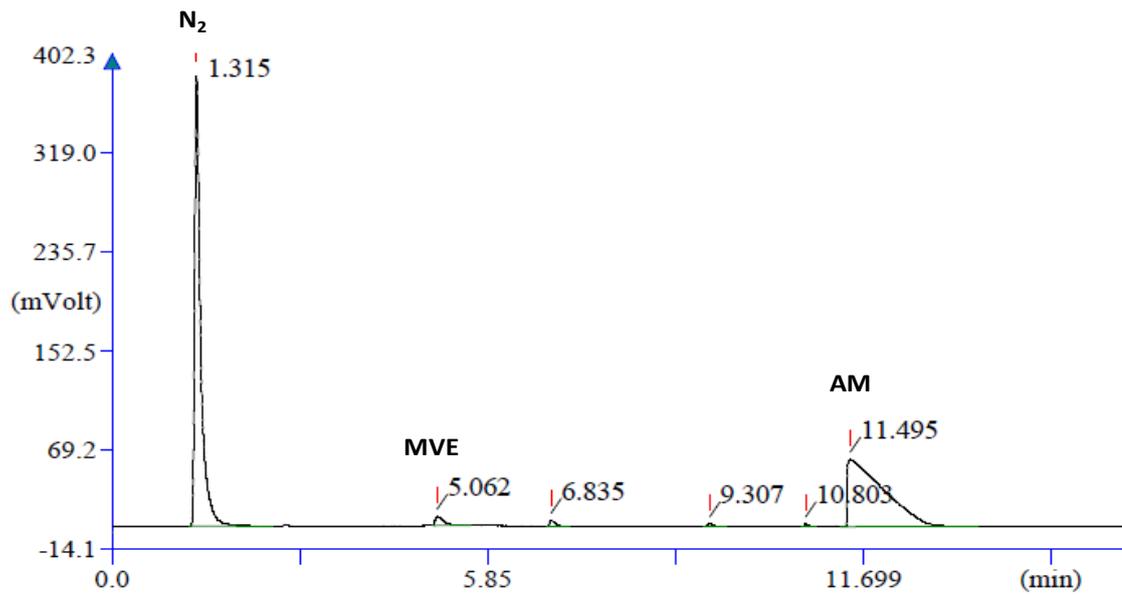


**Figura 4-13:** Schema dell'impianto.

Il gascromatografo è dotato di rivelatore TCD e di colonna semicapillare in DVB Varian CP-Porabond Q per la separazione dei prodotti iniettati; come carrier è utilizzato He (6 ml/min). 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 4-14**), relativo alla corrente in uscita dal reattore, si possono osservare i picchi con i rispettivi tempi di ritenzione di N<sub>2</sub> (1,5 minuti), MVE (5 minuti) e AM (11,5 minuti).



**Figura 4-14:** Esempio di un cromatogramma relativo alla miscela in uscita dal reattore

- 
- <sup>1</sup> 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).
- <sup>2</sup> X.S. Zhao, G.Q. Lu, G.J. Millar, *Ind. En. Chem. Res.*, **35**, 2075-2090 (1996).
- <sup>3</sup> N. Lang, A. Tuel, *Chem. Mater.*, **16**, 1961-1966 (2004).
- <sup>4</sup> F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.*, **65**, 1-29 (2003).
- <sup>5</sup> F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.*, **44-45**, 95-109 (2001).
- <sup>6</sup> J. Garcia-Martinez, et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, **117**, 170–177, (2009).
- <sup>7</sup> N. Wu, W. Zhang, et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, **185**, 130–136, (2014).
- <sup>8</sup> A. Fukuoka, et al., *J. Mater. Chem.*, **14**, 752–756, (2004).
- <sup>9</sup> R. Köhn, M. Fröba, et al. *Catalysis Today*, **68**, 227–236, (2001).
- <sup>10</sup> A. Śrębowata, et al., *Catalysis Today*, **175**, 576–584, (2011).
- <sup>11</sup> T.Mori, et al., *Catalysis Today*, **88**, 111-120, (2004).
- <sup>12</sup> Blosi, M. , Albonetti, S., Orтели, S., Costa, A.L., Ortolani, L., Dondi, M. *New Journal of Chemistry*, **38**, 1401-1409, (2014).
- <sup>13</sup> Blosi, M., Albonetti, S., Dondi, M., Martelli, C., Baldi, G. *Journal of Nanoparticle Research*, **13**, 127-138, (2011).
- <sup>14</sup> Albonetti, S., Blosi, M., Gatti, F., Migliori, A., Ortolani, L., Morandi, V., Baldi, G., Barzanti, A., Dondi, M. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **175**, 621-624, (2010).
- <sup>15</sup> 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.
- <sup>16</sup> 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.
- <sup>17</sup> S. Albonetti, M. Blosi et al. WO Patent 2010/100107 Colorobbia Italia (2010).

## 5 Risultati e Discussione

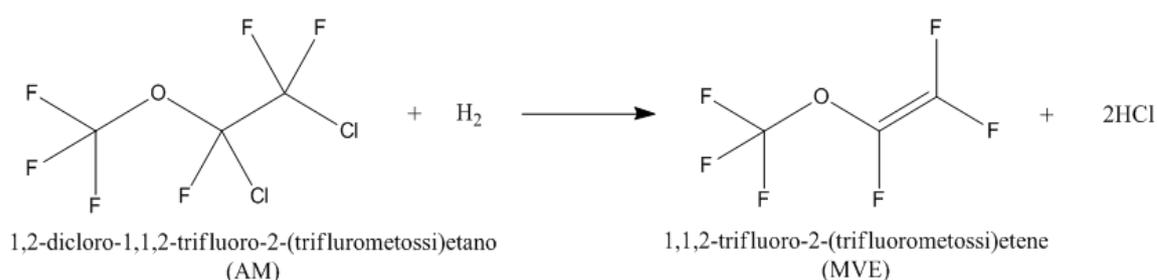
### 5.1 Introduzione

Questo lavoro di tesi ha avuto come obiettivo quello di individuare e studiare diverse strategie di sintesi per la preparazione di catalizzatori a base di Pd-Cu supportati su materiali mesoporosi a basi di SiO<sub>2</sub>.

Queste strategie sono state mirate a migliorare:

- Distribuzione della fase metallica attiva e la sua accessibilità;
- Formazione della fase mista Pd-Cu;
- Dimensione delle specie metalliche sulla superficie;
- Differenti caratteristiche morfologiche del supporto.

I diversi catalizzatori preparati sono stati poi testati sulla reazione di idrodeclorazione del 1,2-dicloro-1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometossi)etano (AM), svolta in fase gas con idrogeno a pressione atmosferica, con lo scopo di ottenere il composto insaturo corrispondente 1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometossi)etene (MVE) (Figura 5-1).



**Figura 5-1:** Reazione di idrodeclorazione del 1,2-dicloro-1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometossi)etano a dare 1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometossi)etene.

E' noto che i sistemi bimetallici a base di Pd e Cu sono in grado di catalizzare le reazioni di idrodeclorazione di molti substrati policlorurati e policloroflorurati<sup>[1,2]</sup> formando prodotti sia saturi che insaturi<sup>[3]</sup>. Il Pd<sup>[4,5]</sup> e altri metalli<sup>[5]</sup> nobili si sono già dimostrati efficaci nella rimozione di cloro da molecole insature per dare prodotti saturi, mentre il

Cu, quando viene aggiunto a questi sistemi ne modera il potere idrogenante portando ad una maggiore selettività verso i prodotti insaturi<sup>[1,6]</sup>.

Nel corso di lavori precedenti è stato evidenziato come catalizzatori a base di Pd-Cu supportati su supporti microporosi siano in grado di effettuare efficacemente le reazioni di idrodeclorurazione. La tipologia di porosità può però limitare l'efficienza del catalizzatore verso substrati maggiormente ingombrati, è risultato quindi interessante investigare la possibilità di utilizzare catalizzatori con la medesima fase attiva ed area superficiale dei supporti microporosi, ma con dimensione dei pori maggiore, quali ad esempio, materiali mesoporosi a base di silice, in particolare MCM-41 e silice amorfa commerciale GRACE® DAVICAT - 1401.

In particolare, durante il lavoro di tesi sono stati sviluppati i seguenti argomenti:

1. Studio degli effetti della metodologia di sintesi e del contenuto metallico sui parametri chimico-fisici e catalitici dei sistemi a base di Pd-Cu supportati su MCM-41 e GRACE® DAVICAT - 1401;
2. Ottimizzazione del processo di sintesi dei supporti a base di MCM-41, ponendo attenzione alle quantità dei reagenti utilizzati, alla metodologia di eliminazione del templante e al tempo di trattamento idrotermale;
3. Ottimizzazione del processo di sintesi dei sistemi catalitici a base di Pd-Cu, al fine di ottenere una fase attiva costituita da particelle con dimensioni ridotte composte da una fase mista Pd-Cu.

## 5.2 Sintesi dei catalizzatori

Durante il lavoro di tesi al fine di migliorare le proprietà del catalizzatore sono state studiate differenti tipologie di supporto: MCM- 41 sintetizzata a partire da sodio silicato<sup>7</sup> e silice commerciale GRACE® DAVICAT - 1401, entrambi questi supporti possiedono un'elevata area superficiale. L'ottimizzazione del processo di sintesi dell'MCM-41 è stata perseguita tramite il perfezionamento del trattamento idrotermale effettuato con microonde, e l'ottimizzazione della quantità e della metodologia di rimozione dell'agente surfattante (CTAB) utilizzato.

L'introduzione della fase attiva sui due supporti è stata condotta in maniera differente:

- Nell' MCM-41 l'introduzione dei precursori metallici è avvenuta durante la sintesi del supporto stesso (“sintesi *bulk*”);

## Capitolo 5 - Risultati e Discussione

- Nella silice commerciale la deposizione dei precursori metallici è avvenuta tramite *incipient wetness impregnation* (IWI).

Sono stati inoltre studiati per ogni tipo di supporto gli effetti dell'introduzione della fase attiva utilizzando due diversi precursori: i cloruri dei metalli ( $\text{PdCl}_2$  e  $\text{CuCl}_2$ ) e le nanoparticelle preformate di Pd e Cu. Quest'ultima particolare tipologia di fase attiva bimetallica pre-sintetizzata insieme alla deposizione IWI sono state utilizzate allo scopo di ottenere una fase bimetallica ottimizzata per la reazione di idrodechlorurazione. I catalizzatori preparati sono riportati in Tabella 5-1.

Sigla	Supporto	Precursori	Pd-Cu (mol/mol)	Note
<b>M1</b>	MCM-41	-	-	SiO <sub>2</sub> MCM-41 tal quale calcinata.
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> - M1	MCM-41	Cloruri	1-1	
Nps-Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> -M1	MCM-41	Nps	1-1	Sintesi bulk
Nps-Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> -M1 IWI	MCM-41	Nps	1-1	Sintesi IWI
<b>M2</b>	MCM-41	-	-	SiO <sub>2</sub> MCM-41 tal quale trattata tramite scambio ionico, con minor quantità di templante e un trattamento idrotermale modificato
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> -M2	MCM-41	Cloruri	1-1	
Nps-Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> -M2	MCM-41	Nps	1-1	
<b>M3</b>	SiO <sub>2</sub> GRACE® DAVICAT - 1401	-	-	SiO <sub>2</sub> GRACE® DAVICAT - 1401 commerciale.
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> -M3	SiO <sub>2</sub> DAVICAT - 1401	Cloruri	1-1	Studio della differente composizione della fase attiva, studio degli effetti del supporto e della differente metodologia di deposizione della fase metallica.
Nps-Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> -M3	SiO <sub>2</sub> DAVICAT - 1401	Nps	1-1	
Nps-Pd <sub>1</sub> Cu <sub>2</sub> -M3	SiO <sub>2</sub> DAVICAT - 1401	Nps	1-2	
Nps-Pd <sub>1</sub> Cu <sub>3</sub> -M3	SiO <sub>2</sub> DAVICAT - 1401	Nps	1-3	

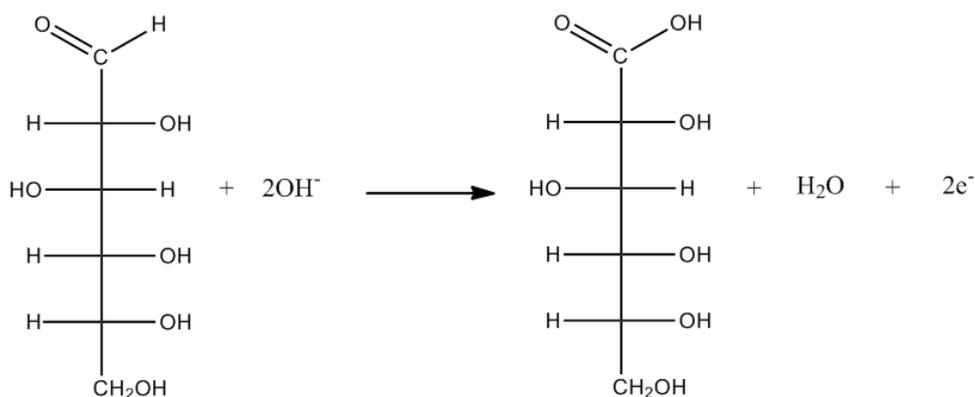
**Tabella 5-1** Catalizzatori sintetizzati durante il lavoro di tesi.

I materiali sintetizzati possono essere classificati sulla base:

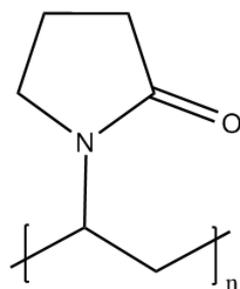
- della tipologia di precursore utilizzato e del rapporto molare fra i due metalli, palladio e rame. Nps-Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub> indica, ad esempio, un catalizzatore con precursore nanoparticellare dove i metalli sono stati mantenuti in rapporto equimolare. In tutti i catalizzatori sintetizzati la quantità di metallo totale è stata mantenuta al 2,4% in peso.
- della tipologia di supporto utilizzato e dei differenti trattamenti operati su di esso. M1 indica l'MCM-41 classica sintetizzata con il metodo indicato da Beck, mentre M2 indica un MCM-41 la cui sintesi è stata diversificata nel presente lavoro di tesi con la rimozione del template tramite scambio ionico, una minor quantità di surfattante e un trattamento idrotermale modificato. M3 è una silice amorfa commerciale GRACE<sup>®</sup> DAVICAT - 1401.

### 5.3 Sintesi delle nanoparticelle preformate Pd-Cu

Le nanoparticelle preformate Pd-Cu, utilizzate per la preparazione dei catalizzatori sono state sintetizzate tramite un processo ottimizzato (Tabella 5-2) in lavori precedenti per nanoparticelle monometalliche, quali Au, Ag, Cu e Pd e sistemi misti quali Au-Cu, Au-Ag e Pd-Cu<sup>[8,9,10]</sup>. La sintesi delle nanoparticelle è stata condotta a 95°C in acqua utilizzando come riducente per i metalli (PdCl<sub>2</sub> e CuSO<sub>4</sub> pentaidrato) glucosio al quale viene aggiunto idrossido di sodio per incentivarne le proprietà riducenti (Figura 5-2) e polivinilpirrolidone (Figura 5-3) per stabilizzare le nanoparticelle metalliche appena formate tramite interazioni di tipo sterico.



**Figura 5-2:** Ossidazione del glucosio tramite OH<sup>-</sup> ad acido gluconico.



**Figura 5-3:** Polivinilpirrolidone.

Il sistema è stato mantenuto sotto costante agitazione per renderlo quanto più omogeneo possibile in termini di concentrazione e di distribuzione del calore, questo rende possibile la nucleazione delle nanoparticelle nell'istante immediatamente successivo all'introduzione dei precursori metallici. I sistemi Pd-Cu a diverso rapporto molare preparati sono riportati in Tabella 5-2.

Sospensione	% mol Pd	% mol Cu	[Me tot] (M)	[PVP] su [Me tot]	[C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ] su [Me tot]	[NaOH] su [Me tot]
Pd	100	-	5 * 10 <sup>-3</sup>	8,88	7,02	13
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub>	50	50	5 * 10 <sup>-3</sup>	8,88	7,02	13
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>2</sub>	33	67	5 * 10 <sup>-3</sup>	8,88	7,02	13
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>3</sub>	25	75	5 * 10 <sup>-3</sup>	8,88	7,02	13

**Tabella 5-2:** Rapporti molari fra i reagenti utilizzati nelle sintesi delle nanoparticelle Pd e Pd-Cu a diverso contenuto metallico.

Come è possibile notare, al variare della composizione della fase attiva, la sintesi utilizzata per la produzione di tutte le nanoparticelle utilizzate in questo lavoro è rimasta la medesima. Inoltre le nanoparticelle sono state supportate mantenendo il contenuto metallico in peso sul catalizzatore costante e pari a 2,4%.

### 5.3.1 Caratterizzazione delle nanoparticelle preformate

#### Calcolo della resa

Nei sistemi nanoparticellari sintetizzati, al fine di determinare la quantità di metallo non ridotto e quindi l'efficacia del sistema riducente, un'aliquota delle sospensioni ottenute alla termine di ogni differente sintesi è stata sottoposta ad un particolare trattamento di separazione per calcolare la resa di reazione.

La separazione delle nanoparticelle dall'eventuale precursore non ridotto è stata effettuata tramite l'utilizzo di una membrana osmotica, all'interno della quale è stato posto un volume noto di sospensione; la membrana è stata poi sospesa per tre ore in un volume noto di acqua distillata. La membrana permette la diffusione osmotica, degli eventuali cationi metallici presenti verso l'acqua distillata esterna, trattenendo però le nanoparticelle, separando in questo modo la fase metallica ridotta nanoparticellare da quella non ridotta e permettendo il calcolo della resa di reazione.

La soluzione acquosa così ottenuta è stata sottoposta ad analisi elementare mediante fluorescenza ai raggi X al fine di determinare la quantità di metallo presente e quindi la resa. I risultati di questa analisi sono stati riportati in Tabella 5-3.

Sospensione	Pd (ppm)	Cu (ppm)
Pd	-	-
Pd1Cu1	-	10
Pd1Cu2	-	30
Pd1Cu3	-	-

**Tabella 5-3:** Analisi elementare tramite fluorescenza ai raggi X delle sospensioni a differente contenuto di rame sintetizzate.

Da questa analisi si evidenzia che in tutti i sistemi sintetizzati la riduzione delle nanoparticelle avviene con resa prossima al 100%, infatti Pd e Cu non vengono rilevati, se non in tracce, nella soluzione di acqua distillata in cui è stata sospesa la membrana. La resa elevata conferma la riproducibilità del sistema e la bontà della metodologia di sintesi anche a differente rapporto molare dei metalli. Le tracce metalliche cationiche provenienti dalla sospensione Pd<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub> appartengono a specie di Cu, mostrando come questo metallo abbia una maggiore difficoltà nel ridursi.

#### Dynamic Light Scattering (DLS)

I sols Pd e Pd-Cu sono stati analizzati tramite *Dynamic Light Scattering* (DLS) al fine di determinare il raggio idrodinamico delle nanoparticelle. Questo valore è influenzato dalla presenza di polimero adsorbito sulla nanoparticella e dai fenomeni di aggregazione.

## Capitolo 5 - Risultati e Discussione

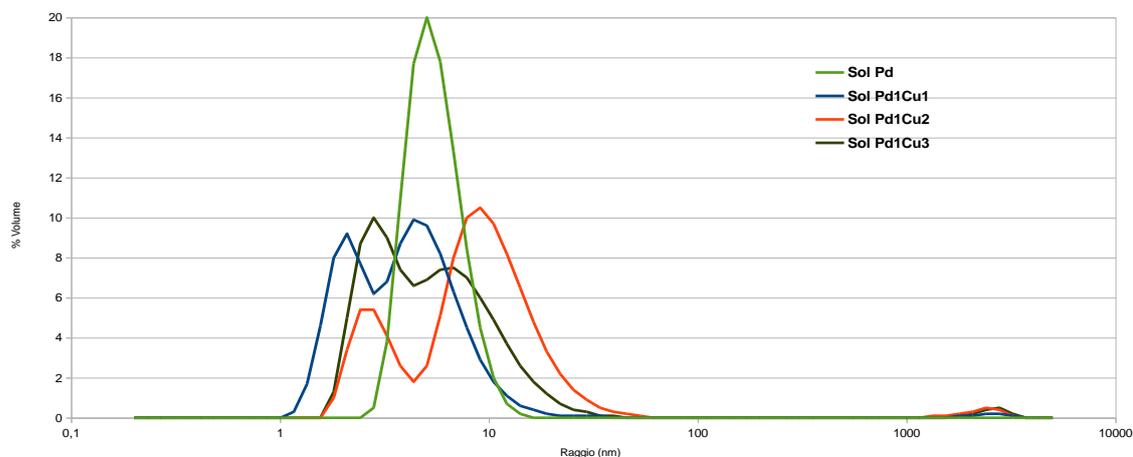
Questa misura permette inoltre di determinare l'indice di polidispersità (PDI), parametro che descrive quanto le dimensioni delle nanoparticelle siano distribuite attorno ad un unico valore. I valori di raggio e di PDI dei sols sono riportati in Tabella 5-4.

Sospensione	Raggio idrodinamico (nm)	Polidispersità
Pd	8	0,316
Pd1Cu1	26	0,329
Pd1Cu2	38	0,273
Pd1Cu3	40	0,294

**Tabella 5-4:** Raggio idrodinamico e polidispersità delle sospensioni nanoparticellari a diverso contenuto di rame.

I dati ottenuti mostrano che all'aumentare del contenuto di rame è stato riscontrato un aumento delle dimensioni delle nanoparticelle; questo fenomeno è dovuto al basso potenziale di riduzione del rame ( $E^\circ = 0,34V$ ) che trovandosi sempre più concentrato in soluzione si riduce e forma nanoparticelle stabili solamente per dimensioni maggiori.

Le analisi DLS mostrate nel Grafico 5-1 riportano il raggio idrodinamico delle nanoparticelle in funzione della percentuale in volume per le sospensioni a differente contenuto di rame. E' possibile notare che tutte le sospensioni bimetalliche sintetizzate hanno un andamento bimodale mentre quella composta unicamente da Pd esibisce, a causa della maggiore omogeneità del sistema, una distribuzione monomodale con una minor polidispersità. In particolare il grafico mostra nella sospensione Pd1Cu1 delle nanoparticelle a dimensioni inferiori rispetto alle sospensioni Pd1Cu2 rispecchiando i dati medi mostrati in Grafico 5-1.



**Grafico 5-1:** Analisi DLS in volume dei sols a differente contenuto di rame.

Poiché la tecnica di *incipient wetness impregnation* necessita di un volume di impregnazione contenuto, di molto inferiore a quello di sintesi delle nanoparticelle è

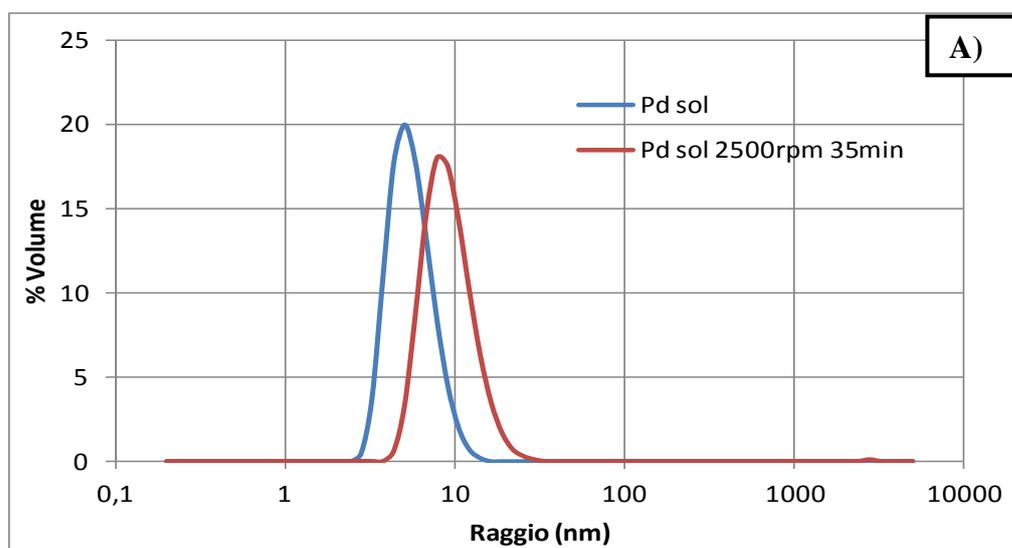
stato necessario ridurre il volume della sospensione delle nanoparticelle prima dell'impregnazione, tramite centrifuga, avvalendosi di filtri MILLIPORE® (dimensione della luce dei filtri 30kDa) specifici per separare le nanoparticelle dalla restante soluzione acquosa. Questa concentrazione conduce ad una parziale aggregazione della nanoparticella aumentandone di fatto il raggio idrodinamico in funzione del tempo e della velocità di centrifugazione come mostrato in Tabella 5-5

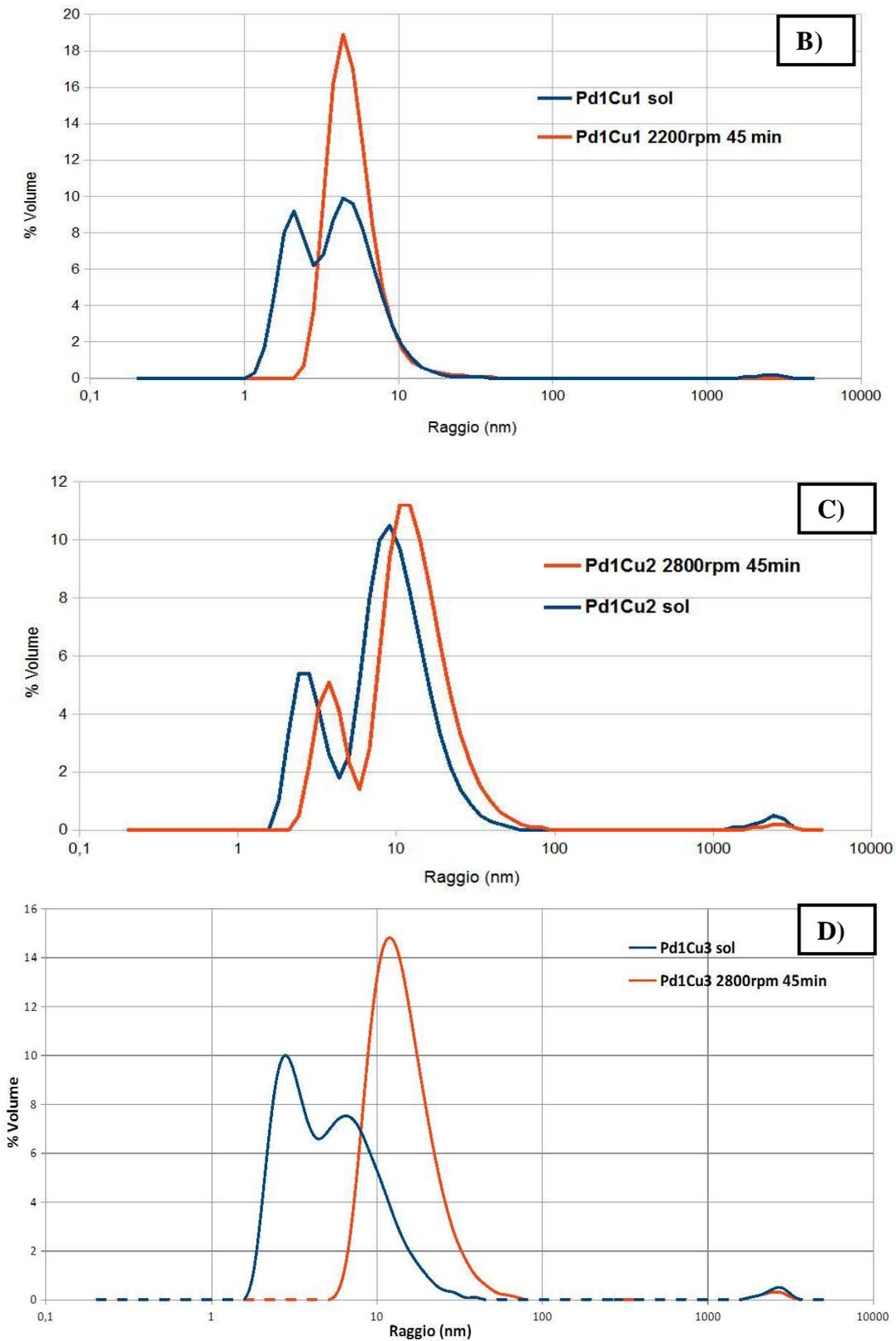
Sospensione	Raggio idrodinamico tal quale (nm)	Centrifugazione	Raggio idrodinamico (nm)	Polidispersità
Pd	8 (PDI=0,316)	2500 rpm 35 min	14	0,286
Pd1Cu1	26 (PDI=0,329)	2200 rpm 45 min	29	0,435
Pd1Cu2	38 (PDI=0,273)	2800 rpm 45 min	59	0,353
Pd1Cu3	40 (PDI=0,294)	2800 rpm 45 min	59	0,369

**Tabella 5-5:** Raggio idrodinamico e polidispersità delle sospensioni di nanoparticelle concentrate, a differenti rapporti molari.

Dalla Tabella 5-5 e Tabella 5-4 si evince che le dimensioni e la stabilità delle nanoparticelle sono direttamente correlate con la quantità di rame presente. L'aumento del raggio idrodinamico segue l'aumento del Cu nella fase attiva.

Dal Grafico 5-2, è possibile notare come la metodologia di concentrazione utilizzata annulli la percentuale (in volume) delle nanoparticelle con raggio inferiore a 5 nm e come il fenomeno di centrifugazioni porti ad un maggior grado di interazione nei sol con un contenuto di rame maggiore.





**Grafico 5-2:** Analisi DLS in volume di sol di nanoparticelle A)Pd, B) Pd1Cu1, C) Pd1Cu2 e D) Pd1Cu3.

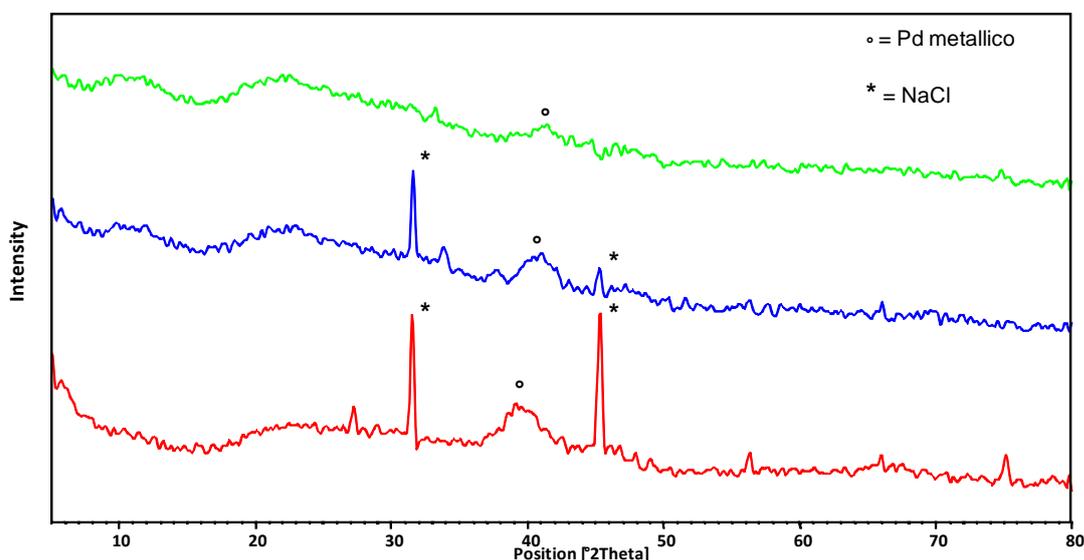
E' possibile notare come la procedura di concentrazione tramite centrifuga tende a far aggregare generalmente le nanoparticelle con diametri inferiori a 5 nm.

Diffrazioni a raggi X delle sospensioni di nanoparticelle (XRD)

Tramite la diffrazione a raggi X è possibile investigare le dimensioni dei cristalliti metallici sia nelle sospensioni di nanoparticelle sia nei catalizzatori supportati utilizzando l'ampiezza del picco tramite l'equazione di Scherrer.

Dal valore di  $2\theta$  dei riflessi è inoltre possibile risalire alla composizione del cristallita in esame tramite confronto con i diffrattogrammi di fase presenti in database. Di importante individuazione è, inoltre, la formazione di fasi miste, queste si identificano con lo spostamento dei riflessi appartenenti ad un metallo in direzione del riflesso del metallo in lega.

Le prime analisi XRD sono state condotte su sospensioni essiccate di Pd e Pd-Cu con diverso rapporto molare. Nei diffrattogrammi riportati in Grafico 5-3, acquisite in condizioni veloci (step di  $0,1^\circ 2\theta$  e tempo per step di 2 secondi) mostrano chiaramente la presenza dei riflessi tipici del cloruro di sodio, derivante dall'utilizzo del precursore  $\text{PdCl}_2$  e dall'aggiunta di NaOH. Inoltre si evidenzia un riflesso piuttosto allargato a intorno a  $40^\circ 2\theta$  che potrebbe essere attribuito ad una fase di Pd metallico. (Reference Code NaCl 01-070-2509; Pd 01-087-0643).

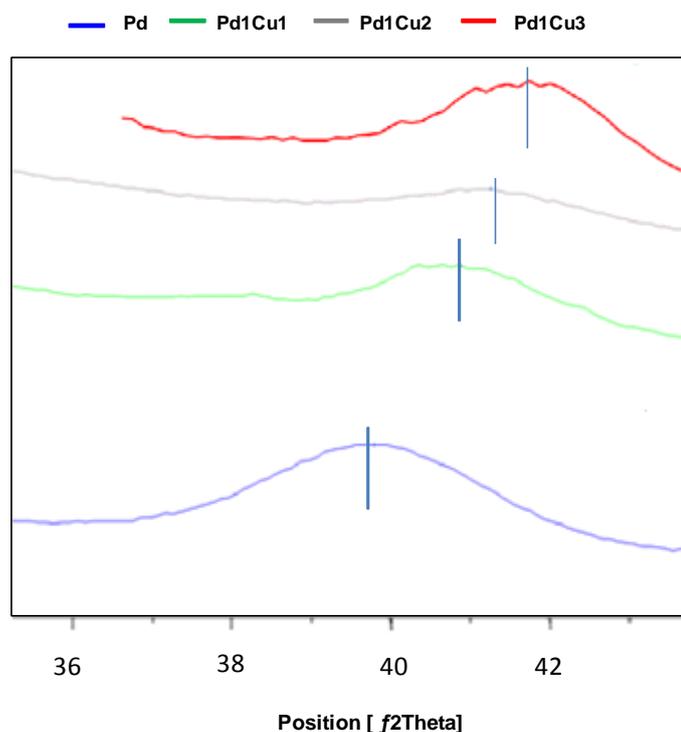


**Grafico 5-3:** Diffrattogrammi delle sospensioni Pd/Cu a diverso contenuto

di rame: —Pd —Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub> —Pd<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>

Allo scopo di investigare ulteriormente la possibilità di identificare le fasi cristallizzate nel corso della sintesi delle nanoparticelle è stata effettuata un'analisi XRD molto più

accurata nella zona  $35-43^\circ 2\theta$  in cui cadono i riflessi principali di numerose specie di Pd e leghe Pd/Cu. Come si nota dai diffrattogrammi riportati in Grafico 5-4 si verifica uno spostamento del riflesso principale, caratteristico del Pd ( $39,7 2\theta$ ) verso angoli  $2\theta$  maggiori, al crescere del contenuto di Cu. Questo fatto supporta l'ipotesi di formazione di una lega Pd/Cu già in fase di sintesi delle nanoparticelle.



**Grafico 5-4:** Diffrattogrammi delle sospensioni sintetizzate a differente contenuto di Cu

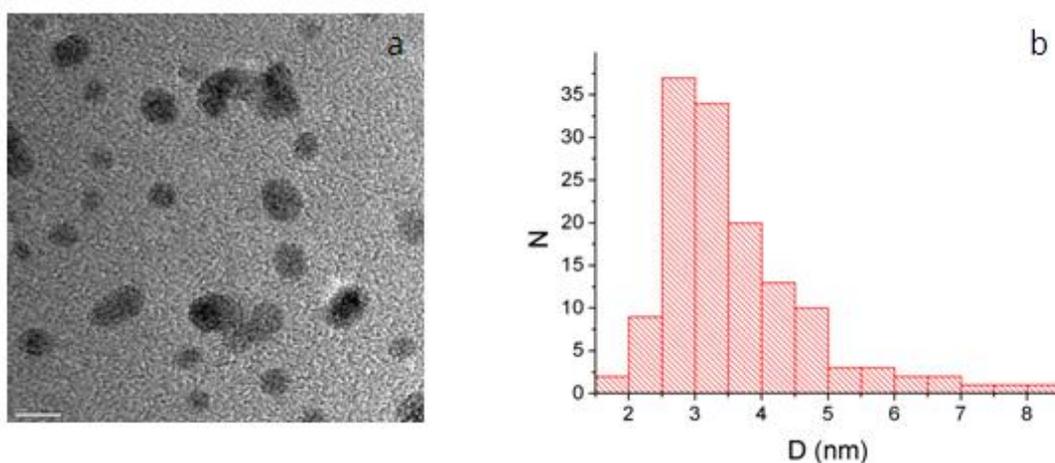
Grazie a questi risultati è stato possibile, applicando l'equazione di Scherrer, stimare le dimensioni dei cristalliti primari presenti nei diversi campioni (Tabella 5-6). Questi risultati ci consentono di evidenziare come questa metodologia di sintesi porti a cristalliti di dimensione molto piccole ( $\sim 4\text{nm}$ ) e come l'aumento del contenuto di Cu porti, come evidenziato dall'analisi DLS ad un aumento del diametro medio dei cristalliti di nanoparticelle.

Sospensione	Dimensioni dei cristalliti (nm)
Pd	4
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub>	4,5
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>2</sub>	4,7
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>3</sub>	8,3

**Tabella 5-6:** Dimensione media dei cristalliti nelle sospensioni a diverso contenuto di rame

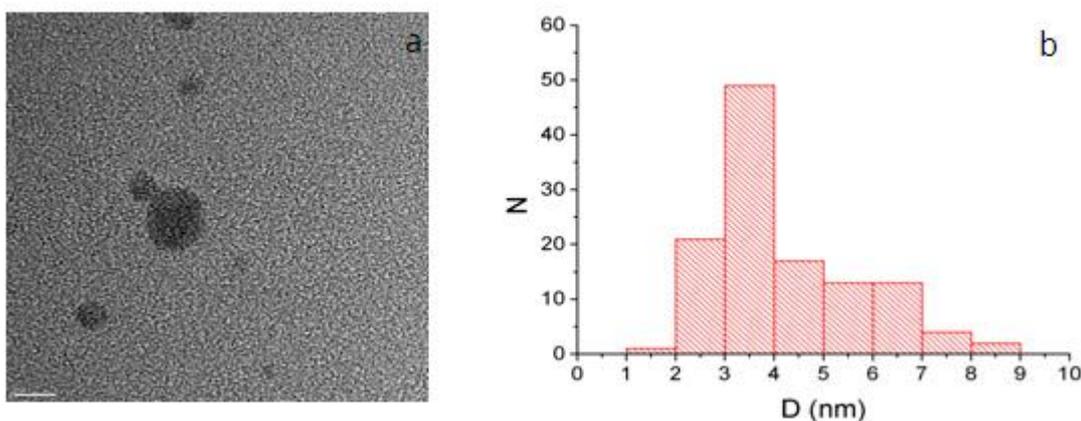
Microscopia elettronica in trasmissione di sospensioni nanoparticellari

La microscopia elettronica in trasmissione mostra le nanoparticelle e ne analizza composizione e dimensione, questa tecnica pertanto è risultata utile nel per determinare la dimensione effettiva delle nanoparticelle sintetizzate. In Figura 5-4a è riportata l'immagine HRTEM delle nanoparticelle presenti nella sospensione di solo palladio. Il diametro medio delle particelle, stimato su una popolazione di circa 130 individui in zone diverse del campione, è di 3,7 nm con deviazione standard di 1.1 nm (Figura 5-4b).



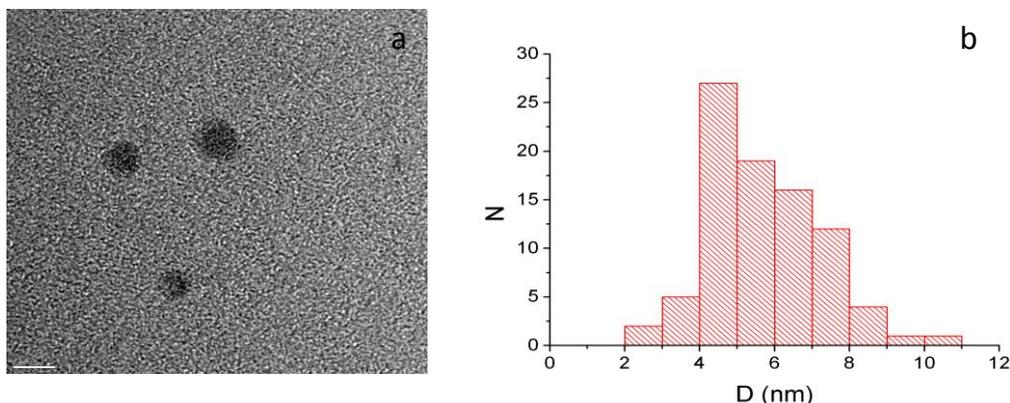
**Figura 5-4:** Immagini HRTEM a) della sospensione di Pd, con a lato b) distribuzione dimensionale delle particelle

In Figura 5-5a l'immagine HRTEM mostra il sol di nanoparticelle Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>. Il diametro medio, stimato su una popolazione di circa 120 individui, delle particelle è di 4,2 nm con deviazione standard di 1.5 nm (Figura 5-5b).



**Figura 5-5:** Immagini HRTEM a) della sospensione di Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>, con a lato b) distribuzione dimensionale delle particelle

Le analisi TEM per la sospensione Pd<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub> mostrano che il diametro medio delle nanoparticelle a maggior contenuto di rame, stimato su una popolazione di circa 90 individui, è di 5,7 nm con deviazione standard di 1.5 nm (Figura 5-6b).



**Figura 5-6:** Immagini HRTEM a) della sospensione di Pd<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>, con a lato b) distribuzione dimensionale delle particelle

Dal confronto delle analisi TEM ottenute è possibile evidenziare un aumento del diametro medio delle nanoparticelle in funzione della quantità di rame (Tabella 5-7).

Sospensione	Diametro medio dei cristalliti (nm)
Pd	3,7 ± 1,1
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub>	4,2 ± 1,5
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>2</sub>	5,7 ± 1,5

**Tabella 5-7:** Misure dei diametri medi delle nanoparticelle Pd e Pd-Cu determinati al TEM.

#### 5.4 Sintesi e caratterizzazione del supporto MCM-41

La sintesi della silice mesoporosa MCM-41 si compone di due parti, nella prima si procede con la formazione della fase silicea tramite policondensazione del precursore siliceo, mentre nella seconda si utilizzano una serie di trattamenti finalizzati alla formazione e la stabilizzazione della fase esagonale caratteristica dell'MCM-41.

Le differenti MCM-41 utilizzate sono state sottoposte ad analisi XRD e porosimetriche al fine di rilevarne, la struttura caratteristica esagonale, le caratteristiche strutturali e le differenze derivanti dalle diverse metodologie sintetiche.

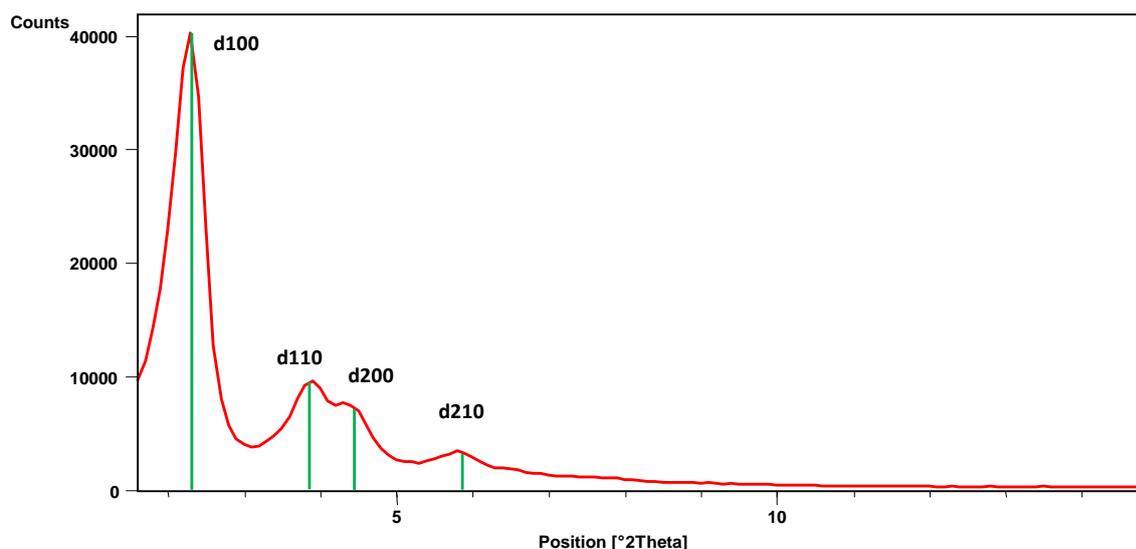


Grafico 5-5 :Diffratogramma tipico di MCM-41.

Nel Grafico 5-5 è mostrato il tipico diffratogramma dell'MCM-41 ed i picchi caratteristici a seguito della formazione della fase esagonale. E' possibile identificare i riflessi relativi ai piani reticolari d(100), d(110) e d(200), ad angoli  $2\theta$  di  $2,17^\circ$ ,  $3,71^\circ$  e  $4,32^\circ$  rispettivamente.

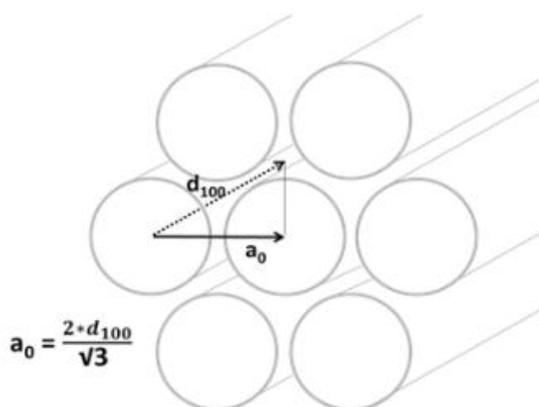


Figura 5-7: Parametri  $d(100)$  e  $a_0$ , in figura è presente anche la correlazione geometrica che li lega.

Il riflesso  $d(100)$  in particolare, indica la spaziatura fra i piani di riflessione paralleli alla sezione dei canali come mostrato in Figura 5-7; questo parametro è utile per poter valutare quantitativamente il parametro di cella  $a_0$ <sup>[11]</sup> che, come indicato in Figura 5-7 corrisponde alla distanza fra due centri di due pori cilindrici adiacenti. La correlazione fra il riflesso  $d(100)$  ed il parametro di cella  $a_0$  è puramente geometrica ed è indicata in Figura 5-7.

Per questo tipo di materiali l'analisi porosimetrica fornisce informazioni essenziali, quali area superficiale totale, distribuzione e dimensioni dei pori. Inoltre applicando il modello t-plot è possibile definire l'area superficiale derivante dai mesopori ed con il modello DFT il diametro medio dei mesopori primari (canali).

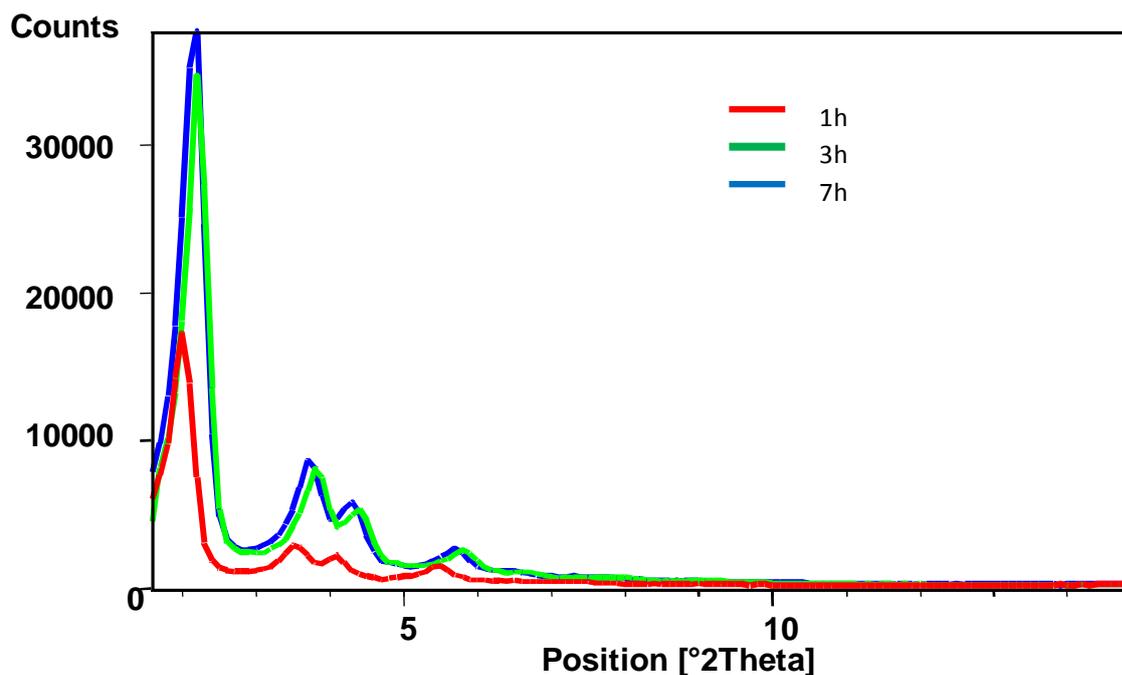
Campione	Area superficiale (m <sup>2</sup> /g)	Area superficiale dei mesopori (m <sup>2</sup> /g)	Diametro medio dei pori (Å)	Diametro medio dei mesopori (Å)	Diametro medio dei canali (DFT) (Å)
M1	1109	639	44	46	42
M2	872	538	49	45	30
M3	721	249	22	29	-

**Tabella 5-8:** Valori porosimetrici per MCM-41 senza metalli calcinata (M1) con scambio ionico (M2) e della silice commerciale amorfa GRACE® DAVICAT - 1401 (M3).

Osservando la Tabella 5-8 è possibile notare che questi materiali sono altamente mesoporosi e con un'elevata area superficiale, oltre ad avere un *pattern* esagonale ordinato. Il campione M2, ottenuto attraverso la rimozione del template mediante scambio ionico, presenta un'area superficiale ridotta, questo è probabilmente dovuto alla presenza residua di template sulla superficie, non presente sul campione calcinato che mostra un'area superficiale maggiore. La silice commerciale a differenza delle MCM-41 presenta un area superficiale simile ma un minor carattere mesoporoso.

La struttura esagonale ordinata caratteristica dell'MCM-41 è dovuta alle interazioni elettrostatiche fra il template ed i precursori silicei. Questo sistema composto da silicati ed esadeciltrimetilammonio bromuro (CTAB) necessita per organizzarsi in un struttura così ben definita di un trattamento idrotermale, fondamentale per la formazione della struttura caratteristica dell'MCM-41 e lo sviluppo delle sue porosità.

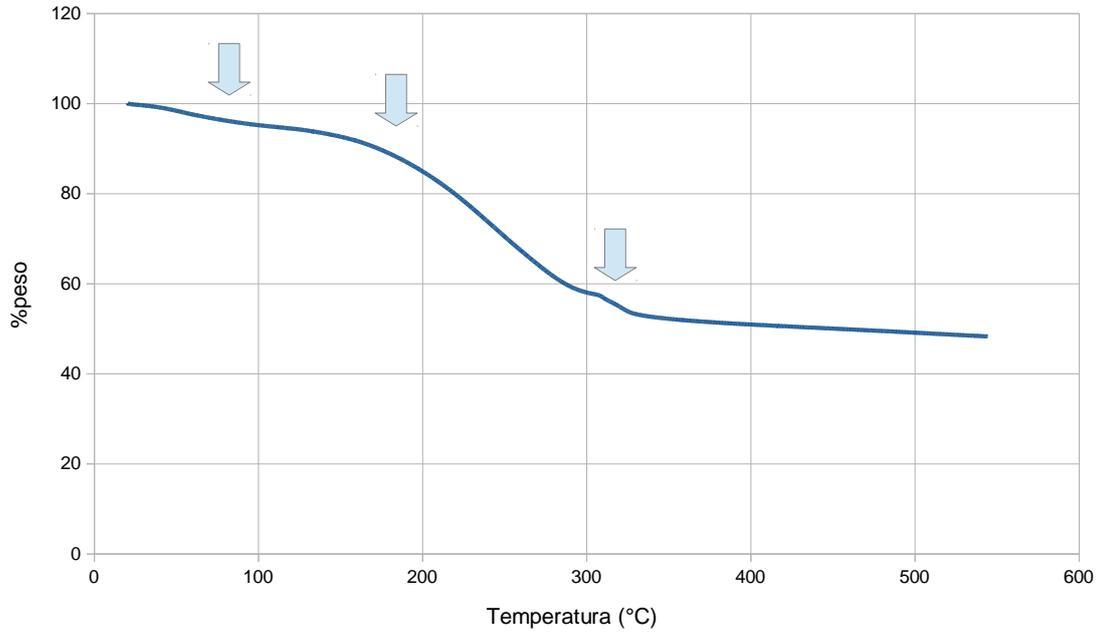
Al fine di velocizzare la procedura multistadio di sintesi dei catalizzatori è stata studiata la possibilità di utilizzare un trattamento idrotermale in microonde a 125°C per evitare i tempi lunghi (144 ore) del trattamento classico. Sono state trattate al mediante microonde tre aliquote provenienti dalla medesima sintesi di MCM-41 per tempi differenti: 1, 3 e 7 ore e successivamente calcinate. Nel Grafico 5-6 sono riportati i diffrattogrammi a bassi angoli effettuati su questi campioni calcinati.



**Grafico 5-6:** Diffratogrammi a bassi angoli di MCM-41 CS con 1, 3, 7 ore di trattamento idrotermale.

Il grado di ordine e di cristallinità all'interno di MCM-41 è possibile valutarlo tramite l'altezza del riflesso d(100). Analizzando questo grafico si può notare come già dopo un'ora di trattamento mediante microonde compaiono in maniera distinta i riflessi caratteristici di MCM-41 con un buon grado di cristallinità. Si è scelto di usare 3 ore di trattamento idrotermale, poiché rispetto al campione trattato per 7 ore, non presenta alcuna differenza nella definizione della struttura.

Successivamente la procedura di sintesi di MCM-41 prevede la rimozione del surfattante, questa è solitamente effettuata per calcinazione, processo che permette la liberazione dei pori e l'ottenimento di un solido stabile. Il processo di calcinazione è stato ottimizzato in lavori precedenti, analizzando il termogramma del catalizzatore prima del trattamento termico in aria.

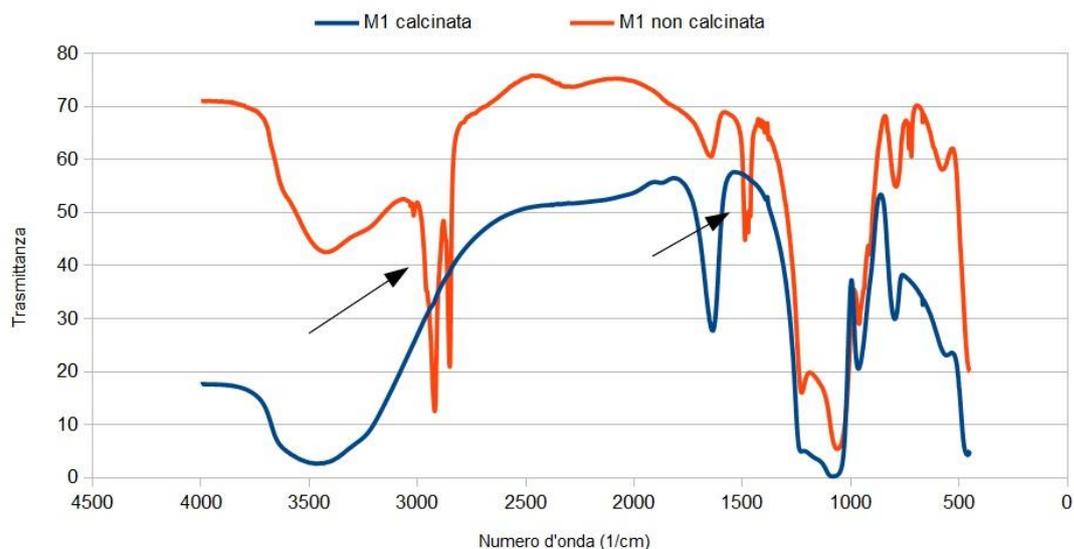


**Grafico 5-7:** Termogramma di MCM-41 non calcinata.

In Grafico 5-7 sono indicati i tre flessi caratteristici della decomposizione del templante<sup>[12]</sup>, ad ognuno di questi è possibile attribuire una diversa fase di degradazione del sistema:

- Il primo flesso intorno a 100°C è dovuto alla perdita di umidità da parte del campione;
- Il secondo flesso è dovuto alla degradazione del templante processo che inizia intorno ai 160°C per poi proseguire fino ai 290°C;
- Il terzo ed ultimo flesso a 300°C è dovuto alla rimozione dei residui carboniosi e formazione di CO<sub>2</sub>.

Come prima ipotesi, viste le analisi termogravimetriche, si è scelta una temperatura di calcinazione di 540°C con una rampa di 1°C/min (420 minuti di trattamento).



**Grafico 5-8:** Spettri FT-IR di MCM-41 essiccata ed MCM-41 calcinata a 540°C.

L'analisi FT-IR mostrata in Grafico 5-8 è stata svolta sul campione M1 prima e dopo la calcinazione a 540°C: è possibile notare in M1 calcinata la scomparsa dei picchi, indicati dalla frecce, intorno a 2900  $\text{cm}^{-1}$  relativi agli stretching C-H ed intorno a 1450  $\text{cm}^{-1}$  relativi ai bending C-H; picchi entrambi relativi alla catena alifatica del CTAB.

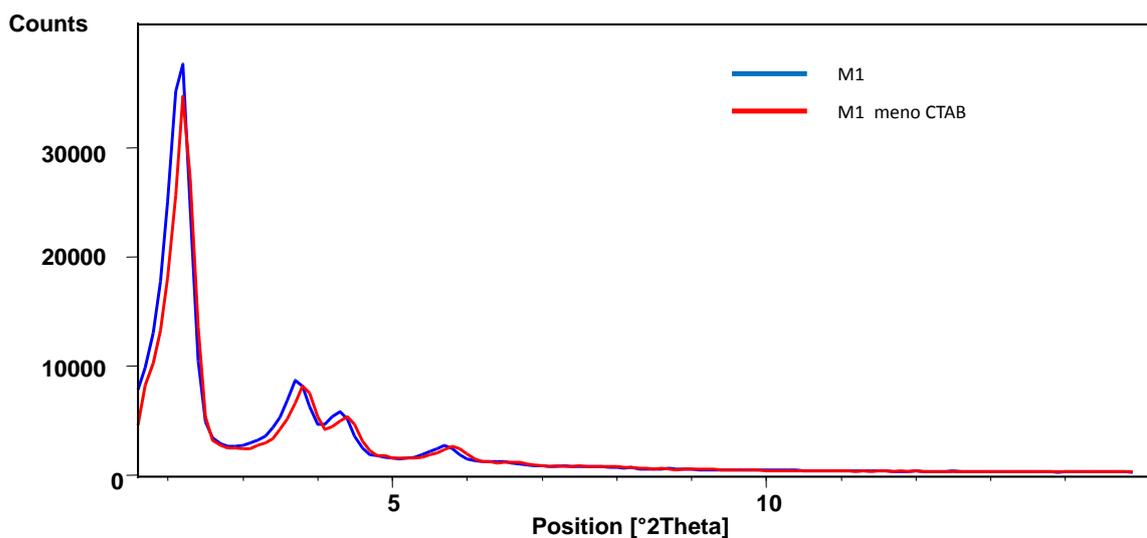
Le altre bande presenti per entrambi i campioni sono caratteristiche della struttura silicea MCM-41 (Tabella 5-9) e non sono utili per la valutazione sull'efficacia del trattamento.

Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	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 5-9:** Bande di assorbimento relative alla vibrazioni dei legami all'interno del supporto MCM-41.

Questa analisi porta a concludere che il trattamento di calcinazione utilizzato elimina quantitativamente dal campione il templante organico. Tuttavia il processo di rimozione, realizzato in maniera efficiente dalla calcinazione, è delicato. Esso è, infatti, un trattamento che rimuove il sostegno generato dalle micelle di templante all'interno dei pori cilindrici della struttura esagonale, questo processo quindi può generare collassi della struttura ordinata o perdita di porosità. Al fine di evitare questi fenomeni sono state

eseguite una serie di sintesi diminuendo il carico di templante interno all'MCM-41 per ottenere con la minima quantità di surfattante possibile la struttura caratteristica ordinata del solido, si è scelto di dimezzare la quantità di CTAB suggerito nelle pubblicazioni di Beck (0,275:1 mol/mol) CTAB:Si. In Grafico 5-9 sono mostrati le analisi XRD di una MCM-41 calcinata sintetizzata con i rapporti molari dati da Beck e di una MCM-41 calcinata con metà del surfattante.

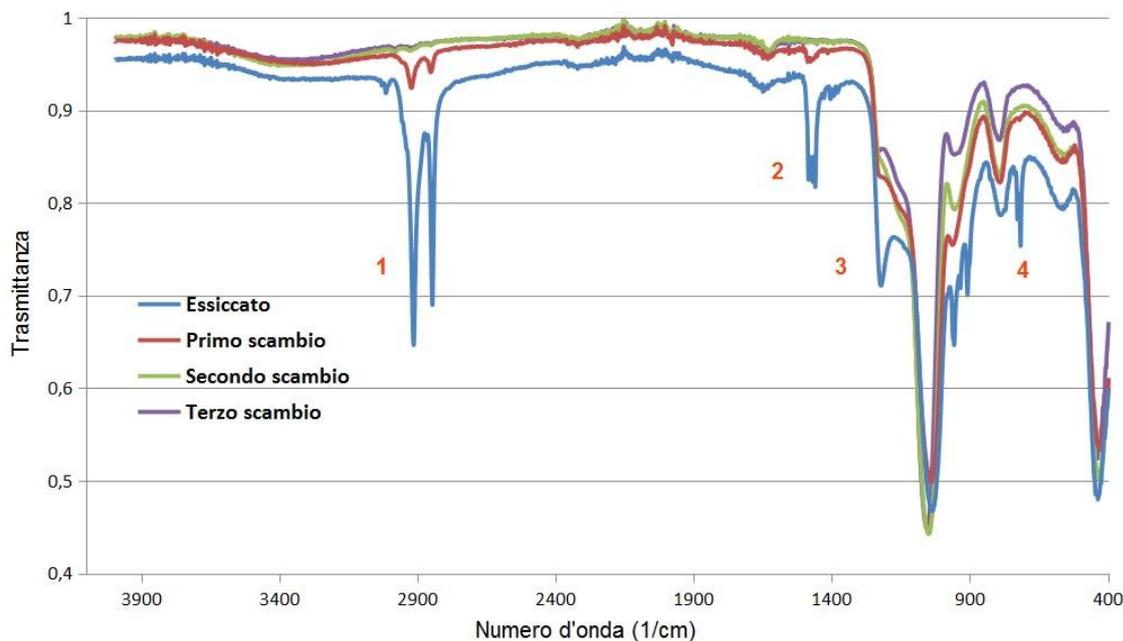


**Grafico 5-9:** Diffrattogrammi di campioni M1 calcinati con differenti quantità di CTAB.

Questi diffrattogrammi evidenziano che non ci sono essenziali differenze nel grado di cristallinità delle due MCM-41. In questi sistemi pertanto la quantità di surfattante indicata da Beck risulta eccessiva e potenzialmente dannosa, poiché il sistema, con un maggior carico organico, durante la calcinazione è costretto a perdere molto più peso a causa del CTAB in eccesso con il rischio di indebolire la struttura ordinata del solido.

Sempre con l'intento di diminuire l'impatto che la rimozione del surfattante ha sulla struttura ordinata di MCM-41 è stata studiata una metodologia alternativa per la rimozione del templante che non prevede un trattamento termico bensì uno scambio ionico in etanolo. Questa procedura viene svolta utilizzando nitrato di ammonio sciolto in etanolo al 96% a 60°C a riflusso; lo ione ammonio ha il ruolo di sostituire all'interno del sistema siliceo trattato mediante microonde lo ione cetiltrimetilammonio, rimuovendo di fatto il templante che viene solubilizzato all'interno dell'etanolo. Questa metodologia è stata utilizzata sia sui campioni filtrati, lavati ed asciugati (essiccati) con la quantità di CTAB prescritta da Beck sia sui campioni la cui sintesi è stata ottimizzata, con minor quantità di surfattante e minor tempo di trattamento idrotermale.

L'avvenuta rimozione del templante è stata monitorata tramite analisi ATR (Grafico 1-10) in modo da definire il numero di trattamenti necessari per estrarre completamente il CTAB.



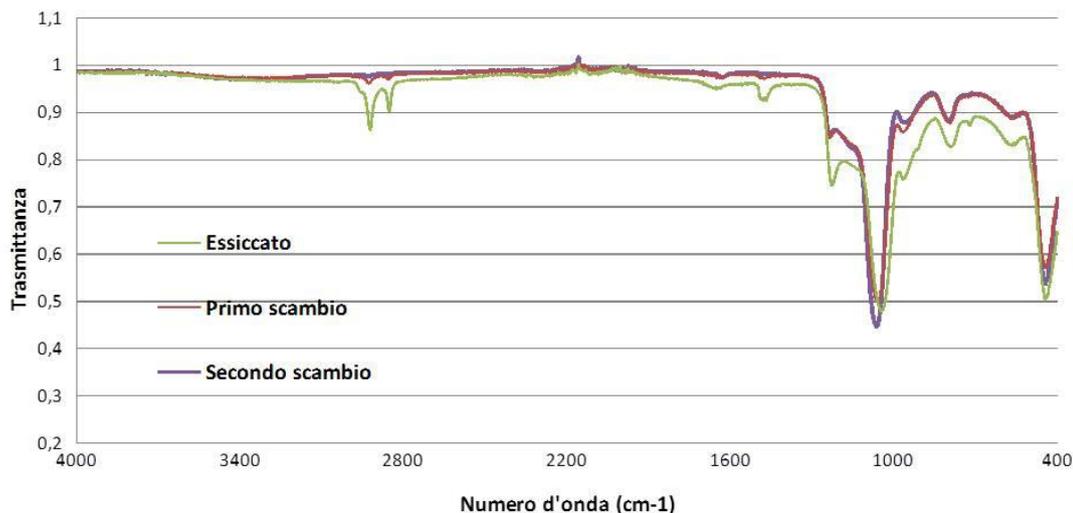
**Grafico 5-10:** Spettri ATR-IR di M2 sintetizzata con sintesi Beck con differente numero di trattamenti di scambio ionico successivi.

La rimozione del templante viene monitorata fra i successivi stadi di scambio ionico attraverso la diminuzione dei picchi 1,2,3 e 4 riportati nel grafico caratteristici del templante, in particolare i picchi hanno le seguenti frequenze:

1. intorno a  $3000\text{ cm}^{-1}$ , è causato dagli stretching C-H dei residui metilici e metilenici della catena alifatica del CTAB;
2. a  $1550\text{ cm}^{-1}$ , dovuto ai bending C-H della catena alifatica;
3. intorno a  $1350\text{ cm}^{-1}$ , dovuto allo stretching C-N;
4. circa a  $750\text{ cm}^{-1}$  C-H rocking.

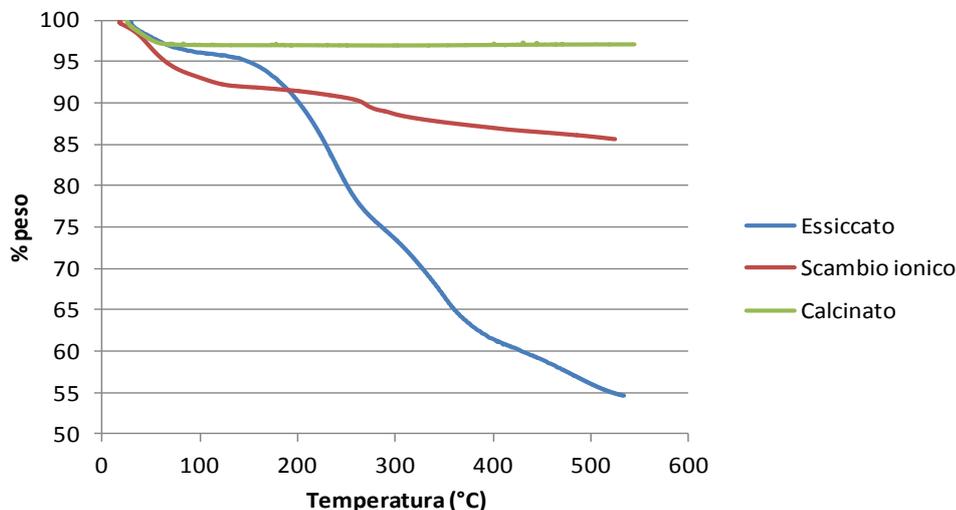
E' possibile notare dall'analisi degli spettri in Grafico 5-10 che la rimozione del templante risulta essere quantitativa dopo tre trattamenti successivi di scambio ionico.

Per quanto riguarda l'MCM-41 sintetizzata con metà del surfattante è possibile notare nel Grafico 5-11 come siano necessari solamente due trattamenti di scambio ionico per rimuovere totalmente il templante.



**Grafico 5-11:** Spettri ATR di M2 sintetizzata con metà quantità di CTAB sottoposta a trattamenti di scambio ionico successivi.

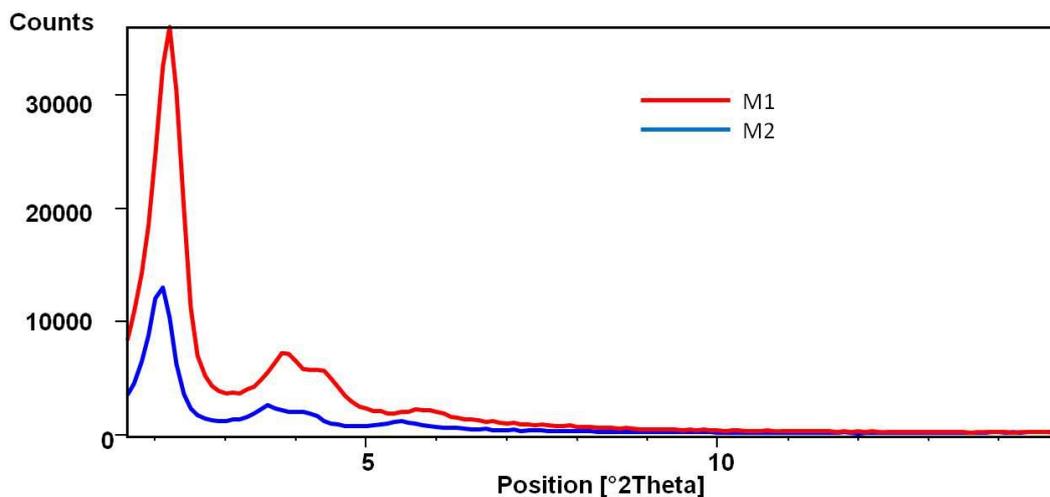
Per confermare l'efficienza dello scambio ionico nella rimozione del templante sono stati posti a confronto (Grafico 5-12) le analisi termogravimetriche dei campioni essiccati, calcinati e trattati tramite scambio ionico.



**Grafico 5-12:** Termogrammi di MCM-41 essiccata, calcinata e dopo lo scambio ionico.

L'analisi termogravimetrica su questi campioni prima e dopo il trattamento di rimozione del templante per scambio ionico (Grafico 5-12) rivela che il campione ha una diminuzione di massa, esclusa la perdita di massa per l'umidità, di poco inferiore rispetto al campione calcinato. Questo risultato dimostra che il trattamento di scambio ionico ha un'efficacia nella rimozione del templante, pressoché paragonabile alla calcinazione.

I campioni M1 ed M2 sono stati analizzati all'XRD a bassi angoli (Grafico 5-13).



**Grafico 5-13:** Diffrattogrammi a bassi angoli di M1 e M2.

Da questa analisi emerge che la rimozione del templante tramite scambio ionico rende possibile ottenere i riflessi caratteristici della fase esagonale di MCM-41. Tuttavia i riflessi risultano meno intensi rispetto al campione calcinato a causa di un minor grado di cristallinità della struttura esagonale. Per la sintesi di tutti sistemi bulk è stata utilizzata la procedura ottimizzata in queste ultime prove: 3 ore di trattamento idrotermale, due trattamenti successivi di scambio ionico (dove previsto) e metà quantità di CTAB previsto da Beck.

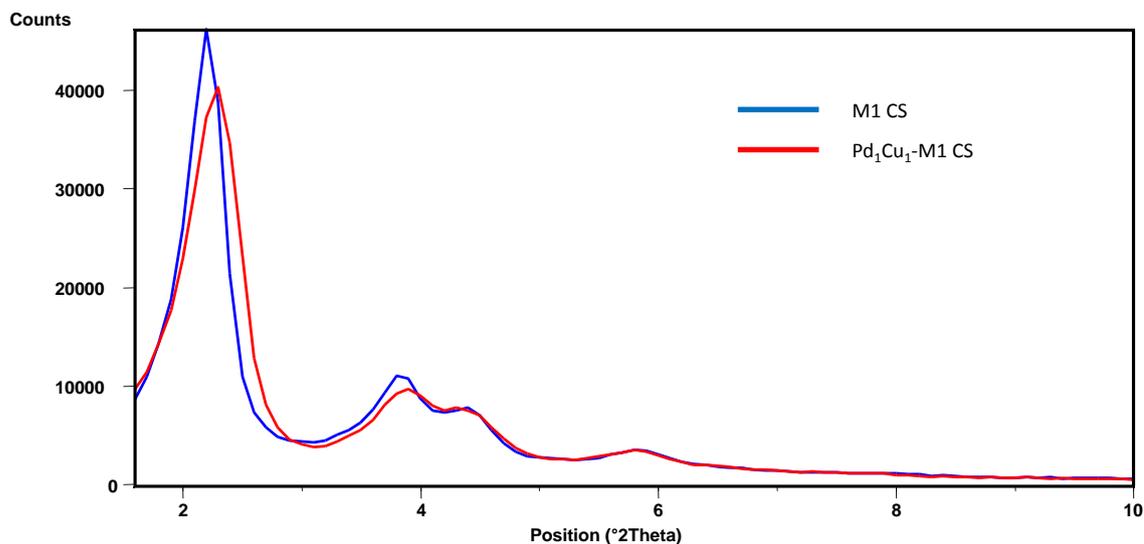
### **5.5 Preparazione dei catalizzatori Pd/Cu MCM-41 – Metodologia bulk**

Nei catalizzatori supportati su MCM-41 la fase attiva è stata inserita precedentemente alla fase di policondensazione del precursore di silice. Il sistema, in questo frangente, si presenta allo stato liquido, pertanto è possibile disperdere omogeneamente i precursori metallici all'interno della miscela di sintesi.

Con questa metodologia sono state sintetizzati e differenti catalizzatori supportati su MCM-41 che si differenziano:

- Per tipologia dei precursori metallici utilizzati (cloruri o nanoparticelle preformate);
- Per la metodologia di sintesi e di rimozione del templante (calcinazione e riflusso con scambio ionico).

In primo luogo sono stati studiati catalizzatori preparati utilizzando quali precursori, sali dei metalli Pd e Cu. Nel Grafico 5-14 sono confrontati i diffrattogrammi a basso angolo relativi al supporto MCM-41 tal quale calcinato a 540°C e al catalizzatore Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 preparato nello stesso modo ma inserendo nella sintesi i precursori clorurati di Pd e Cu.



**Grafico 5-14:** Diffrattogrammi a bassi angoli di M1 e di Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1.

Dal Grafico 5-14 è possibile osservare che la struttura caratteristica dell'MCM-41 risulta pressoché invariata con l'introduzione della fase metallica. Questo si verifica in tutti i catalizzatori supportati su MCM-41 sintetizzati con il metodo *bulk*.

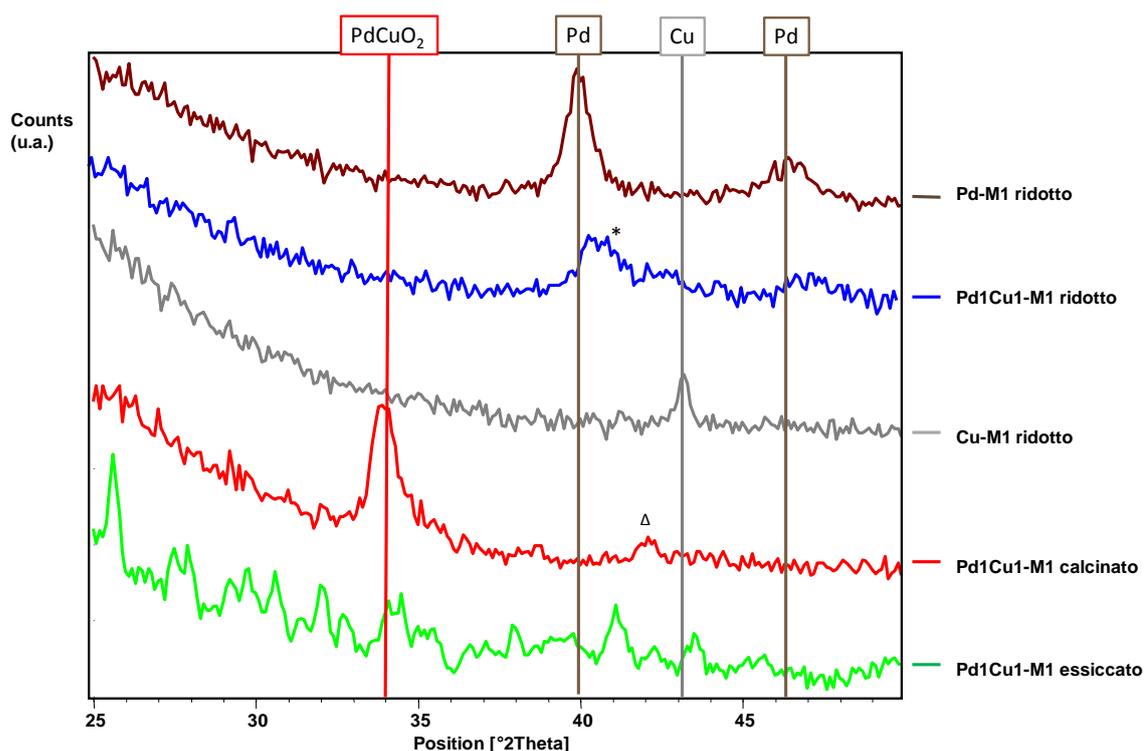
Campione	Area superficiale (m <sup>2</sup> /g)	Area superficiale dei mesopori (m <sup>2</sup> /g)	Diametro medio dei pori (Å)	Diametro medio dei mesopori primari (DFT) (Å)
M1	1109	639	46	42
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> -M1	1097	656	49	40

**Tabella 5-10:** Analisi porosimetriche del supporto calcinato (M1) e del catalizzatore Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 calcinata.

L'analisi porosimetrica conferma i risultati dell'XRD dei due campioni, indicando che la metodologia di inserimento bulk non modifica le proprietà superficiali e morfologiche dell'MCM-41.

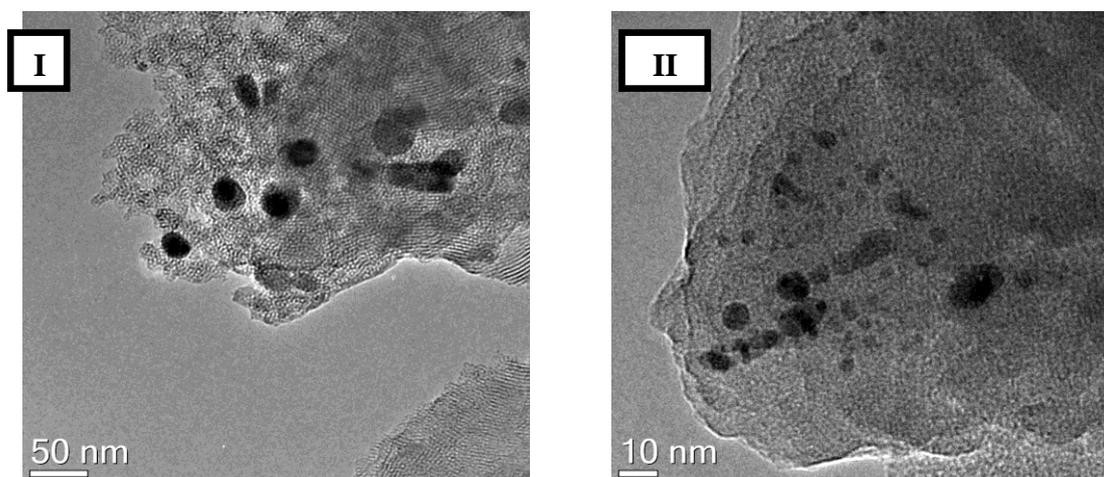
L'analisi XRD effettuata ad angoli rappresentativi della zona dei metalli permette di identificare la presenza e la distribuzione di agglomerati metallici cristallini permettendo la valutazione dell'omogeneità della fase attiva. Questa caratterizzazione permette inoltre di identificare dopo riduzione la speciazione delle fasi depositate discriminando quindi fra ossidi metallici e metalli ridotti. Laddove i picchi risultano definiti è possibile inoltre utilizzare l'equazione di Scherrer per definire la dimensione dei cristalliti. Sono stati inizialmente presi in considerazione solo quei catalizzatori che sono stati ottenuti da precursori clorurati e il cui template è stato eliminato per calcinazione o per scambio ionico.

La preparazione mediante calcinazione, investigata inizialmente, presenta una differente fase metallica ad ogni diverso stadio della sintesi, monitorata tramite analisi XRD, Grafico 5-15. Inizialmente il campione essiccato possiede un'elevata quantità di organico che impedisce la chiara attribuzione di riflessi per i metalli, tuttavia è ipotizzabile una loro dispersione omogenea nel catalizzatore in forma non segregata. La rimozione del template conseguente alla calcinazione a 540°C porta alla formazione di specie cristalline segregate visibili tramite XRD con riflessi che risultano seguire il pattern della fase mista ossidata (Ref. code PdCuO<sub>2</sub> 00-044-0185) e del palladio ossidato (Ref. code PdO 00-002-1432). La successiva riduzione a 320°C ridisperde parzialmente le particelle sotto forma di cristalliti di fase mista Pd/Cu ridotta (Ref. Code 00-048-1551) che mostra i riflessi ad angoli leggermente diversi dai pattern di Pd e Cu ridotti<sup>[13]</sup>, indicando l'inserimento di un metallo all'interno del reticolo cristallino dell'altro e la conseguente variazione nella distanza dei piani reticolari.



**Grafico 5-15:** Analisi XRD sul catalizzatore Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 in tutte le fasi di preparazione: essiccato, calcinato e ridotto. Sono inoltre riportati i catalizzatori bulk monometallici ridotti Pd-M1 e Cu-M1. Δ Fase PdO (Reference Code 00-002-1432). \* Fase PdCu (00-048-1551).

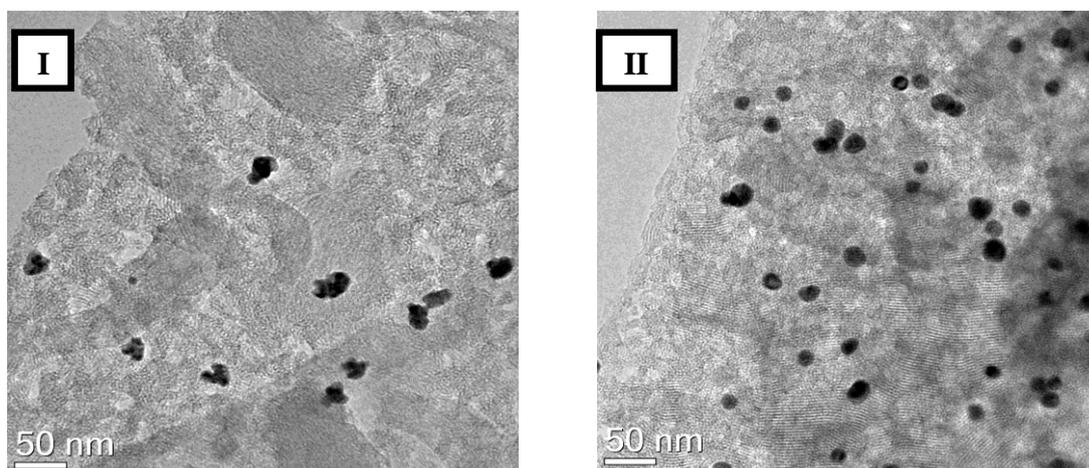
Applicando l'equazione di Scherrer ai riflessi descritti si evidenziano particelle di 10 nm per il campione calcinato e di 6 nm per il campione ridotto, facendo ipotizzare un ridistribuzione delle particelle avvenuta tramite riduzione. Al fine di investigare completamente l'effetto della riduzione sul sistema e le effettive dimensioni dei metalli sono stati eseguiti le analisi TEM sui campioni in esame (Figura 5-8).



**Figura 5-8:** Immagini acquisite al TEM di Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 calcinato (I) e ridotto (II).

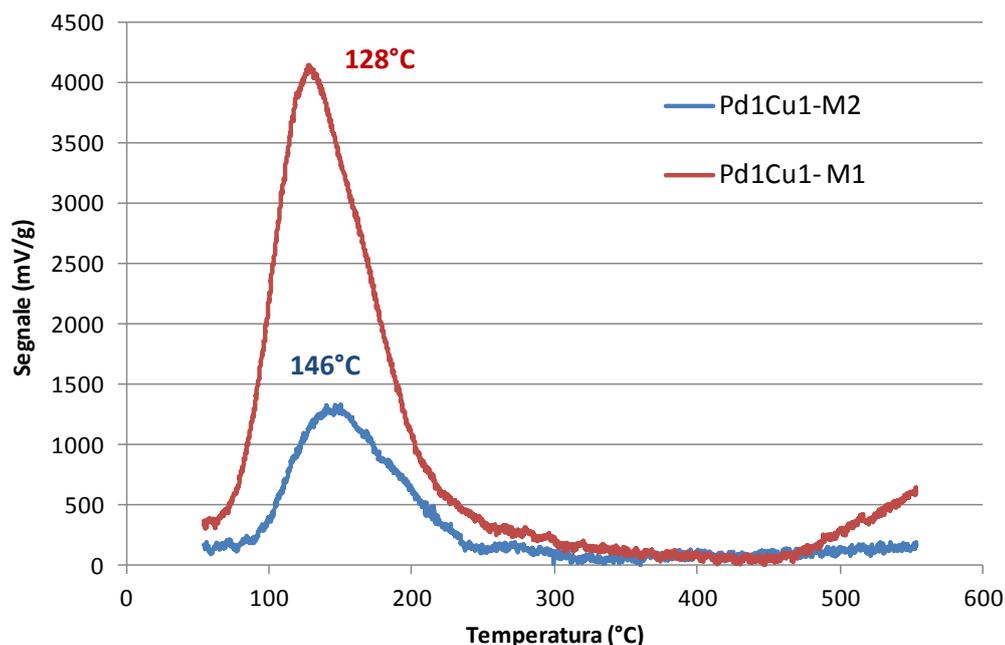
Le particelle calcinate mostrano una dimensione media (27 nm) molto maggiore del campione ridotto (7 nm), evidenziando su questi sistemi lo sviluppo di fenomeni di *sintering* termico che determinano un notevole aumento delle dimensioni delle particelle. La riduzione a 320°C mostra un duplice effetto, essa infatti è capace di ridurre la fase attiva cristallina mantenendo la lega metallica e di ridistribuire i metalli sulla superficie diminuendo contemporaneamente la dimensione delle particelle.

Lo scambio ionico è un differente trattamento di rimozione del templante che prevede diversi lavaggi operati sul catalizzatore essiccato a 60°C mediante l'utilizzo di ammonio nitrato disciolto in etanolo al 96%. Questo processo riesce effettivamente a rimuovere il templante come già verificato sul supporto senza metalli, presentandosi quindi come valida alternativa alla calcinazione, inoltre opera ad una temperatura ridotta rispetto alla calcinazione determinando fenomeni di *sintering* termico di minor intensità. L'analisi TEM riportata in Figura 5-9 conferma questa ipotesi mostrando una fase metallica di dimensioni ridotte (17 nm) rispetto a quella derivante dalla calcinazione (27 nm), tuttavia il trattamento di riduzione a 320°C senza la calcinazione a 540°C non porta ad una ridistribuzione delle particelle Pd/Cu come avviene sul campione calcinato. Dall'analisi TEM risultano infatti particelle di dimensioni pressoché invariate (16 nm) rispetto a quelle ottenute successivamente allo scambio ionico.



**Figura 5-9:** Immagini acquisite al TEM di Pd1Cu1-M2 con scambio ionico (I) e ridotto (II).

Al fine di ottenere qualche informazione in più sulla composizione della fase attiva e la sua disponibilità verso l'idrogeno sono state effettuate, sui campioni Pd1Cu1-M1 e Pd1Cu1-M2, dopo la rimozione del templante, le analisi TPR mostrate in Grafico 5-16



**Grafico 5-16:** Analisi di riduzione in programmata di temperatura dei campioni Pd1Cu1-M1 e Pd1Cu1-M2.

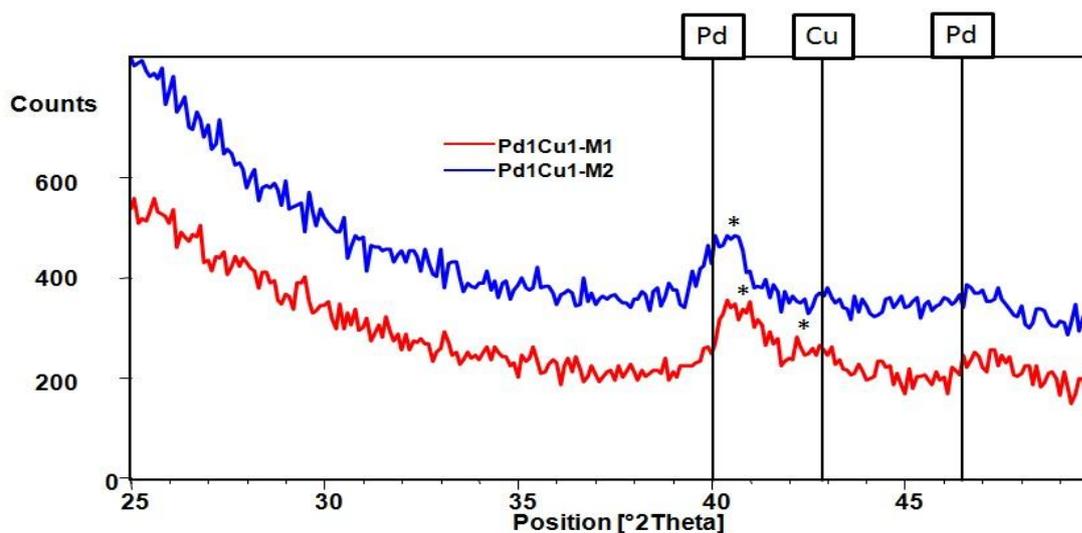
In questa analisi l'interazione fra i metalli influisce direttamente sul modo in cui questi reagiscono con l'idrogeno spostando i picchi della temperatura di riduzione della fase mista rispetto ai metalli singoli (per il Cu<sup>[14]</sup> 300°C).

In questo tipo di analisi il Pd, molto affine per l'H<sub>2</sub> si riduce ancor prima che avvenga la registrazione dello spettro, il segnale quindi mostrato nel Grafico 5-16 è relativo solamente alla riduzione del rame, che abbassa la propria temperatura di riduzione in relazione alla quantità della fase mista presente nel campione.

In questa specifica analisi i due campioni, mostrano una temperatura di riduzione molto simile e spostata a temperature inferiori rispetto alla normale temperatura di riduzione del solo rame, indice della presenza in entrambi i solidi di una fase metallica mista con una composizione simile.

Questa analisi mostra che la fase attiva prima della riduzione nei due sistemi è sostanzialmente dello stesso tipo, anche se le specie ossidate che si riducono con il trattamento in H<sub>2</sub> sono molto meno abbondanti nel campione M2.

In Grafico 5-17 sono riportati i diffrattogrammi scansionati ad angoli 2θ rappresentativi della zona dei metalli, relativi ai campioni ridotti ottenuti da precursori clorurati utilizzando le differenti metodologie di rimozione del template (per calcinazione M1 e per scambio ionico M2).



**Grafico 5-17:** Diffratogrammi nella zona dei metalli dei campioni ridotti Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 e di Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2. \* Fase Pd/Cu (Reference Code 00-048-1551)

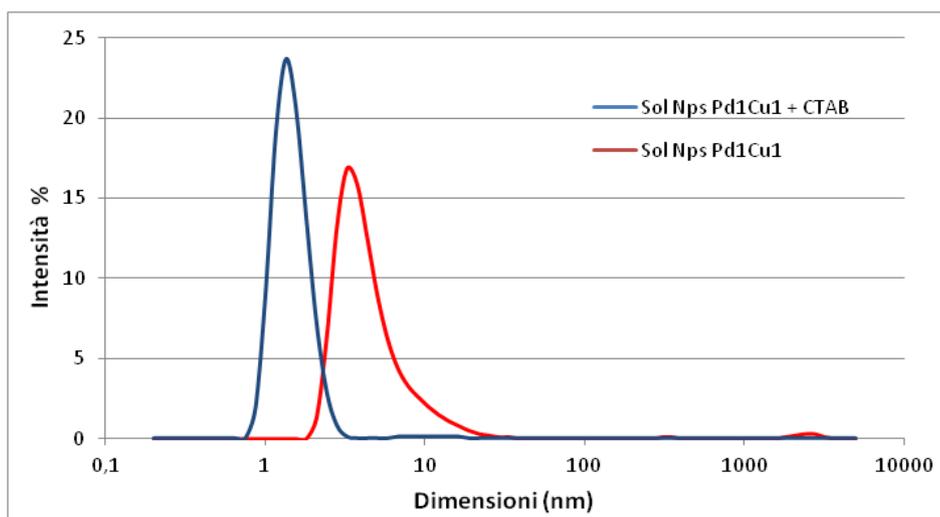
In Grafico 5-17 si può notare che i processi di riduzione operati su entrambi i sistemi (M1 ed M2) portano a fasi metalliche ridotte, caratterizzate dalla presenza di zone cristalline miste Pd/Cu (00-048-1551) per entrambi i campioni. I riflessi attribuibili alla fase metallica del campione ridotto derivante dallo scambio ionico risultano però meno definiti e si posizionano ad angoli  $2\theta$  più vicini alle fasi monometalliche. La calcinazione a 540°C sembra quindi favorire l'intimo contatto fra i due metalli e/o la loro ridispersione sul supporto con formazione di specie attive di dimensioni, dopo riduzione, minori.

E' possibile inoltre notare che nonostante le temperature basse utilizzate nel campione M2, anche in questo caso si evidenzia la formazione di specie metalliche di dimensione piuttosto elevata dopo il trattamento; questa osservazione, unita al fatto che la riduzione non comporta in questo caso una variazione nelle dimensioni delle particelle (Figura 5-9), sembra indicare che le particelle metalliche inserite nel supporto a base di SiO<sub>2</sub> abbiano già dimensione significativa dopo i trattamenti di sintesi.

Nonostante questo, fra i due processi di rimozione del template, lo scambio ionico, pur evidenziando dimensioni delle particelle già piuttosto significative non sembra portare ad una aggregazione così rilevante della fase metallica, mantenendo le particelle di dimensioni contenute. Tuttavia, queste si presentano ancora con dimensioni relativamente elevate (7-20 nm) indicando un'aggregazione della fase metallica precedente ai trattamenti di rimozione del template, ovvero durante la sintesi bulk con i precursori cloruri.

Per ovviare all'aggregazione della fase attiva nel corso della calcinazione e per ottenere una fase mista Pd/Cu con un intimo contatto fra i metalli si è pensato di utilizzare come precursore della fase attiva delle nanoparticelle di PdCu preformate con composizione e dimensioni controllate. Queste, infatti presentano, prima di essere inserite nell'MCM-41, una fase metallica mista PdCu e piccole dimensioni.

Il raggio idrodinamico dei nanosols di Pd/Cu preformati è stato caratterizzato tramite DLS (Grafico 5-18) sia prima che dopo l'aggiunta del CTAB.



**Grafico 5-18:** Analisi DLS della sospensione di nanoparticelle prima e dopo l'aggiunta di CTAB.

Dal confronto dei due sistemi, è possibile notare che l'aggiunta del tensioattivo all'interno del sol diminuisce le dimensioni delle nanoparticelle, nello specifico il templante sembra sostituirsi al PVP come stabilizzante sulla superficie delle nanoparticelle aumentandone la stabilità e diminuendone il raggio idrodinamico.

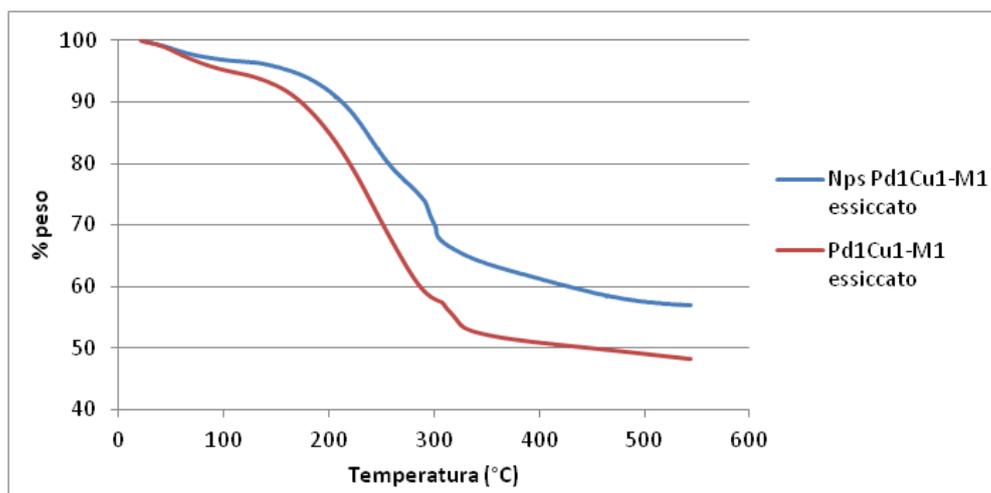
Le procedure successive alla sintesi ed al trattamento idrotermale (3 ore) di questo campione sono state del tutto analoghe a quelle effettuate sui campioni con fasi metalliche derivanti dai cloruri, effettuando sia la rimozione del templante per scambio ionico che tramite calcinazione a 540°C.

L'utilizzo di nanoparticelle preformate comporta la presenza nel sistema del PVP necessario per la stabilizzazione delle stesse. Questo polimero, come riportato in letteratura<sup>[15]</sup> va incontro a decomposizione termica in atmosfera ossidante intorno a 300°C.

Il catalizzatore Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 è stato formato tramite l'utilizzo di nanoparticelle preformate introdotte tramite la metodologia bulk all'interno dell'MCM-41. Al fine di

rimuovere il surfattante utilizzato è stato scelto il processo di calcinazione a 540°C che in questo caso deve rimuovere oltre al CTAB anche il PVP derivante dalla sintesi delle nanoparticelle.

Il Grafico 5-19 mostra il differente comportamento dei catalizzatori a base di cloruri o di nanoparticelle ai trattamenti in aria ad alte temperature. Entrambi i campioni, come già precisato, vanno incontro a decomposizione termica dei precursori organici.

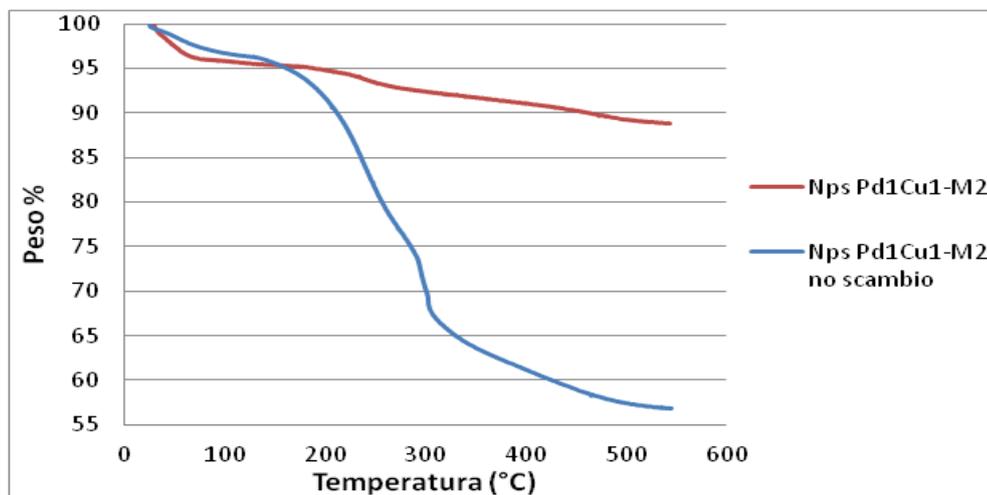


**Grafico 5-19:** Analisi termogravimetrica dei campioni ottenuti a partire da nanoparticelle e da cloruri

Da questa analisi si evidenzia che il campione contenente come precursore le nanoparticelle presenta una perdita di peso inferiore al campione proveniente da cloruri, nonostante il primo abbia da decomporre, oltre alla medesima quantità di CTAB, anche il PVP. Questa evidenza può essere determinata dalla presenza di cloruri all'interno del campione Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1, i quali vengono eliminati all'interno dell'intervallo di temperatura dell'analisi termogravimetrica fra 410-550°C<sup>[16]</sup>.

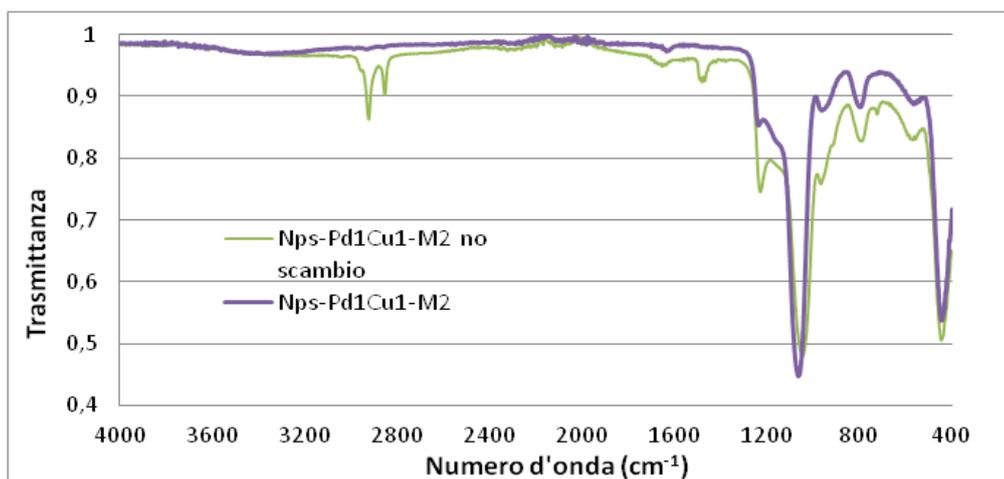
Per evitare fenomeni di sintering della fase metallica incorporata all'interno del supporto e per studiare l'effetto di una differente tipologia di rimozione del templante è stata svolta anche sui campioni con precursori nanoparticellari il trattamento di rimozione del surfattante tramite scambio ionico.

In Grafico 5-20 è stata riportata l'analisi termogravimetrica del campione Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 prima e dopo lo scambio ionico.



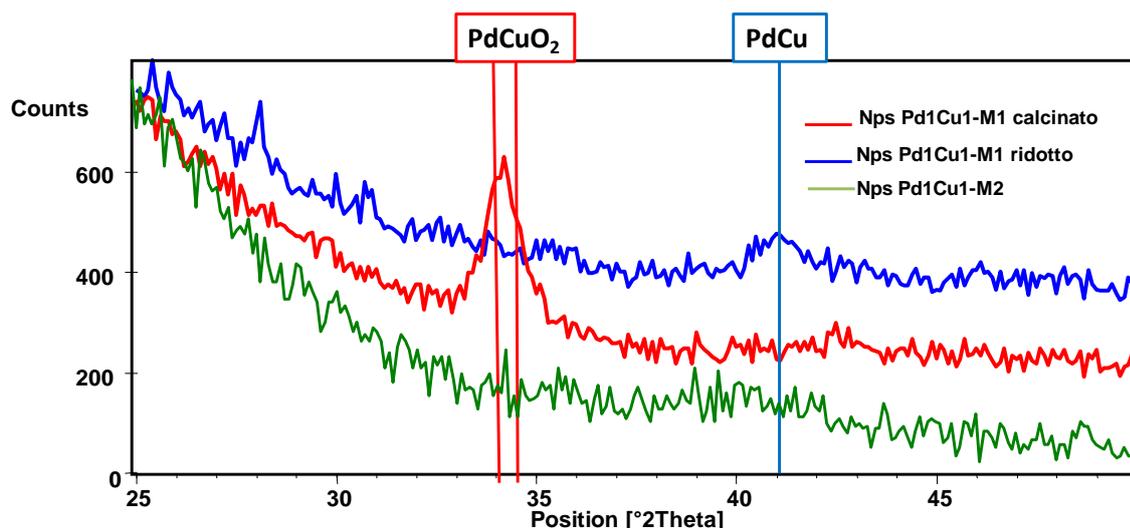
**Grafico 5-20:** Analisi TGA di Nps-Pd1Cu1-M2 prima e dopo il trattamento di scambio ionico.

Il grafico evidenzia una differenza notevole nella perdita di peso tra i due campioni con un residuo  $\Delta$  peso sul campione trattato per scambio solo a bassa temperatura, associato principalmente all'umidità contenuta nella porosità del campione, indicando l'avvenuta rimozione del templante e del PVP. Questa rimozione è confermata anche dall'analisi IR (Grafico 5-21) che mostra, per questi campioni, l'assenza dei picchi relativi a composti organici alifatici ( $2900\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$  dei CH).



**Grafico 5-21:** Analisi ATR-IR del campione Nps Pd1Cu1-M2 prima e dopo il trattamento di scambio ionico.

Anche i sistemi con nanoparticelle a fase metallica preformata sono stati caratterizzati tramite analisi XRD, mostrata nel Grafico 5-22 dove vengono riportati i diffrattogrammi del campione Nps Pd1Cu1-M2 e Nps Pd1Cu1-M1 dopo calcinazione a  $540^\circ\text{C}$  e dopo riduzione a  $320^\circ\text{C}$ .



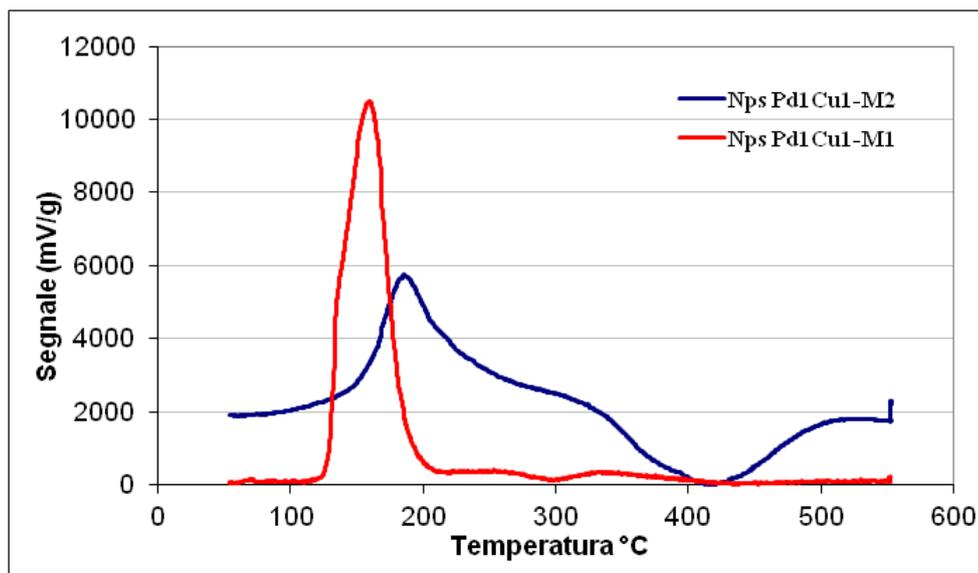
**Grafico 5-22:** Analisi XRD del campione Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 calcinato e ridotto e del campione Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2.

Il campione Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 calcinato mostra la presenza delle particelle metalliche sotto forma di ossidi misti di Pd e Cu (00-044-0185), queste derivano dall'ossidazione delle nanoparticelle che a 540°C perdono i propri agenti stabilizzanti e subiscono la reazione di ossidazione da parte dell'ossigeno.

I catalizzatori, prima di essere impiegati nella reazione di idrodeclorurazione vengono attivati in flusso di H<sub>2</sub>. Per verificare le caratteristiche del catalizzatore che effettivamente è presente durante il test catalitico, il campione Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 è stato ridotto in flusso di idrogeno in condizioni analoghe a quelle della prova catalitica. Come è possibile vedere in Grafico 5-22, dopo questo trattamento, le caratteristiche della specie attiva cambiano drasticamente con la formazione di una fase mista in lega Pd/Cu molto più dispersa e composta dai metalli ridotti.

Il catalizzatore Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2, in cui il template è stato eliminato mediante scambio ionico, non subendo né il processo di calcinazione, né quello di riduzione, nel Grafico 5-22, non presenta picchi significativi in questo intervallo di °2θ. Questa analisi suggerisce che la preparazione dei catalizzatori da nanoparticelle preformate di PdCu permette di controllare la dimensione della specie attiva nel corso della sintesi e che i differenti trattamenti di rimozione del template portano a due ben distinte distribuzioni delle nanoparticelle all'interno del supporto.

Per comprendere meglio lo stato di ossidazione e la presenza della fase mista PdCu su questi campioni sono state effettuate le analisi di riduzione in programma di temperatura (Grafico 5-23).



**Grafico 5-23:** Analisi TPR dei campioni Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 e Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2.

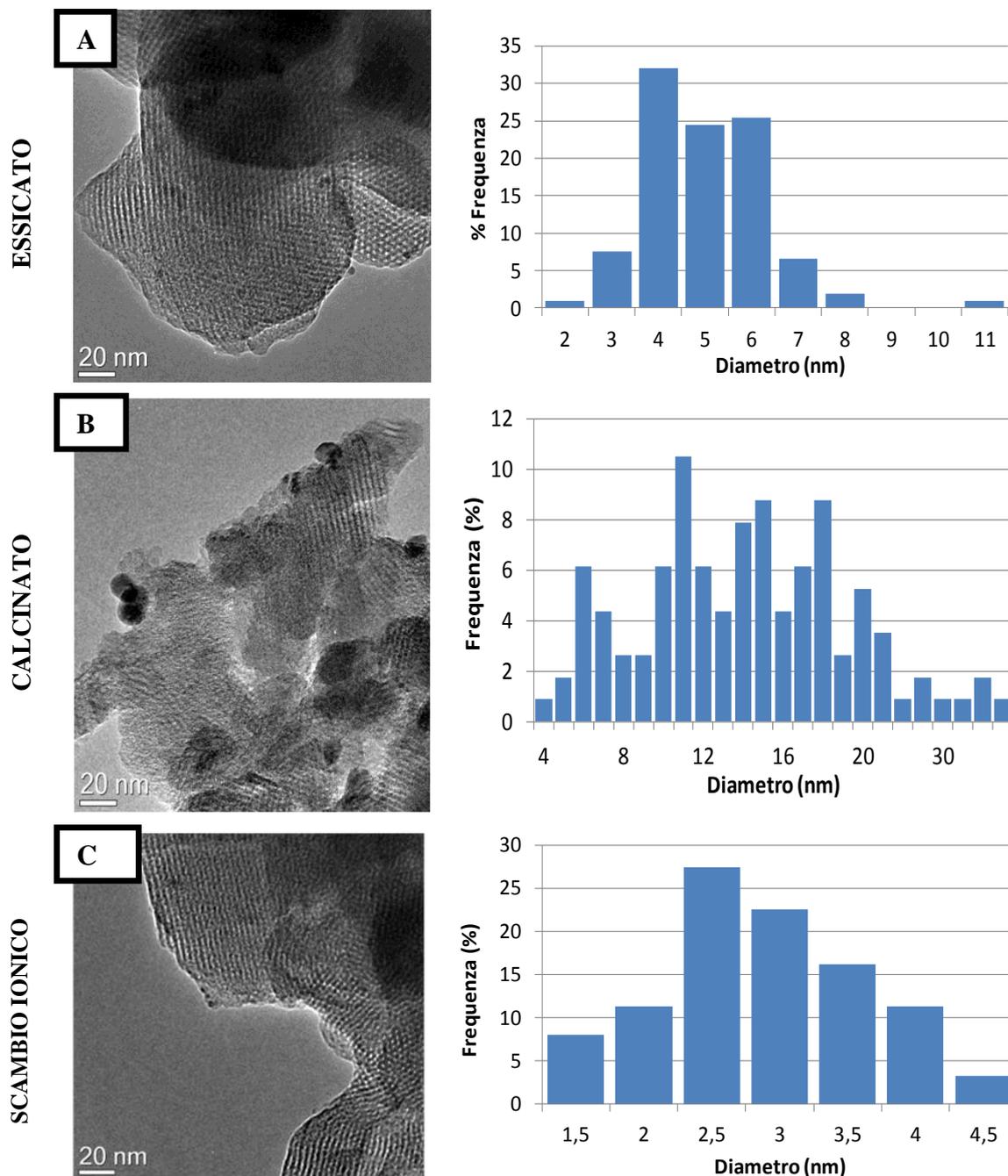
Dall'esame dell'analisi TPR emerge che il campione sottoposto a calcinazione presenta un picco di consumo di H<sub>2</sub> intorno a 170°C, indicando che le nanoparticelle in questo campione sono presenti in forma parzialmente ossidata. Nel campione sottoposto a scambio ionico si evidenzia un incremento del segnale intorno a 200°C questo picco è meno intenso rispetto al campione M1 e di più difficile attribuzione. Tenendo conto che questo campione è stato solo essiccato si può ipotizzare che questo segnale sia dovuto a residui organici presenti nel campione.

Da notare, inoltre, che a temperature più elevate il campione M2 mostra, rispetto alla linea di base un picco negativo, si suppone che anche questo sia dovuto alla presenza residua di templante che in idrogeno a 400°C decompone.

L'analisi TPR definisce con certezza che i campioni derivanti dalle differenti metodologie di rimozione del templante risultano possedere differenti comportamenti per il consumo di idrogeno, tuttavia questa analisi non conduce, in particolar modo sul campione trattato tramite lo scambio ionico, ad una definizione delle specie attive presenti nel catalizzatore, poiché non è possibile attribuire i segnali ottenuti alla fase attiva o ai residui organici (CTAB e PVP) presenti sul campione.

Al fine di poter definire le dimensioni delle nanoparticelle sui campioni Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 calcinato e Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 sono state effettuate le analisi TEM riportate in Figura 5-10. Con queste analisi è possibile identificare quale processo successivo alla sintesi permetta di ottenere particelle metalliche di dimensioni inferiori. Le immagini mostrano ben distintamente per entrambi i campioni la fase esagonale caratteristica del supporto,

confermandone la formazione con le differenti metodologie di rimozione del template. E' riportata inoltre l'analisi TEM del campione essiccato da cui entrambi i campioni sono stati originati.

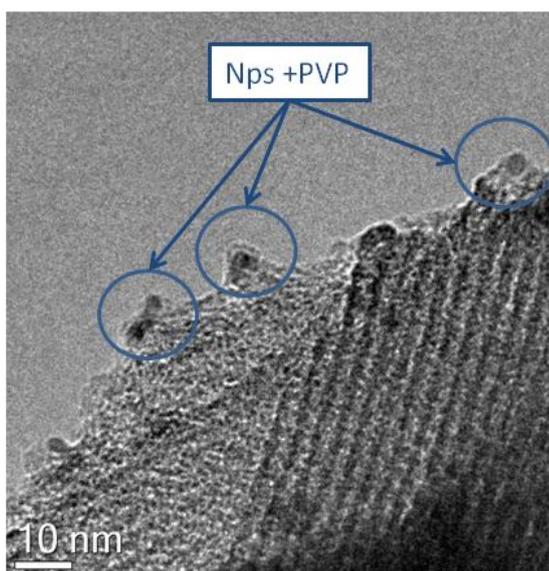


**Figura 5-10:** Analisi TEM con a lato le distribuzioni delle dimensioni rilevate di : **A)** Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 essiccato, **B)** Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 calcinato **C)** Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2.

Dal confronto delle dimensioni rilevate tramite questa analisi emerge che il trattamento di rimozione del template tramite scambio ionico permette, al contrario della

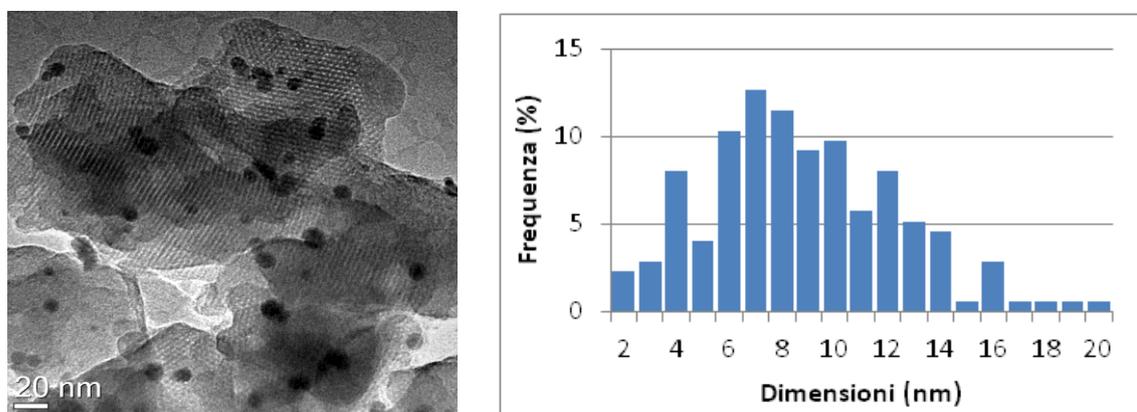
calcinazione, di mantenere le nanoparticelle metalliche delle dimensioni analoghe a quelle rilevate nel sol e nell'essiccato (2,5-4 nm).

Osservando la Figura 5-10 è possibile notare che le particelle metalliche a seguito della calcinazione sono maggiormente identificabili all'interno del supporto. Nel campione trattato tramite lo scambio ionico le particelle sono meno visibili forse a causa di una migrazione superficiale inferiore del metallo, impedita dalla presenza del PVP, visibile nell'ingrandimento della Figura 5-10 C) riportato in Figura 5-11.



**Figura 5-11** Analisi TEM di Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 ad alto ingrandimento.

Allo scopo di ottenere una fase metallica ridotta è risultato necessario per il campione calcinato eseguire una riduzione a 320°C (la fase metallica come mostrano in Grafico 5-23 si presenta ossidata). Il campione risultante è stato analizzato tramite analisi XRD, già mostrata in Grafico 5-22, e tramite analisi TEM (Figura 5-12).

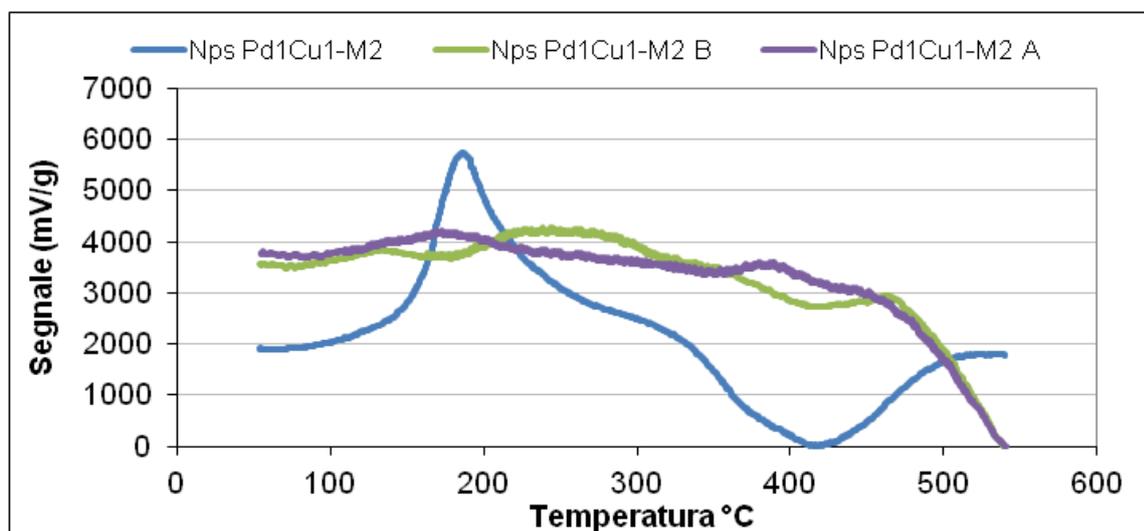


**Figura 5-12:** Analisi TEM di Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 ridotto a 320°C dopo calcinazione a 540°C

Dal confronto con Figura 5-10 **B**) è possibile notare che il trattamento di riduzione della fase metallica comporta una redistribuzione della fase attiva con un generale diminuzione delle dimensioni, non ancora paragonabile però con le dimensioni raggiunte tramite lo scambio ionico.

Al fine di completare l'eliminazione dell'organico residuo e di verificarne l'effetto sul catalizzatore ottenuto nelle condizioni utilizzate durante le prove catalitiche i campioni Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 a seguito del trattamento di scambio ionico sono stati ridotti in idrogeno a 250°C (Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2-A) oppure calcinati in aria a 250°C (Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2-B).

L'analisi TPR dei campioni è riportata in Grafico 5-24.



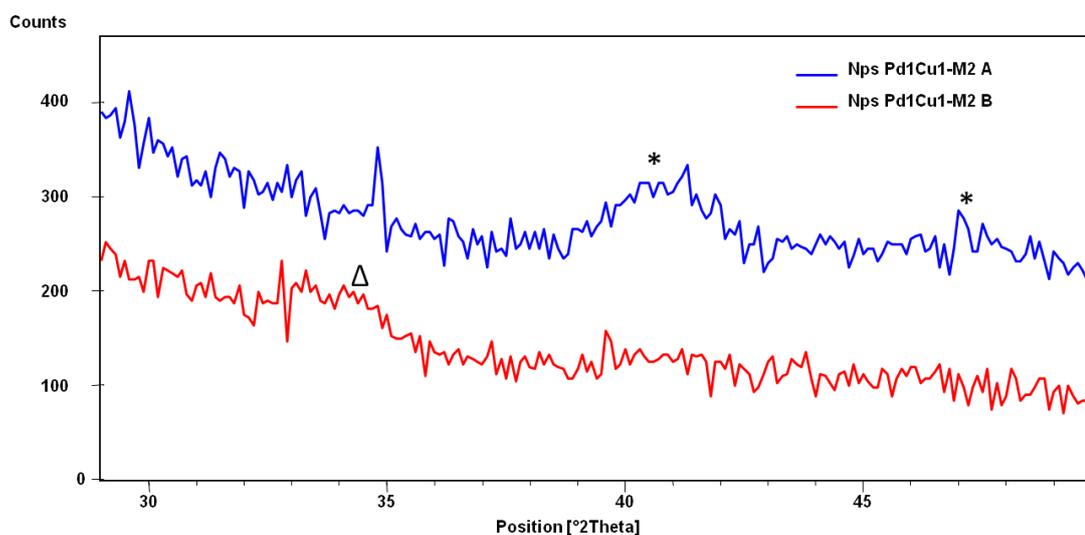
**Grafico 5-24:** Analisi TPR dei campioni dopo scambio ionico: tal quale, trattato in aria a 250°C (B) e trattati in idrogeno a 250°C (A).

Dal Grafico 5-24 è possibile notare che i termogrammi ottenuti dai campioni A e B che hanno subito un ulteriore trattamento termico non presentano picchi ben definiti fino a circa 400°C, dove si verifica per tutti i campioni un brusco calo del segnale dovuto ad un aumento repentino della conducibilità del gas nella cella di analisi del rilevatore TCD. Questo fenomeno può derivare dalla decomposizione in idrogeno ad alta temperatura dei composti organici residui derivanti dalla sintesi del sol di nanoparticelle o dal templante. In particolare il campione tal quale mostra come già evidenziato in Grafico 5-23 una variazione positiva del segnale causata dalla diminuzione della conducibilità del gas rilevato al TCD, su questo segnale è possibile formulare diverse ipotesi, esso può essere ricondotto:

1. ad un consumo di idrogeno contenuto nel carrier d'argon da parte delle fasi metalliche presenti;
2. allo sviluppo di gas derivanti dalla decomposizione delle molecole residue dalla sintesi.

La seconda supposizione è supportata dall'assenza di consumo di idrogeno nel campione trattato in aria a 250°C, se il picco nel campione tal quale fosse dovuto alla riduzione dei metalli, il termogramma del campione dopo il trattamento in aria a 250°C dovrebbe mostrare anch'esso il medesimo consumo di idrogeno. Tuttavia non è possibile escludere del tutto la prima ipotesi, in quanto il trattamento di calcinazione a 250°C potrebbe modificare la fase metallica del campione tal quale in modo che non risulti capace di interagire con l'idrogeno.

Da questa analisi si evince inoltre che le fasi metalliche presenti all'interno dei sistemi A e B non consumano in maniera netta idrogeno nella zona di riduzione di Pd e Cu ( $T < 300^\circ\text{C}$ ) facendo così supporre la presenza in questi campioni di una fase metallica ridotta. Per poter definire in maniera univoca la natura delle specie metalliche all'interno dei sistemi catalitici preparati è stata effettuata l'analisi XRD (Grafico 5-25).

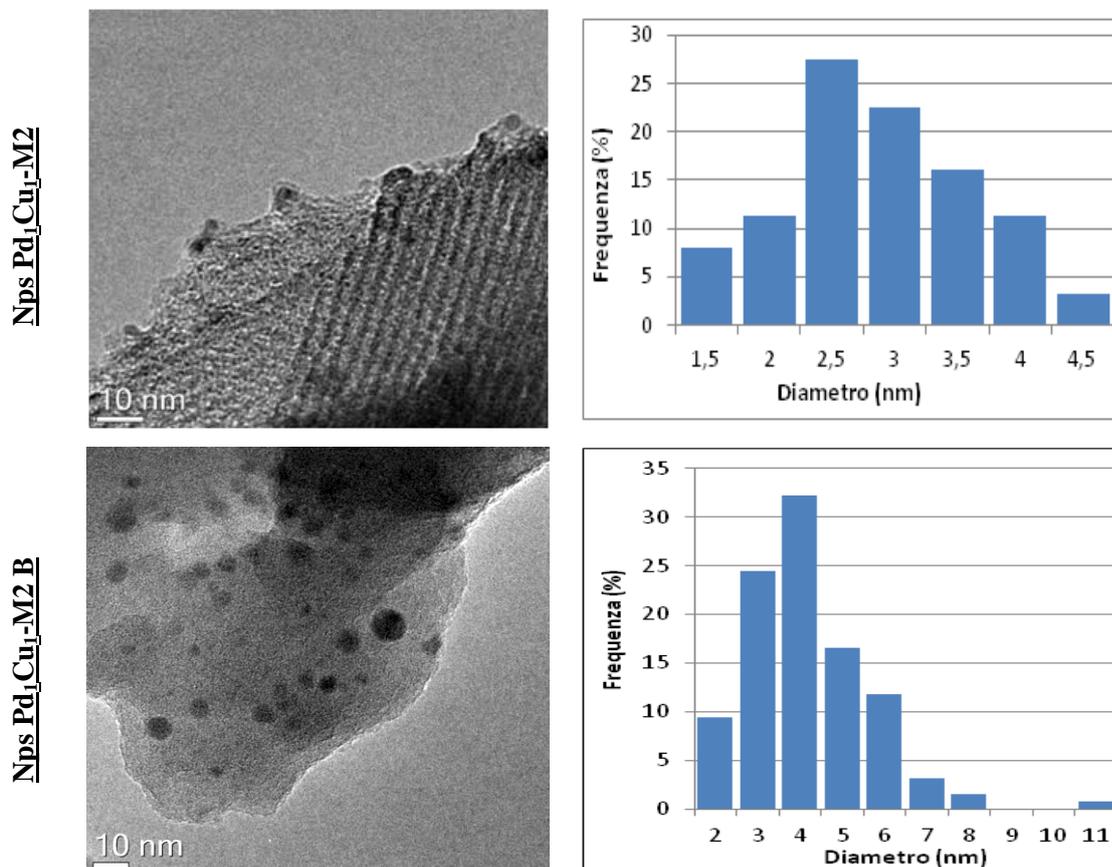


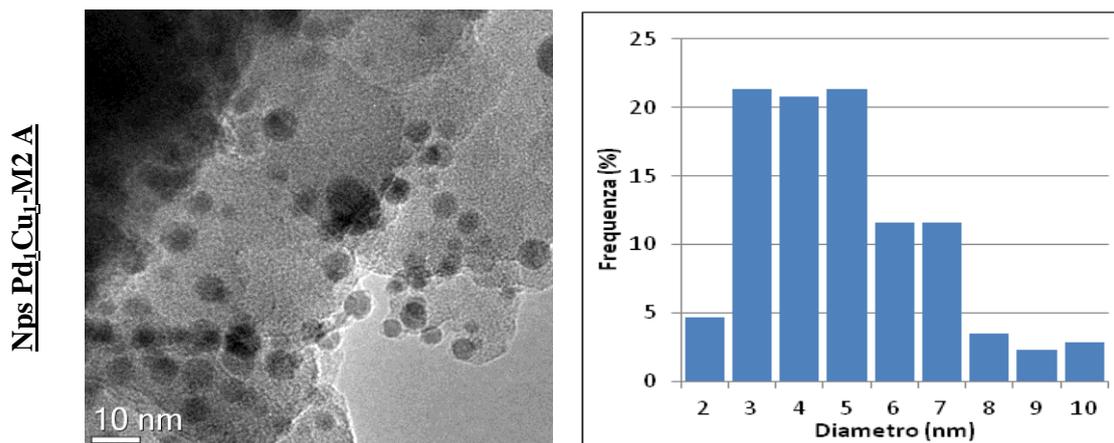
**Grafico 5-25:** Diffrattogrammi dei campioni Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 A e: Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 B.\* Fase mista PdCu, Δ fase ossidata (CuPdO<sub>2</sub>).

Le analisi XRD riportate nel Grafico 5-25 sui campioni A e B mostrano, diversamente al campione trattato solo per scambio ionico, dei riflessi distinguibili dal segnale di fondo indicando quindi la presenza di una fase metallica segregata e/o di dimensioni abbastanza grandi per poter essere rilevata. In particolare, Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 A mostra la fase

attiva ridotta e sotto forma di lega CuPd, mentre dopo il trattamento termico il campione calcinato esibisce i metalli sotto forma di fase mista ossidata CuPdO<sub>2</sub>.

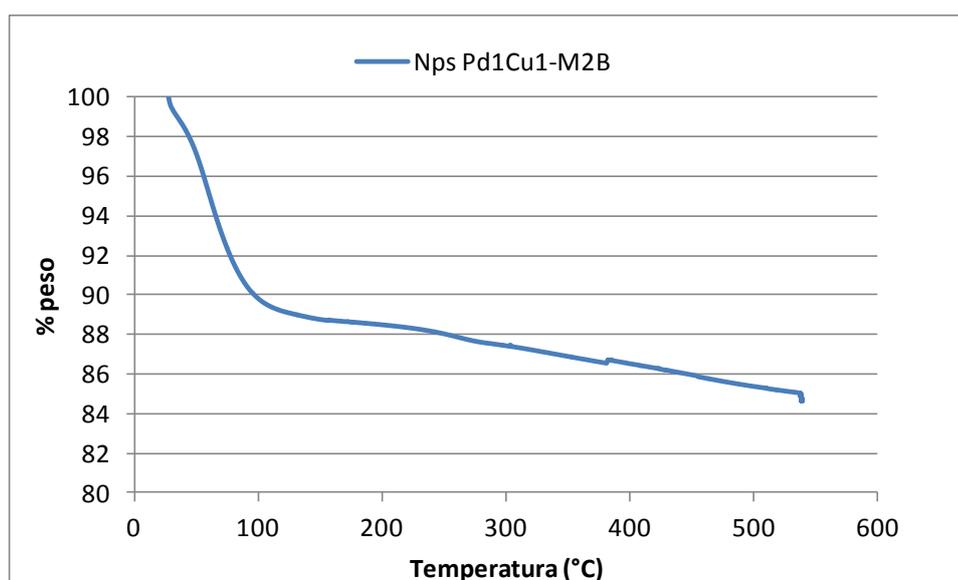
I trattamenti termici effettuati influiscono quindi sulla fase attiva del metallo variandone lo stato di ossidazione, tuttavia si ricorda che l'analisi TPR esposta in precedenza (Grafico 5-24) non mostra un consumo di idrogeno netto da parte del sistema sottoposto a calcinazione (B), questo è indice del fatto che la fase metallica nonostante sia ossidata presenta delle difficoltà ad interagire con l'idrogeno per ridursi. Al fine di constatare l'effetto sulle dimensioni delle particelle dei trattamenti termici effettuati, di seguito in Figura 5-13 si riporta l'analisi TEM effettuata sui campioni Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2, Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 A e B.





**Figura 5-13:** Analisi TEM del campione Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 e i campioni derivanti dai trattamenti termici in H<sub>2</sub> (A) e in aria (B)

Da questa analisi emerge che le particelle metalliche nei campioni trattati termicamente sia in aria che in idrogeno mantengono le dimensioni originarie (Figura 5-10), mostrando scarsi o nulli fenomeni di aggregazione termica. Inoltre in questi campioni, si osserva che la fase metallica non si presenta più circondata da PVP (Figura 5-11) bensì libera e maggiormente disponibile sul supporto. Questa evidenza è confermata anche dalla TGA effettuata su Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 B che mostra quasi unicamente perdita di peso derivante dall'umidità presente sul campione (Figura 5-14).



**Figura 5-14:** Analisi termogravimetrica di Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 B

L'ottimizzazione della sintesi dei catalizzatori con nanoparticelle preformate passata attraverso l'eliminazione del CTAB mediante scambio ionico e il trattamento in condizioni blande ha permesso di superare diverse problematiche riscontrate nella metodica di sintesi inizialmente presa in considerazione. In particolare:

- l'inserimento della fase attiva Pd/Cu mediante l'utilizzo di nanoparticelle preformate ha permesso l'ottenimento di una fase metallica in lega e di piccole dimensioni;
- l'eliminazione del templante mediante scambio ionico, ha permesso la rimozione efficace del tensioattivo senza degradare la struttura ordinata del supporto e senza portare ad aggregazione e/o ossidazione delle particelle metalliche supportate;
- il trattamento in idrogeno successivo allo scambio ionico, in condizioni blande (250°C) ha permesso l'ottenimento di una fase attiva Pd/Cu ridotta, mentre il trattamento in aria ha permesso l'ottenimento di una lega intermetallica ossidata (PdCuO<sub>2</sub>), entrambi le fasi attive si sono mostrate maggiormente disponibili e segregate dal supporto, senza residui di PVP, e con una struttura stabile del catalizzatore.

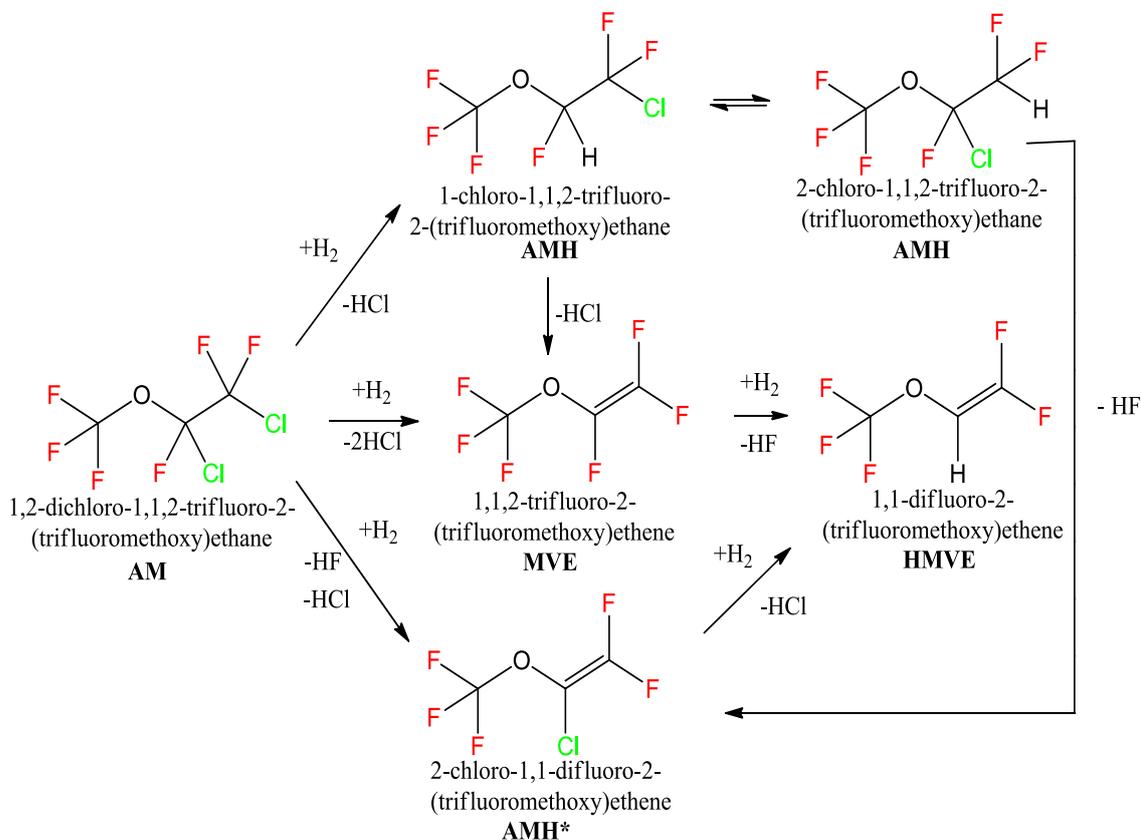
In conclusione, il catalizzatore ottenuto mediante l'inserimento di nanoparticelle preformate di Pd-Cu all'interno del supporto MCM-41 (con la sintesi ottimizzata in questo lavoro) e successivamente trattato con scambio ionico e calcinato a 250°C presenta caratteristiche di dispersione, dimensione e composizione della fase attiva tale da renderlo più interessante per la reazione di idrodechlorurazione di AM rispetto ai sistemi sino ad ora sintetizzati.

### 5.6 Test Catalitici sui catalizzatori bulk sintetizzati

I catalizzatori fin qui preparati sono stati utilizzati in impianto di laboratorio per la reazione di dechlorurazione, con idrogeno in fase gas, di 1,2-dicloro-1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometossi)etano (AM) ad 1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometossi)etene (MVE), con lo scopo evidenziare 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 supposto della reazione studiata (Figura 5-15) dove si possono osservare i prodotti principali formati nel corso della reazione, in particolare, il prodotto desiderato, il 1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometossi)etene (MVE) e i principali

sottoprodotti: 1,1-difluoro-2-(trifluorometossi)etene (HMVE), 1,2-cloro-1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometossi)etano (AMH) e 1,2-cloro-1,1-difluoro-2-(trifluorometossi)etano (AMH\*).



**Figura 5-15:** Schema di reazione per la idrodeclorazione di 1,2-dicloro-1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometossi)etano (AM) ad 1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometossi)etene (MVE).

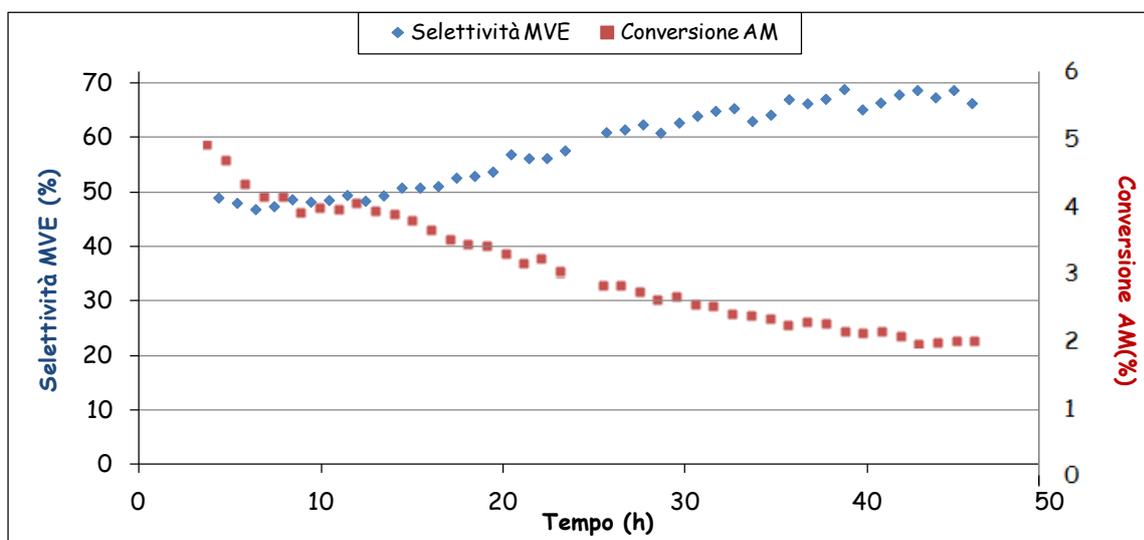
In particolare, riguardo al prodotto consecutivo HMVE, che può derivare da uno scambio alogeno-idrogeno su MVE o AMH\*, il percorso di formazione favorito dovrebbe essere quello che prevede lo scambio cloro-idrogeno, cioè a partire da AMH\*, poiché, in generale, l'energia di dissociazione del legame C-Cl è minore che quella del legame C-F<sup>[17]</sup>.

Nelle condizioni e con le metodiche descritte in precedenza sono stati inizialmente testati i seguenti catalizzatori:

- Catalizzatori bimetallici Pd-Cu supportati su MCM-41 preparati con la metodologia bulk utilizzando come precursori metallici i cloruri di Pd e Cu ed eliminando il template tramite calcinazione;

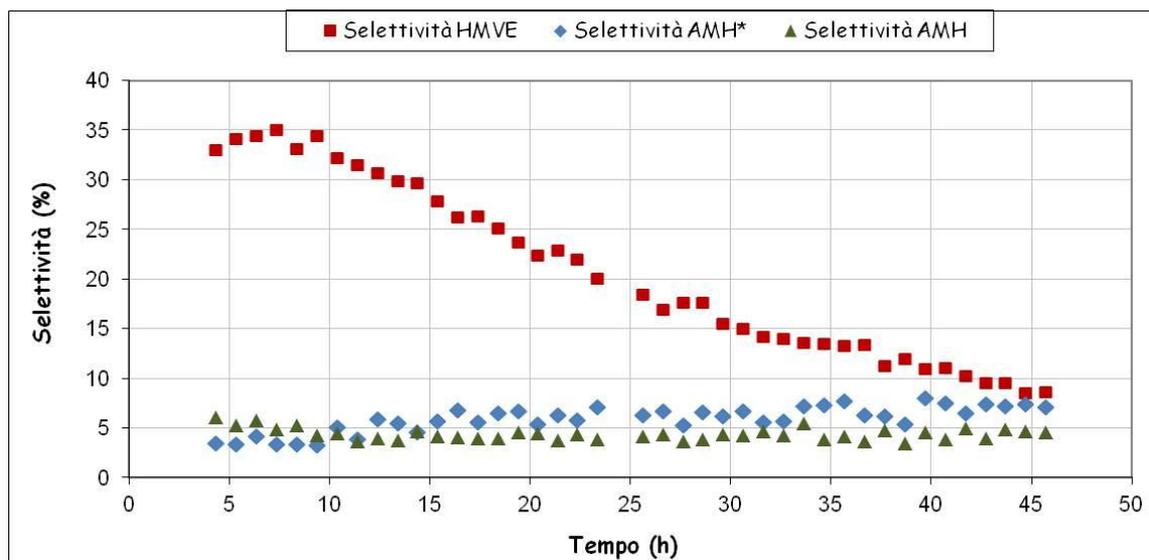
- Catalizzatori bimetallici Pd-Cu supportati su MCM-41 preparati con la metodologia bulk utilizzando come precursori metallici nanoparticelle Pd/Cu preformate. In questo caso il templante è stato eliminato sia per calcinazione che mediante scambio ionico.

Il Grafico 5-26 riporta le prestazioni catalitiche del campione Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 (precursori cloruri e calcinazione a 540°C) le selettività nel prodotto di interesse MVE e la conversione dell'AM sono riportate in funzione del tempo di reazione.



**Grafico 5-26:** Prestazioni del campione Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 nella reazione di idrodeclorurazione di AM; ■ Conversione di AM; ◆ selettività in MVE.

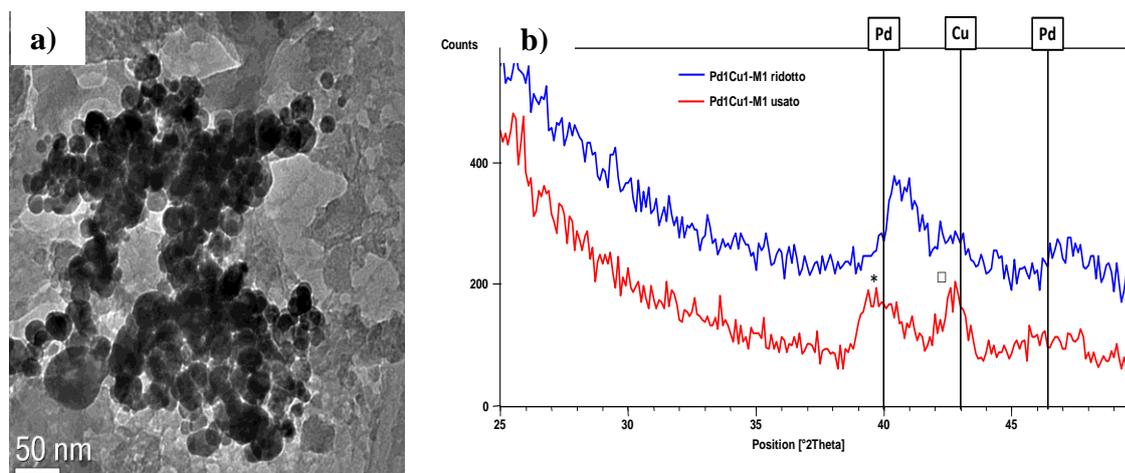
Dal grafico si nota come all'aumentare del tempo di reazione la selettività del sistema verso il prodotto di interesse aumenti (da 50% a 70%) mentre avviene un leggero decremento della conversione (dal 5 al 2%). In particolare, il sistema pare si stabilizzi a valori di selettività prossimi al 70% e di conversione al 2% superate le 40 ore di reazione. Nel Grafico 5-27 sono riportati gli andamenti di selettività dei sottoprodotti di reazione in funzione del tempo. Questo grafico evidenzia due comportamenti distinti: il composto saturo parzialmente idrogenato, CF<sub>3</sub>OCCIFCHF<sub>2</sub> (AMH) e quello insaturo parzialmente clorurato, CF<sub>3</sub>OCCl=CF<sub>2</sub> (AMH\*) mantengono una selettività intorno al 5% - 7% costante con il tempo di reazione, mentre il composto insaturo parzialmente idrogenato CF<sub>3</sub>OCC=CF<sub>2</sub> (HMVE) mostra un decremento repentino di selettività da 35% a 10% superate le 10 ore di reazione.



**Grafico 5-27:** Selettività in HMVE, AMH\* e AMH di Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-MI nella reazione di idrodeclorurazione di AM a MVE.

In questo sistema è quindi interessante notare come nel corso della reazione aumenti in maniera considerevole la selettività in MVE e si abbassi contemporaneamente la selettività in HMVE, questa evidenza mostra come i due prodotti di reazione siano legati a due differenti siti attivi del catalizzatore. Un'ulteriore ipotesi prende in considerazione un rapporto consecutivo fra MVE ed HMVE, contrariamente a quanto ipotizzabile sulla base delle forze di legame, dove l'MVE rappresenta il composto intermedio e l'HMVE la molecola finale. Tuttavia quest'ultima ipotesi, seppur non priva di fondamento, risulta difficilmente sostenibile dai dati catalitici in nostro possesso. Visti i dati è maggiormente sostenibile un'evoluzione del sistema catalitico durante la reazione, nella quale si verificano delle modificazioni sul catalizzatore che sfavoriscono la formazione di HMVE, favorendo la selettività nel composto MVE. Questo fenomeno potrebbe essere dovuto alla modifica delle specie attive metalliche nel corso della reazione in ambiente riducente e ricco di HCl. Alcuni dati di caratterizzazione hanno infatti mostrato una notevole ridispersione della fase attiva nel corso della riduzione del catalizzatore, fenomeno che potrebbe essere presente anche nel corso della reazione a 250°C in H<sub>2</sub> e in presenza di HCl. Dall'analisi XRD e dall'analisi TEM (Figura 5-16) effettuata sul campione utilizzato nei test catalitici appena analizzati è possibile riscontrare un effettiva modifica della fase metallica: infatti, nell'analisi XRD si nota un leggero fenomeno di segregazione della fase mista nei singoli monometalli Cu e Pd mentre nell'analisi TEM,

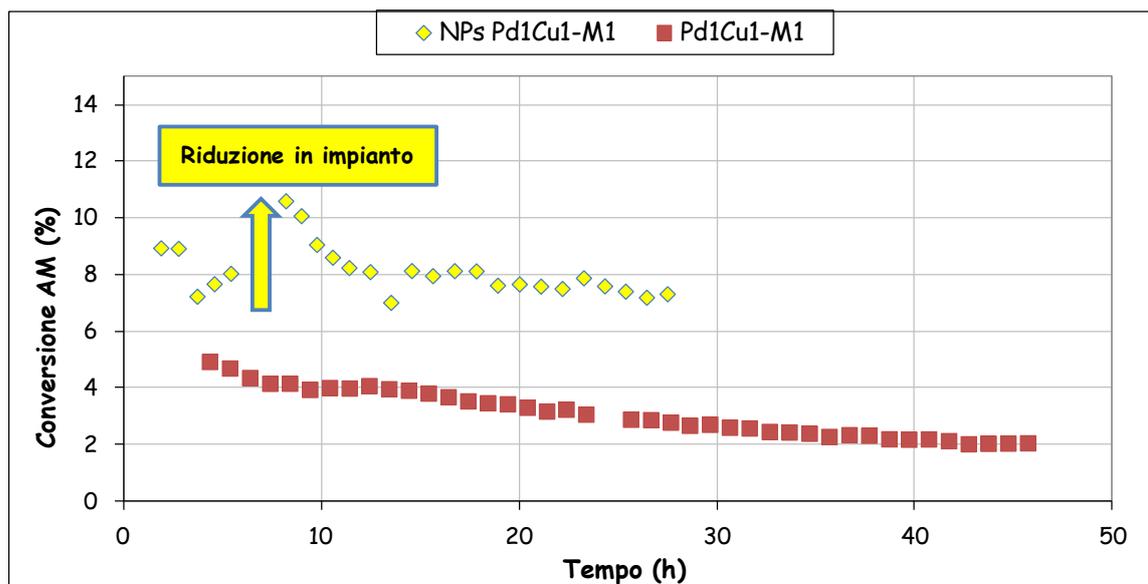
si evidenzia un notevole accrescimento della dimensione delle particelle di fase attiva che passano da una dimensione media di 7 nm (Figura 5-8) a 15 nm.



**Figura 5-16:** Analisi **a)** TEM e **b)** XRD del campione Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 dopo esser stato utilizzato nella reazione di idrodeclorurazione. \* Pd metallico (01-087-0643) □ Cu metallico (01-070-3038).

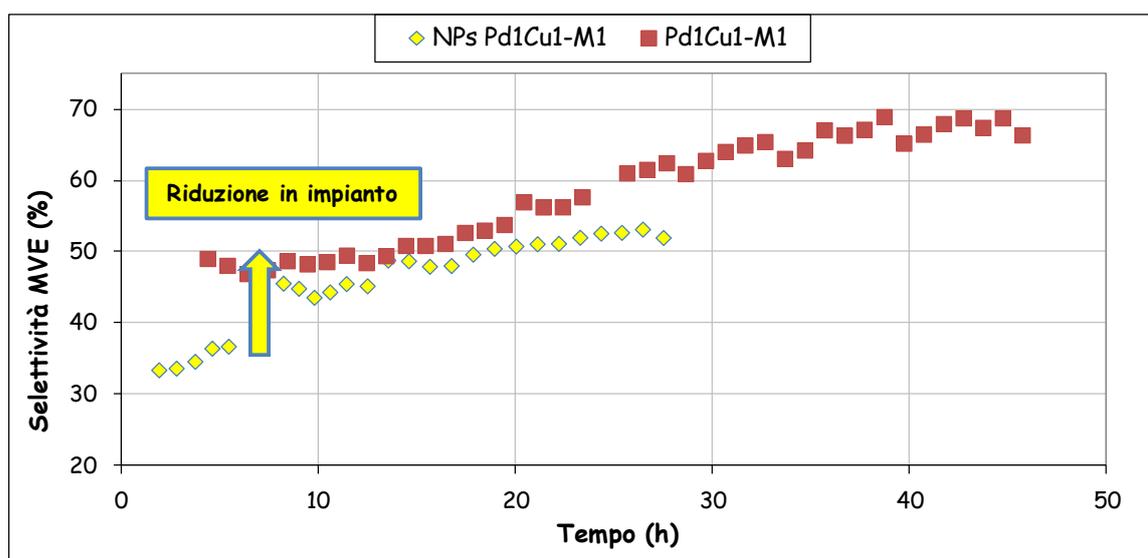
Il confronto di questi dati con quelli del catalizzatore Nps-Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1, ottenuto con la stessa procedura del precedente ma utilizzando come precursore le nanoparticelle preformate (Grafico 5-28, Grafico 5-29 e Grafico 5-30) mostra che:

- La conversione del reagente resta piuttosto bassa (8%), anche se mostra un aumento significativo dopo il trattamento di riduzione effettuato dopo sette ore in reazione.
- La selettività in MVE iniziale si attesta su valori piuttosto bassi (35 contro 50%) rispetto ai catalizzatori preparati da cloruri ma mostra un notevole incremento (45%) dopo trattamento di riduzione del catalizzatore (3 ore, 330 °C con 50 ml/min di H<sub>2</sub>). Inoltre, il valore di selettività in MVE mostra per entrambi un costante aumento con il tempo di reazione a discapito della formazione di HMVE.
- La formazione di AMH risulta particolarmente alta dopo il trattamento riducente confermando risultati passati che imputano all'alta quantità di idrogeno adsorbito sulla superficie la formazione di questa specie parzialmente idrogenata e satura.
- Dopo 30-40 ore di reazione le prestazioni del sistema Nps-Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 sono superiori al catalizzatore Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 dal punto di vista della conversione ma non della selettività in MVE che si attesta comunque su un valore prossimo al 50%.



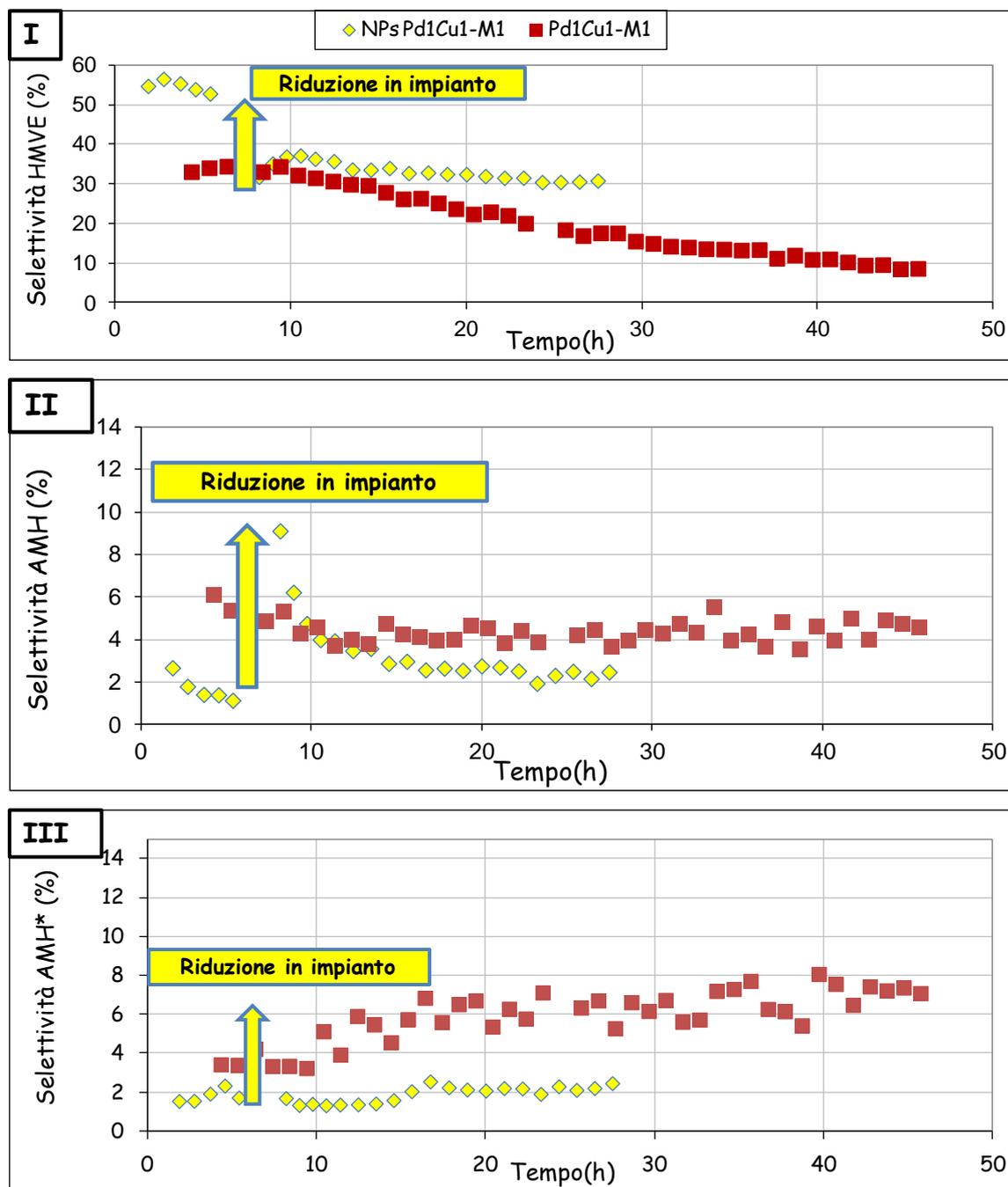
**Grafico 5-28:** Conversione di AM contro il tempo di reazione relativi ai test catalitici dei campioni Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 e Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1.

Questi risultati indicano una sostanziale similitudine nel comportamento catalitico dei due sistemi studiati, evidenziando che dopo calcinazione a 540°C e riduzione in H<sub>2</sub> le specie attive metalliche segregate sul supporto MCM-41 sono sostanzialmente le stesse e dipendono, più che dal precursore utilizzato durante la preparazione, dai trattamenti termici necessari all'eliminazione del template.



**Grafico 5-29:** Selettività in MVE dei sistemi calcinati Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 e Nps-Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1.

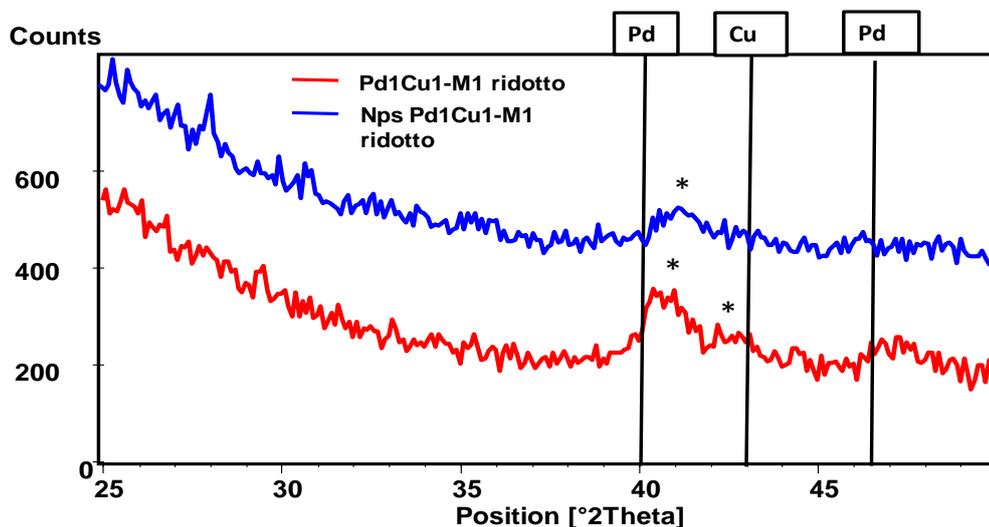
L'unica differenza significativa sembra legata alla minor selettività in MVE (e maggiore selettività in HMVE) ottenuta sul catalizzatore ottenuto da nanoparticelle preformate che sembra indicare la presenza sulla superficie di specie attive diverse.



**Grafico 5-30:** Selettività in I) HMVE II) AMH III) AMH\* dei sistemi nanoparticellari Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 e Nps-Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1.

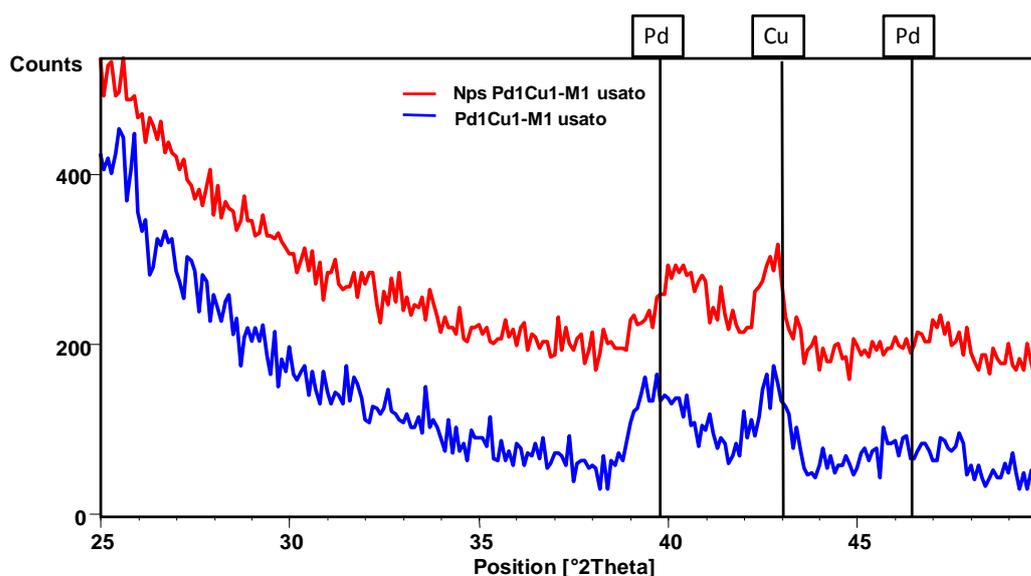
Al fine di comprendere le disuguaglianze rilevate nella selettività di MVE ed HMVE dei sistemi analizzati si sono posti a confronto le analisi XRD (Grafico 5-31) dei catalizzatori

ridotti prima del loro utilizzo nella reazione di interesse. Si nota per entrambi i solidi la formazione di una lega Pd/Cu, tuttavia i campioni non presentano esattamente la medesima posizione ed intensità dei riflessi generati dalla presenza della fase mista. E' possibile ricondurre il comportamento dei campione nei test catalitici ad una differente speciazione dei metalli sulla superficie dei due solidi ridotti.



**Grafico 5-31:** Analisi XRD dei campioni Pd1Cu1-M1 ridotto e Nps Pd1Cu1-M1 ridotto. \* Fase Pd/Cu (00-048-1551)

Un'ulteriore ipotesi prevede che questa differenza sia dovuta alla differente redistribuzione della fase metallica dei due catalizzatori nell'ambiente di reazione caratterizzata dalla presenza di H<sub>2</sub> ed HCl. In effetti, l'analisi XRD (Grafico 5-32) mostra per il campione ottenuto da precursori cloruri una redistribuzione della fase metallica in ambiente di reazione più netta con formazione di specie monometalliche.



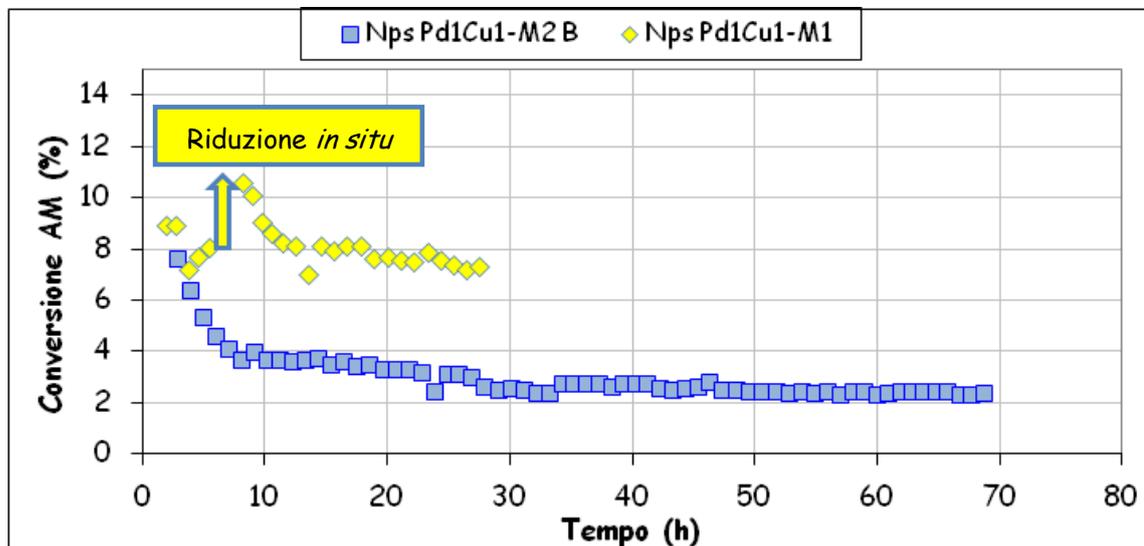
**Grafico 5-32:** Analisi XRD dei campioni Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 e Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 dopo essere stati utilizzati nella reazione di idrodeclorurazione di AM.

Per discriminare l'effetto del trattamento termico sulla reattività nella reazione di idrodeclorurazione, i campioni preparati da nanoparticelle preformate sono stati trattati mediante scambio ionico in modo da eliminare il template in condizioni blande e non causare la segregazione di specie metalliche e/o ossidiche diverse da quelle volute.

Il Grafico 5-33 mostra il confronto tra le conversioni di AM per i sistemi preparati da nanoparticelle in cui il template è stato rimosso mediante calcinazione a 540°C (Nps-Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1) e trattate tramite scambio ionico e successivamente calcinate a 250°C in aria (Nps-Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 B). Nel Grafico 5-33 è evidenziato il punto nel quale è avvenuta la riduzione in impianto del catalizzatore calcinato.

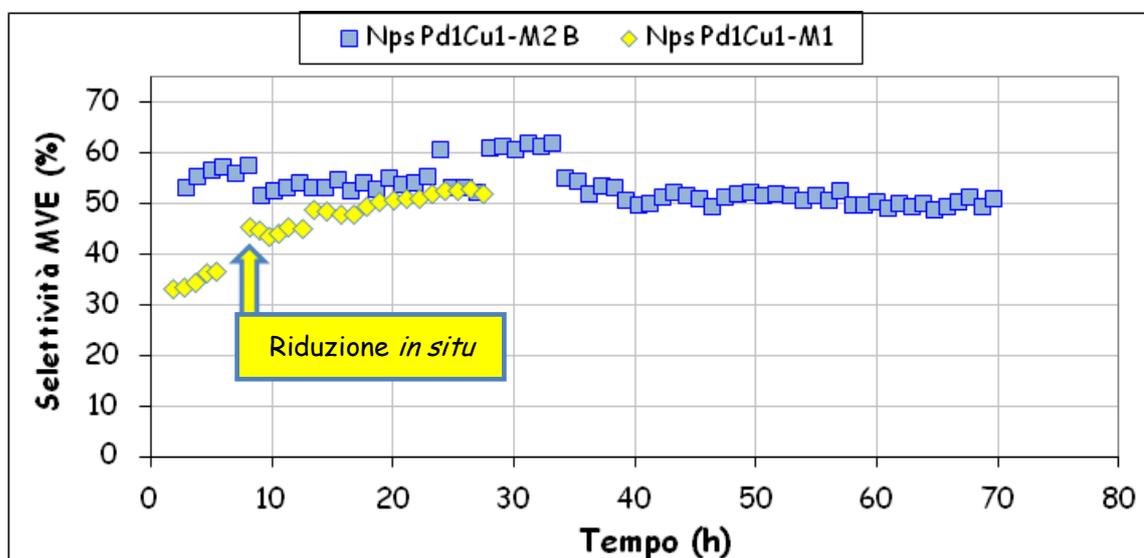
Questi dati mostrano una sostanziale similitudine tra la conversione dell'AM ottenuta sui sistemi catalitici nelle prime ore della reazione, tuttavia i sistemi si differenziano significativamente per quanto riguarda la selettività, il catalizzatore scambiato risulta infatti maggiormente selettivo a MVE (55% contro 33%), ma molto meno selettivo in HMVE. Questo indica che le specie presenti sul catalizzatore all'inizio della reazione sono sostanzialmente diverse. In effetti questo conferma quanto ottenuto già durante la fase di caratterizzazione dei materiali, dove è stata evidenziata sul catalizzatore calcinato a 540°C (Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1) una sostanziale disomogeneità nelle dimensioni e nelle fasi presenti, mentre sul catalizzatore scambiato Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 B si denotano particelle con dimensioni molto più piccole e con una fase metallica maggiormente riconducibile alla lega PdCu ossidata. La riduzione in situ cambia drasticamente il comportamento del

sistema Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1, favorendo sia la conversione che la selettività in MVE. Inoltre l'ambiente di reazione contenente H<sub>2</sub> e HCl può ridurre la fase Pd/Cu ossidata del campione Nps-Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 B.



**Grafico 5-33:** Conversione di AM dei sistemi nanoparticellari Nps-Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 e Nps-Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 B.

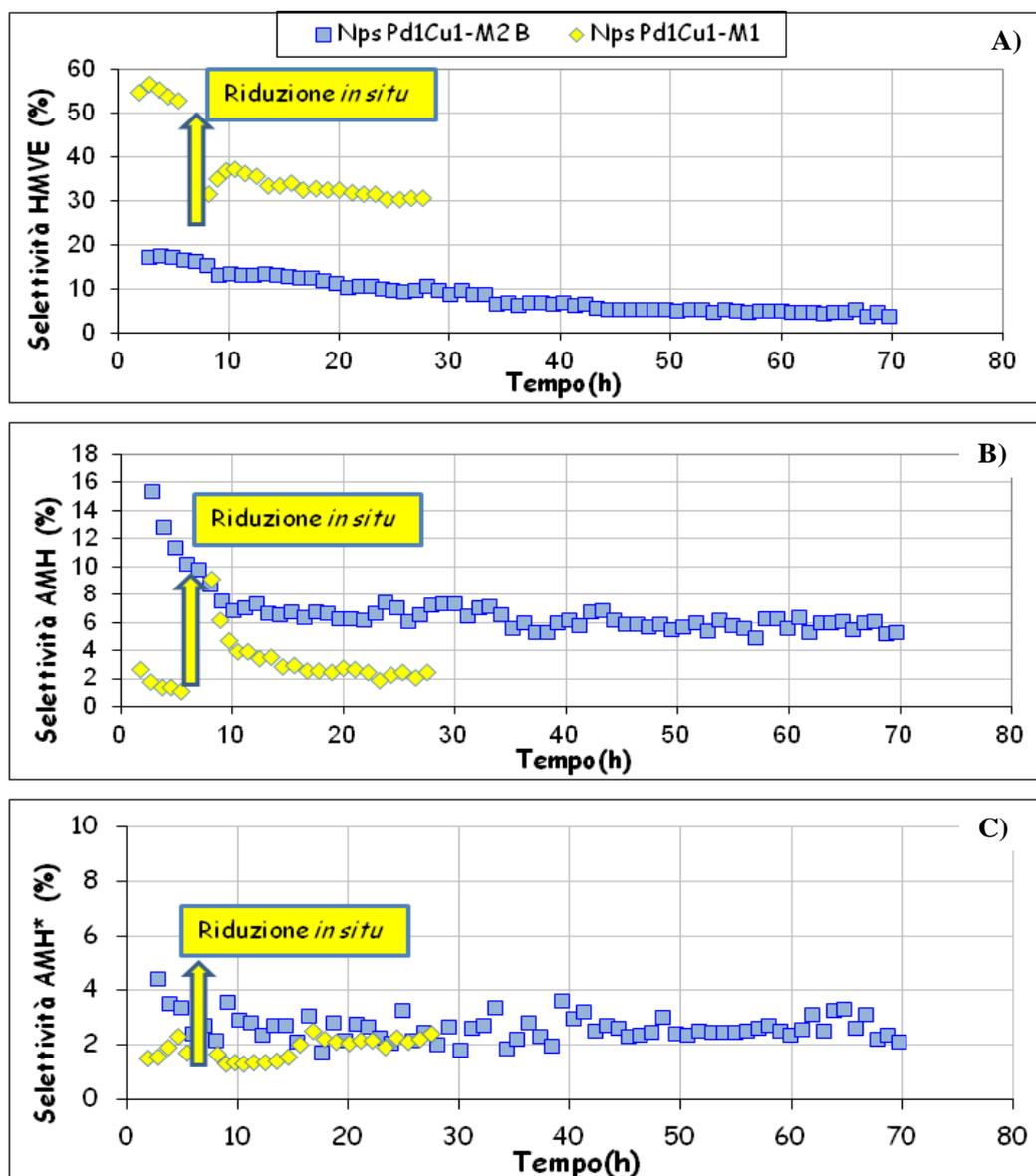
In Grafico 5-34 sono riportate le selettività verso il prodotto di interesse (MVE) dei catalizzatori presi in esame,



**Grafico 5-34:** Selettività in MVE dei sistemi nanoparticellari Nps-Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 e Nps-Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 B.

Mentre la selettività nei sottoprodotti della reazione è riportata nel Grafico 5-35 dove si può notare una sostanziale similitudine tra i due sistemi per quanto riguarda l'AMH\* che si mantiene costante durante tutto il tempo di reazione, mentre il sistema trattato tramite

scambio ionico mostra, una selettività maggiore per l'AMH rispetto al sistema calcinato. Quest'ultimo esibisce comunque, dopo la riduzione in impianto, un andamento dell'AMH analogo a quello del campione Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 B con diminuzione di selettività a conferma, ancora una volta, dell'importanza dell'idrogeno adsorbito sulla formazione di questo prodotto.



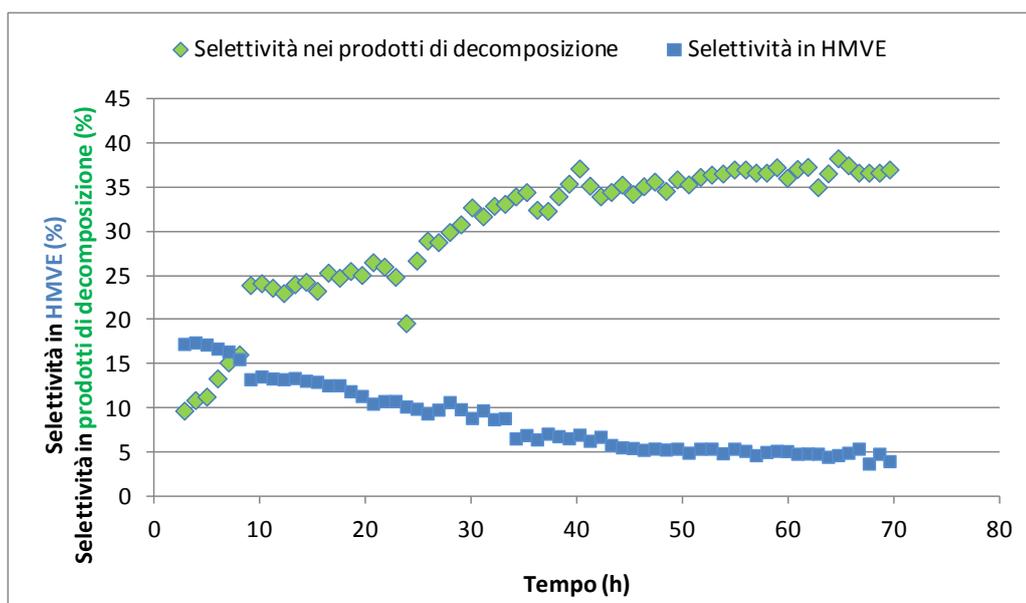
**Grafico 5-35:** Selettività in A) HMVE B) AMH C) AMH\* durante i test catalitici dei sistemi nanoparticellari Nps-Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 e Nps-Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 B.

La situazione risulta rovesciata per l'HMVE dove si nota una selettività decrescente e molto inferiore con il catalizzatore trattato mediante lo scambio ionico rispetto al catalizzatore calcinato. Tale catalizzatore mostra una volta ridotto un importante decremento di selettività, suggerendo l'ipotesi di un meccanismo di formazione

dell'HMVE che coinvolga la reazione dell'AM in assenza di Cu ridotto o in presenza di specie ossidate del rame.

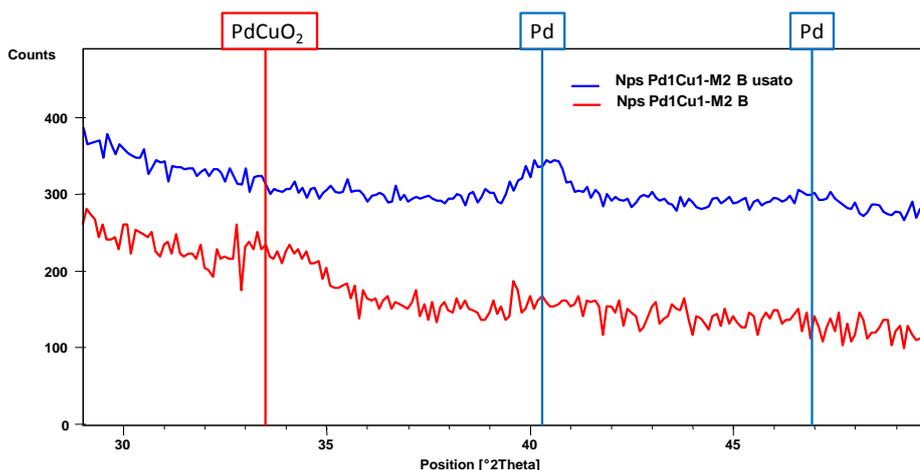
Dall'analisi delle prove catalitiche mostrate in questa sezione è possibile notare come i due sistemi evidenzino andamenti di conversione e selettività simili solo dopo che il catalizzatore calcinato è stato ridotto in impianto indicando, dopo riduzione, una natura della fase attiva simile. L'effetto sull'attività catalitica del trattamento di rimozione del template tramite scambio ionico rispetto alla calcinazione si ripercuote quindi, nella diminuzione della conversione di AM e nella selettività di HMVE e AMH. Questa particolare reattività può essere causata da una bassa esposizione della fase attiva che, nonostante mantenga piccole dimensioni grazie all'assenza di trattamenti termici di grossa entità, non mostra una attività catalitica di rilievo.

Le selettività dei sottoprodotti AMH e HMVE mostrati in Grafico 5-35 di Nps Pd1Cu1-M2 B decrescono nel tempo di reazione, a questo sembra corrispondere un aumento di selettività, nei sottoprodotti di decomposizione del reagente (Grafico 5-36).



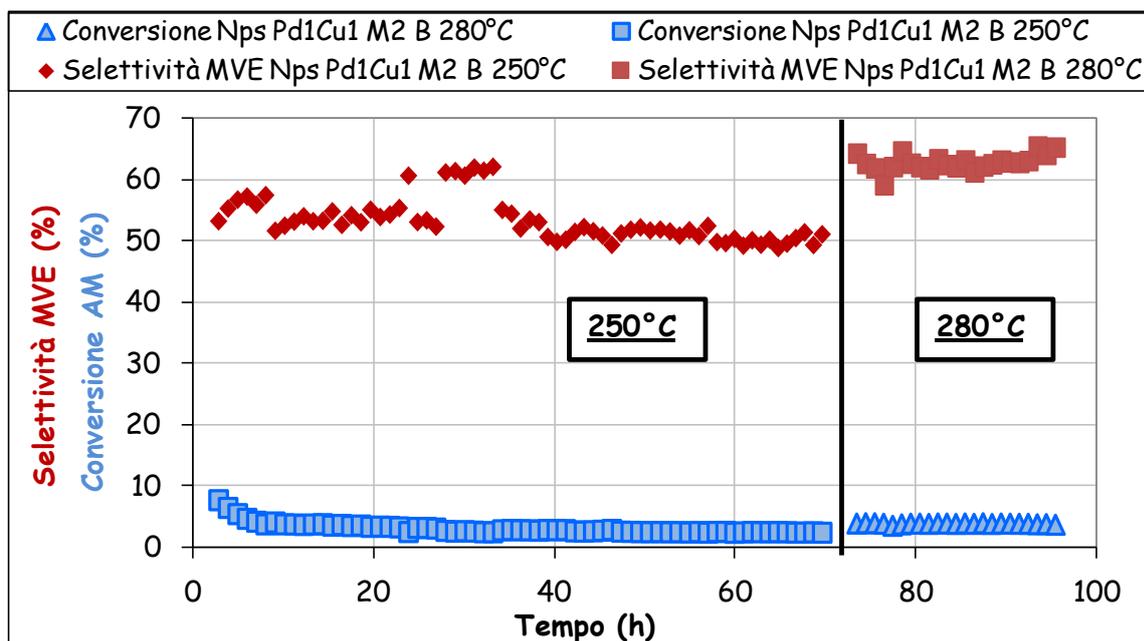
**Grafico 5-36:** Selettività in HMVE e nei prodotti di decomposizione per Nps Pd1Cu1-M2 B

E' stato notato infatti che le modificazioni introdotte sulla fase attiva dall'ambiente di reazione sono differenti rispetto a quelle sul sistema calcinato (Nps Pd1Cu1-M1) dove esse portavano il sistema ad essere più selettivo verso l'MVE a scapito dell'HMVE. L'analisi XRD (Grafico 5-37) effettuata sul campione usato di Nps Pd1Cu1-M2 B ha rivelato la formazione durante reazione di specie ridotte e segregate, analogamente alle fasi riscontrate nel sistema calcinato (Nps Pd1Cu1-M1) dopo reazione.



**Grafico 5-37:** Diffrattogrammi del campione Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 B prima e dopo reazione.

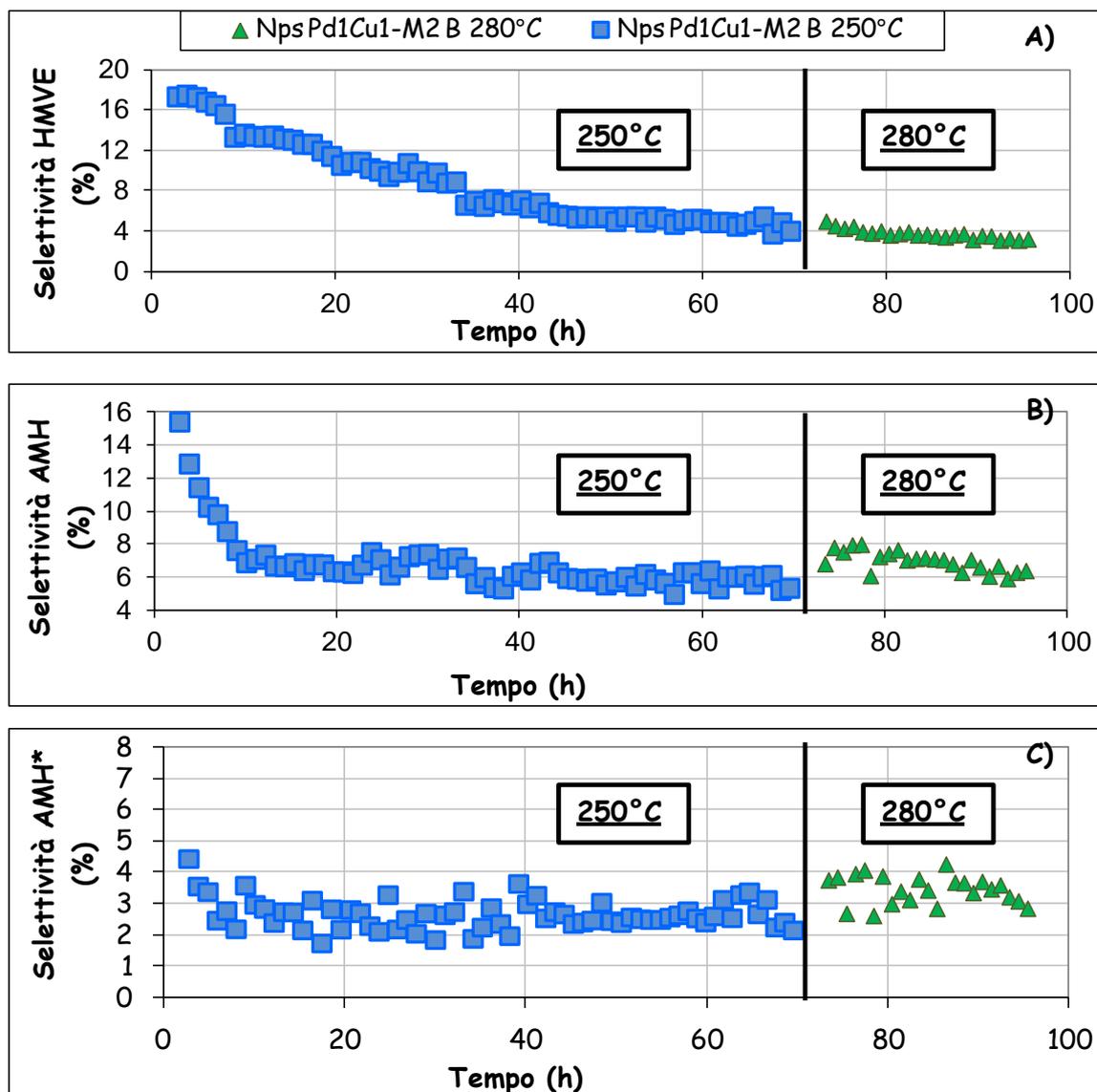
Al fine di aumentare l'attività catalitica del catalizzatore trattato mediante scambio (Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 B) la temperatura di reazione è stata alzata a 280°C utilizzando la medesima carica di catalizzatore usata per il test precedente. In Grafico 5-38 sono stati riportati gli andamenti di conversione e selettività di MVE per il sistema a bassa ed alta temperatura.



**Grafico 5-38:** Conversione di AM (blu) e selettività in MVE del sistema nanoparticellare Nps-Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 B a 250°C e a 280°C.

L'aumento di temperatura non mostra alcun effetto sulla conversione del sistema, che pare quindi possedere una attività indipendente dalla temperatura. E' importante, però rilevare che l'aumento della temperatura incrementa la selettività in MVE ma non nei

sottoprodotti di reazione (Grafico 5-39). Questa evidenza suggerisce che la sintesi dell'MVE sia favorita all'aumentare della temperatura, non modificando tuttavia l'attività catalitica misurata tramite la conversione di AM.



**Grafico 5-39:** Selettività in A) HMVE B) AMH C) AMH\* del sistema nanoparticellare Nps-Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 B a 250°C e a 280°C.

I sistemi testati supportati sull'MCM-41 mostrano un differente comportamento durante i test catalitici dovuto sia ai diversi precursori utilizzati sia ai trattamenti termici subiti. Tuttavia è possibile notare che per tutti i sistemi sintetizzati la selettività in MVE è risultata elevata dimostrando un efficace formazione della lega metallica, mentre la conversione non supera il 12%, ipotizzandone responsabili il supporto e la metodologia di deposizione utilizzata.

In questi sistemi è stata inoltre evidenziata la modificazione della fase attiva durante la reazione, ad opera dell'ambiente di riduzione stesso ( $H_2$  e HCl), che nei vari catalizzatori supportati su MCM-41, determina effetti diversi.

Al fine quindi di incrementare l'attività di questi sistemi nell'idrodeclorurazione dell'AM è stato deciso di utilizzare come supporto una silice commerciale mesoporosa e depositare su di essa la fase metallica sia come cloruri che come nanoparticelle tramite *incipient wetness impregnation* al fine di massimizzare l'esposizione della lega PdCu, verso l'ambiente di reazione.

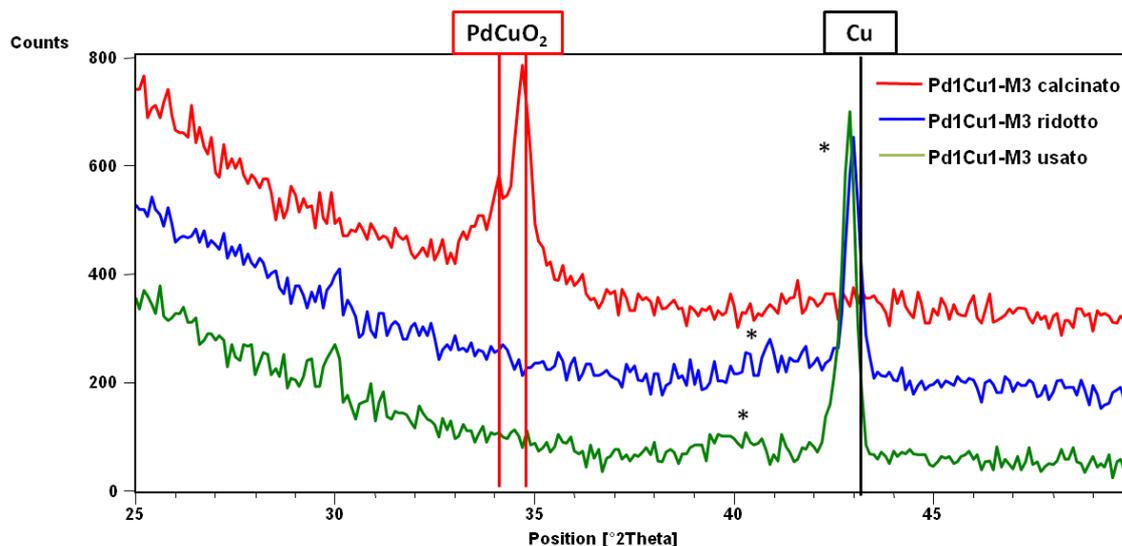
### 5.7 Preparazione dei catalizzatori Pd e Pd/Cu su silice— Metodologia IWI

In questa parte del lavoro la fase attiva a base di Pd-Cu, è stata inserita sulla silice commerciale GRACE® DAVICAT - 1401, tramite *incipient wetness impregnation*. In questo sistema la fase metallica è stata depositata in forma liquida sul supporto fino al punto di saturazione dei pori, una volta fatto evaporare il liquido di veicolazione la fase metallica rimane depositata preferenzialmente all'interno dei pori, lo scopo di questa procedura è quello di migliorare l'esposizione del metallo sulla superficie del supporto.

Con questa metodologia sono stati sintetizzati differenti catalizzatori supportati su GRACE® DAVICAT - 1401 che si differenziano:

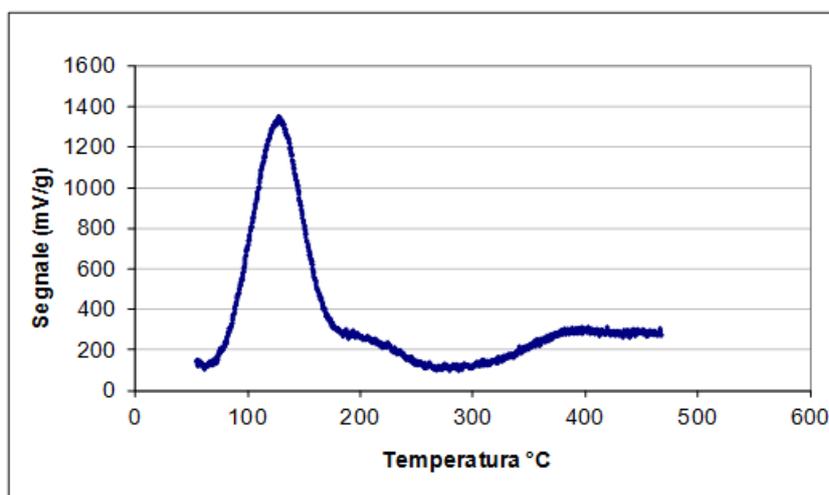
- Per tipologia dei precursori metallici utilizzati (cloruri o nanoparticelle preformate);
- Per il rapporto molare fra Pd e Cu, aumentato da 1:1 a 1:3 mantenendo il contenuto metallico sul supporto al 2,4 % in peso.

In primo luogo sono stati studiati catalizzatori preparati utilizzando quali precursori, sali metallici di Pd e Cu. Questi catalizzatori sono stati trattati, successivamente alla deposizione della fase metallica, tramite delle procedure differenti rispetto a quelli derivanti da nanoparticelle, essi vengono preparati tramite un trattamento termico ad alta temperatura (540°C) in aria finalizzato all'ottenimento della fase mista Pd-Cu. seguito da un processo di riduzione a 320°C finalizzato all'ottenimento della fase metallica ridotta. La formazione e lo sviluppo delle differenti fasi viene seguito tramite analisi XRD riportata in Grafico 5-40.



**Grafico 5-40:** Diffratogrammi del campioni Pd1Cu1-M3 calcinato, ridotto ed usato. \* Fase Pd/Cu.

Da questa analisi si evidenzia la formazione delle fase mista ossidata per angoli  $2\theta$   $33^\circ$ - $34^\circ$  nel campione calcinato e la relativa fase mista ridotta nel campione che ha subito il processo di riduzione a  $320^\circ\text{C}$ . Quest'ultimo mostra inoltre un relativo grado di segregazione della fase mista, infatti il riflesso più intenso si discosta molto poco dal pattern del rame, suggerendo una fase mista composta in prevalenza da Cu. La riduzione comporta questa segregazione solamente quando il campione è sottoposto a riduzione a temperatura fissa di  $320^\circ\text{C}$  e con idrogeno puro, infatti quando il campione calcinato viene ridotto al TPR in flusso di idrogeno diluito (5% in He) non avviene la segregazione delle fasi metalliche, come mostrato nel Grafico 5-41 ma si verifica la riduzione della fase metallica ossidata come lega.



**Grafico 5-41:** Analisi TPR di Pd1Cu1-M3 calcinato.

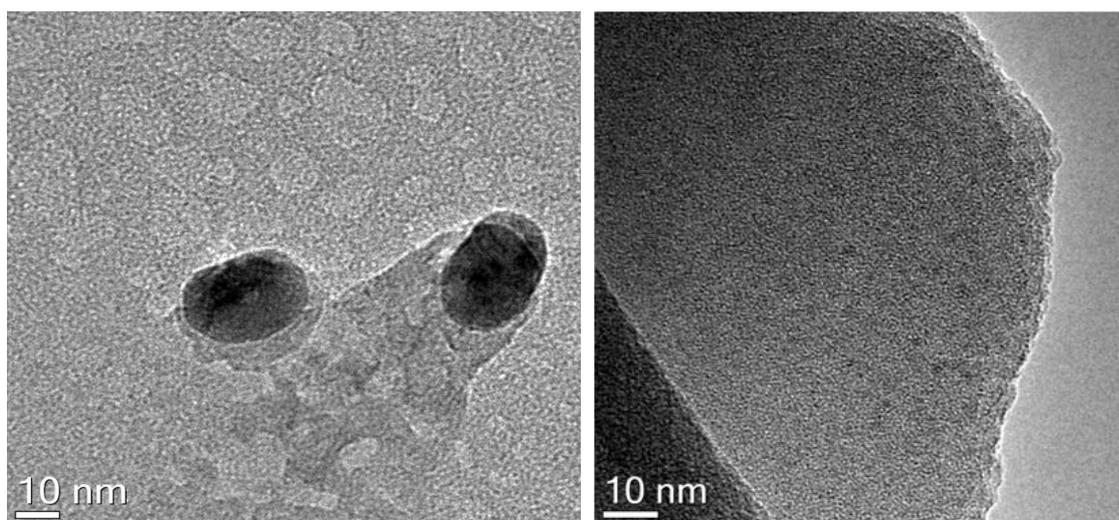
La presenza della fase mista è dimostrata da una temperatura di consumo di idrogeno di 150°C, molto inferiore alla temperatura di riduzione del solo rame (300°C<sup>14</sup>), mostrando quindi la formazione dopo calcinazione della fase mista PdCu. Il catalizzatore utilizzato in impianto è Pd1Cu1-M3 ridotto, questo nell'ambiente di reazione si trova a 250°C in flusso di H<sub>2</sub>, è quindi facile supporre che la segregazione della fase mista ottenuta nel campione ridotto non venga annullata dalle condizioni di impianto. Questo viene dimostrato dal diffrattogramma del campione scaricato dall'impianto dopo reazione mostrato nel Grafico 5-40.

Da questo grafico è possibile inoltre stimare, tramite l'equazione di Scherrer l'evoluzione della dimensione della fase cristallina durante tutti i trattamenti effettuati:

Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> -M3 calcinato (nm)	Pd1Cu1-M3 ridotto (nm)	Pd1Cu1-M3 usato (nm)
10	11	20

**Tabella 5-11:** Dimensioni della fase cristallina segregata calcolata tramite l'equazione di Scherrer dei diffrattogrammi di Pd1Cu1-M3 calcinato, ridotto ed usato.

Le analisi TEM (Figura 5-17) sul campione ridotto mostrano due differenti distribuzioni delle dimensioni all'interno del catalizzatore, si riscontrano particelle di grosse dimensioni (20-80nm) e particelle metalliche di piccole dimensioni (1,8-3nm) indicando una parziale fenomeno di sintering e segregazione delle fasi miste osservate dopo calcinazione.



**Figura 5-17:** Immagini TEM di Pd1Cu1-M3 ridotto in due zone distinte del catalizzatore.

Le particelle metalliche presenti sulla superficie del catalizzatore Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M3 ridotto (dall'analisi TEM) mostrano possedere un'ampia distribuzione delle dimensioni ed una disomogeneità di fasi metalliche.

Al fine di diminuire le dimensioni delle particelle e di ottenere un fase di lega PdCu stabile sono state utilizzate nanoparticelle preformate come precursori metallici; queste sono sintetizzate a differenti contenuti di Cu in maniera del tutto analoga a quelle utilizzate con l'MCM-41.

Tuttavia, in questi catalizzatori le nanoparticelle non vengono inserite durante la fase di sintesi del supporto, ma sono state impregnate sulla superficie di M3, dove si posizionano principalmente nei pori, come confermato dalle analisi porosimetriche.

L'analisi porosimetrica effettuata su questi campioni e sul supporto è riportata in Tabella 5-12.

Campione	Area superficiale (m <sup>2</sup> /g)	Area superficiale dei micropori (m <sup>2</sup> /g)	Area superficiale dei mesopori (m <sup>2</sup> /g)	Diametro medio dei pori (Å)	Diametro medio dei mesopori (Å)
M3	721	472	249	22	29
Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> -M3	497	360	137	24	42
Nps Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> -M3	476	282	194	24	42
Nps Pd <sub>1</sub> Cu <sub>2</sub> -M3	374	218	156	27	44
Nps Pd <sub>1</sub> Cu <sub>3</sub> -M3	398	211	187	27	41

**Tabella 5-12:** Analisi porosimetriche dei catalizzatori ottenuti tramite IWI sul supporto M3.

La deposizione di nanoparticelle tramite IWI, come evidenziato dalla Tabella 5-12 Tabella 5-13 porta ad una generale diminuzione dell'area superficiale del catalizzatore mantenendo inalterata, rispetto al solo supporto, la dimensione dei pori.

I metalli così introdotti sui supporti si posizionano sia sui micro che sui mesopori del supporto, diminuendo fortemente l'area superficiale (del 30-50%). In particolare nel caso delle GRACE® DAVICAT - 1401 si può notare che la fase metallica costituita da nanoparticelle si dispone in maniera simile nei mesopori e nei micropori, mentre i cloruri mostrano un decremento di area inferiore nei micropori evidenziando la preferenza di

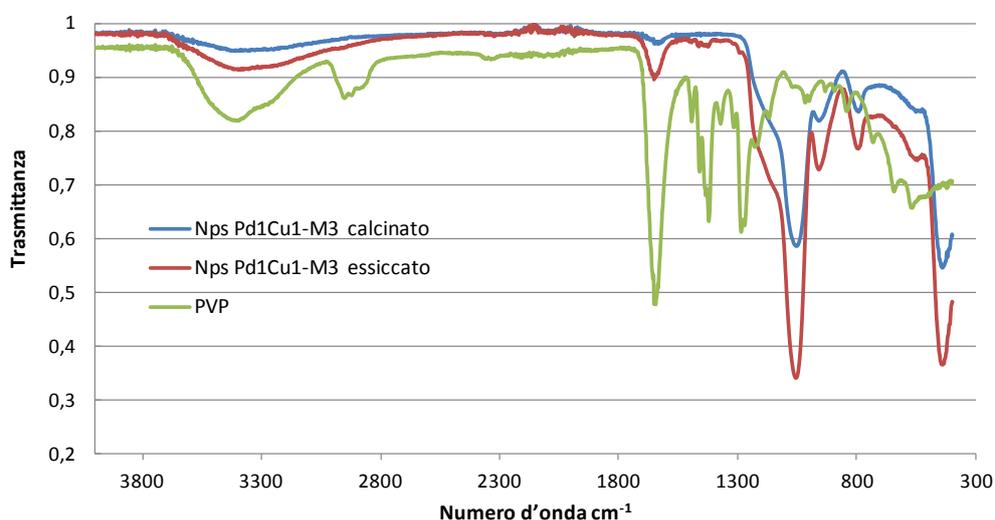
questi precursori nel depositarsi nei mesopori del supporto durante la sintesi. All'aumentare del contenuto di Cu nei catalizzatori nanoparticellari si osserva una diminuzione dell'area superficiale, questa correlazione è dovuta probabilmente al Cu che forma particelle di dimensione maggiori rispetto al solo Pd.

Il metodo IWI è stato utilizzato al fine di poter ottenere una maggiore disponibilità superficiale di fase attiva mantenendo il metallo con un elevato grado di dispersione.

Nel caso dell'utilizzo di nanoparticelle al fine di riempire parzialmente le porosità del supporto ed evitare la deposizione dei metalli al di fuori dei pori, il processo di impregnazione incipiente è stato eseguito con un volume di sol ridotto rispetto a quello di sintesi delle nanoparticelle.

Questo trattamento è stato effettuato tramite centrifugazione del sol con filtri MILLIPORE. Le osservazioni su questo trattamento sono state riportate nel paragrafo *5.3.1 Caratterizzazione delle nanoparticelle preformate.*

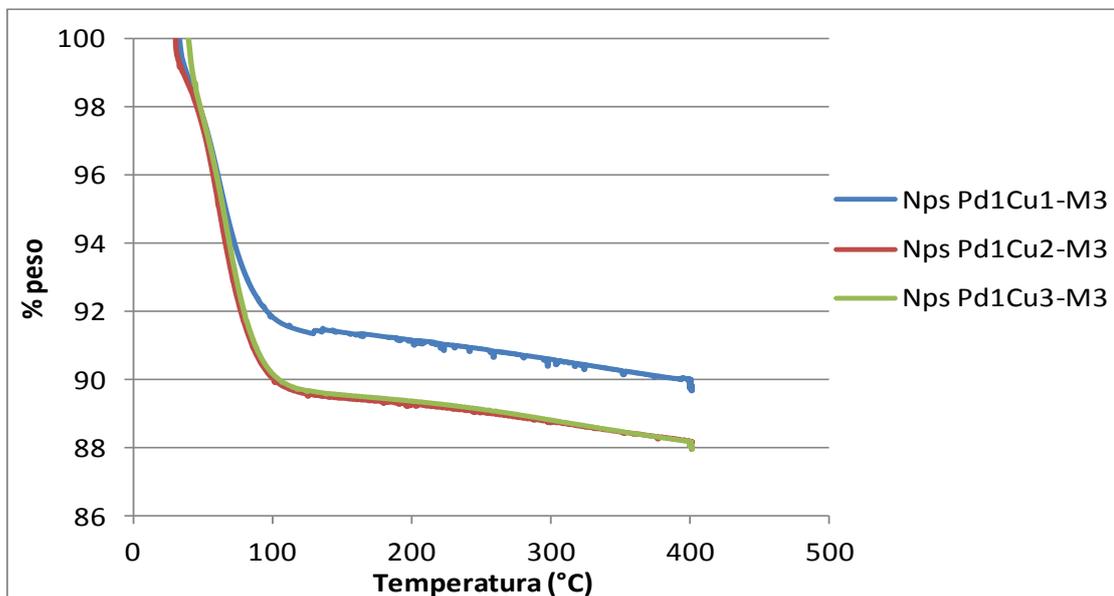
Le sospensioni di nanoparticelle una volta concentrate sono state depositate sulla silice GRACE® DAVICAT - 1401 calcinata con multiple impregnazioni e successivamente trattate in aria a 300°C per tre ore al fine di rimuovere il PVP presente sulle nanoparticelle.



**Grafico 5-42:** Analisi ATR-IR dei campioni Nps Pd1Cu1-M3 essiccato e calcinato e dello stabilizzante PVP.

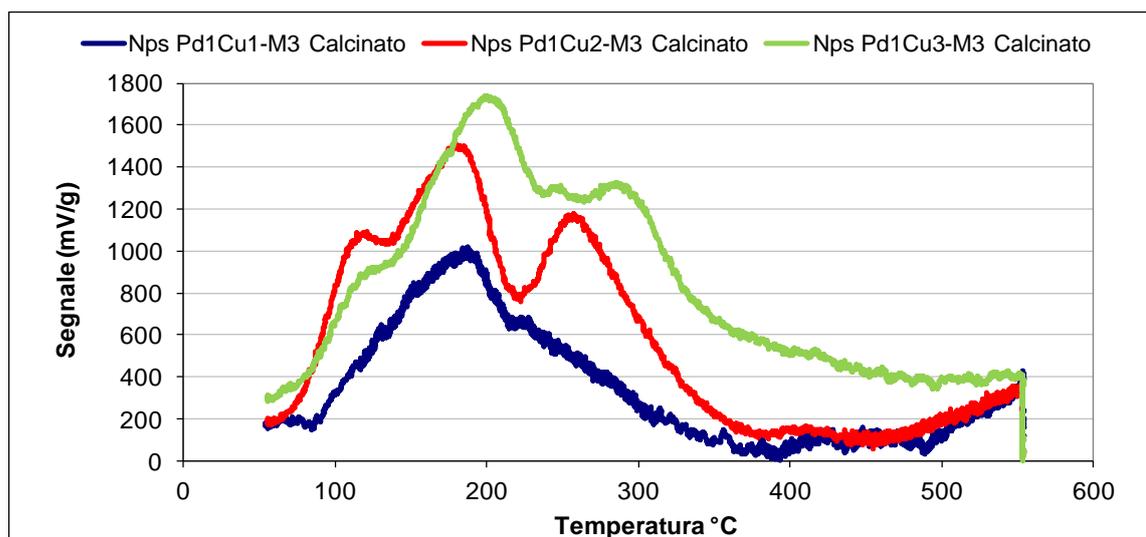
In Grafico 5-42 è possibile notare la scomparsa dei moti vibrazionali del legame carbonilico dell'ammide del polivinilpirrolidone a 1652 cm<sup>-1</sup> confermando l'efficacia della metodologia di rimozione dello stabilizzante organico.

La rimozione del PVP è stata confermata anche dalle analisi TGA sui campioni calcinati (Grafico 5-43) che mostrano, nei campioni IWI su GRACE® DAVICAT - 1401 a differente contenuto metallico, perdite di peso unicamente derivanti dall'umidità.



**Grafico 5-43:** Analisi termogravimetrica dei campioni dopo calcinazione a 300°C Nps Pd1Cu1-M3, Nps Pd1Cu2-M3 e Nps Pd1Cu3-M3

Per poter determinare l'effetto di questo trattamento di rimozione dello stabilizzante sulla fase metallica dei catalizzatori sono state effettuate le analisi TPR riportate in Grafico 5-44.



**Grafico 5-44:** Analisi TPR dei campioni calcinati Nps Pd1Cu1-M3, Nps Pd1Cu2-M3 e Nps Pd1Cu3-M3.

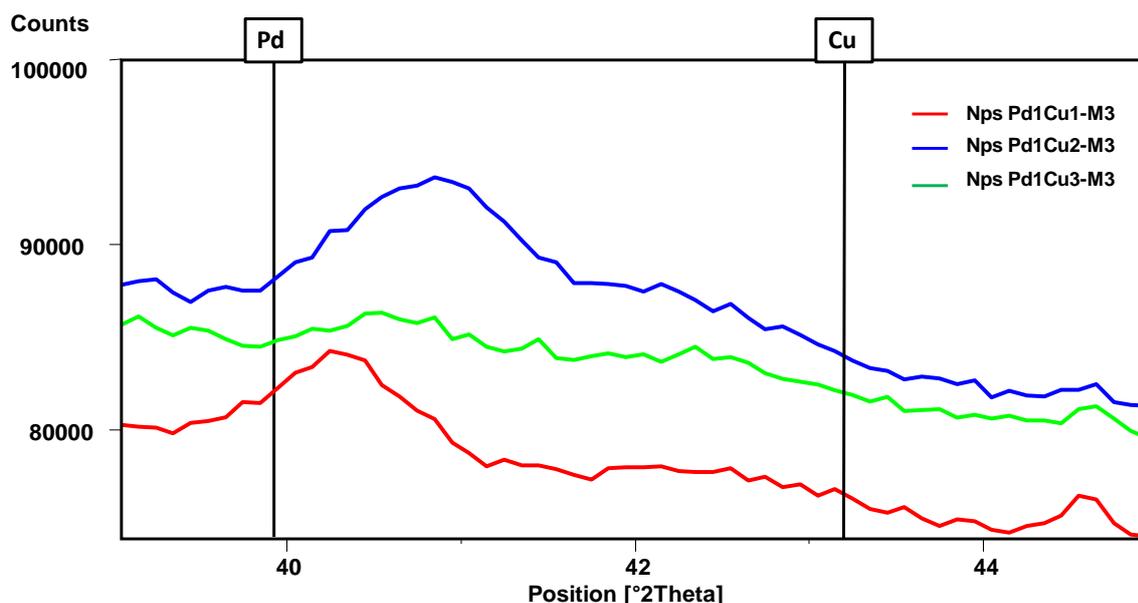
Da questo grafico si evince che il trattamento in aria porta all'ossidazione parziale della fase metallica di tutti i catalizzatori a differente contenuto di Cu. In particolare è possibile notare che all'aumentare del contenuto di Cu aumenta nei solidi preparati la

temperatura alla quale si verifica il consumo di idrogeno, indicando una fase mista sempre più povera in Pd (si ricorda che il Cu si riduce intorno ai 300°C mentre il Pd si riduce a 40°C).

Da questa analisi inoltre è possibile notare che i campioni con un contenuto di rame elevato (Nps Pd1Cu2-M3 e Nps Pd1Cu3-M3) mostrano un andamento caratterizzato da due segnali consecutivi, caratteristico del Cu che vede in ogni picco la riduzione conseguente al passaggio da Cu(II) a Cu(I) e da questo a rame metallico. Questa analogia conferma nuovamente la predominanza del Cu all'interno del solido.

Tuttavia è possibile notare che tutti i solidi si riducono in corrente di idrogeno a temperature vicine a 250°C, condizioni che i catalizzatori incontrano nuovamente durante la reazione di idrodeclorurazione di AM assicurando quindi la riduzione delle fasi ossidate generate con il trattamento a 300°C in aria.

Per caratterizzare in maniera più approfondita le fasi metalliche sono state svolte sui catalizzatori a differente contenuto di Cu le analisi XRD mostrate in Grafico 5-45.



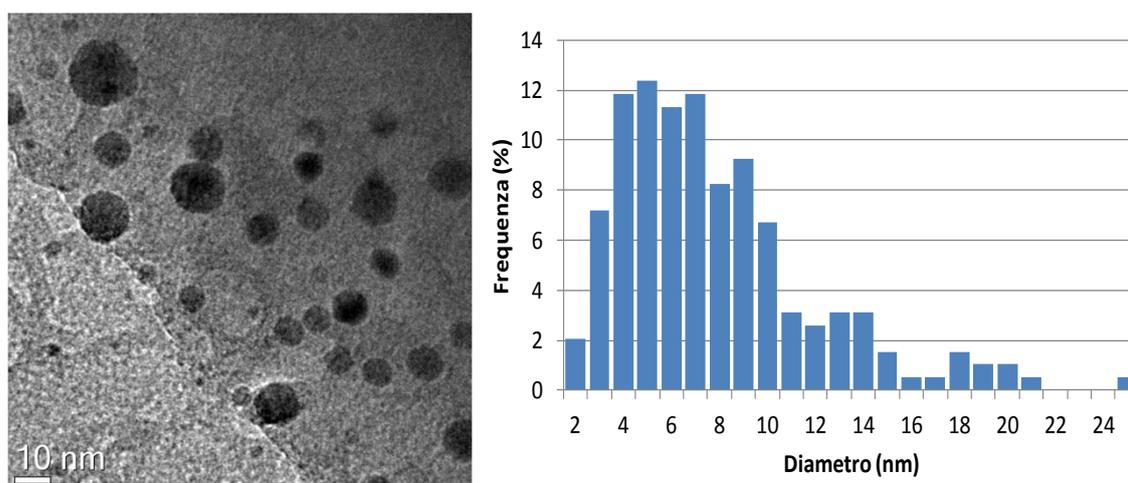
**Grafico 5-45:** Diffrattogrammi dei campioni calcinati a 300°C Nps Pd1Cu1-M3, NpsPd1Cu2-M3 e Nps Pd1Cu3-M3

Questi diffrattogrammi mostrano una fase metallica di difficile individuazione, indice di una scarsa segregazione del metallo sulla superficie o di particelle di piccole dimensioni (fase investigata successivamente tramite TEM). Dai riflessi visibili è però possibile notare che all'aumentare del Cu nel campione il riflesso si sposta ad angoli 2θ maggiori evidenziando una fase mista Pd-Cu a maggiore contenuto di rame.

L'analisi XRD effettuata sul campione a maggior contenuto di rame non evidenzia riflessi distinguibili, indizio di un'elevata dispersione delle particelle metalliche in questo sistema.

In questa sistema dove i riflessi sono così poco intensi non è possibile applicare correttamente l'equazione di Scherrer per conoscere la dimensione dei cristalliti.

Al fine di poter definire le dimensioni delle particelle metalliche presenti in questi solidi è stata pertanto necessaria l'analisi TEM.



**Figura 5-18:** Immagini TEM e distribuzione delle particelle osservate per il campione Nps Pd1Cu1-M3

L'analisi TEM effettuata sul campione Nps Pd1Cu1-M3 mostra particelle metalliche di piccole dimensioni (Figura 5-18) e con una distribuzione omogenea delle dimensioni, non rivelando fenomeni evidenti di sintering o di segregazione. La metodologia di inserimento IWI della fase metallica sul supporto porta al mantenimento delle dimensioni delle nanoparticelle preformate sia in termini di dimensioni che in termini di stabilità delle particelle stesse.

Questo sistema rispetto al sistema bulk Nps Pd1Cu1-M2 B tuttavia mostra particelle leggermente più grandi che attestano la loro dimensione media a 8 nm (contro i 4 nm del sistema scambiato).

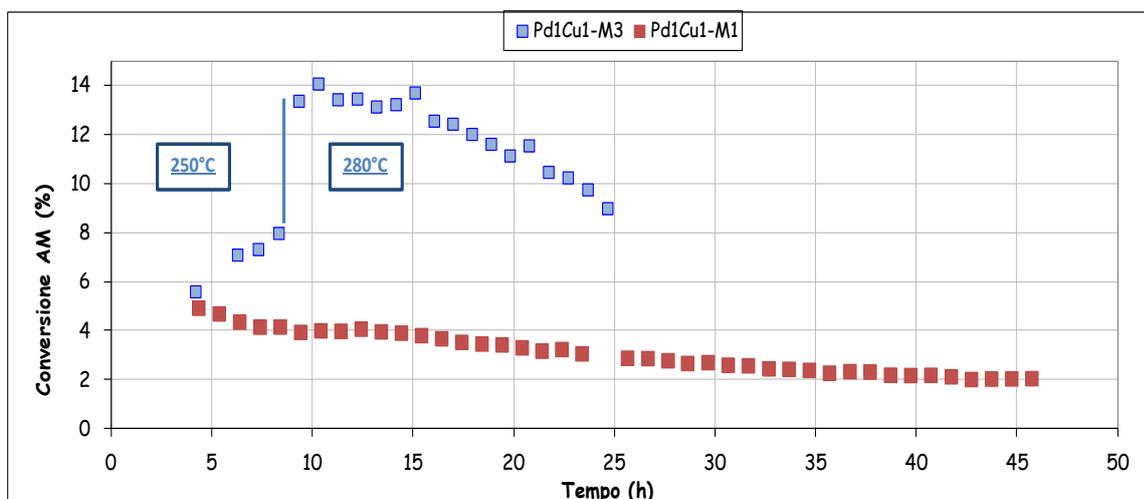
### 5.8 Test catalitici sui catalizzatori IWI sintetizzati

I catalizzatori delle serie M3 preparati sono stati utilizzati in impianto di laboratorio per la reazione di idrodechlorurazione, 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 evidenziare come, la differente metodologia di deposizione della fase attiva e il diverso rapporto fra i metalli, si ripercuotano sulla prestazione del catalizzatore stesso. Nelle condizioni e con le metodiche descritte in precedenza sono stati inizialmente testati i seguenti catalizzatori:

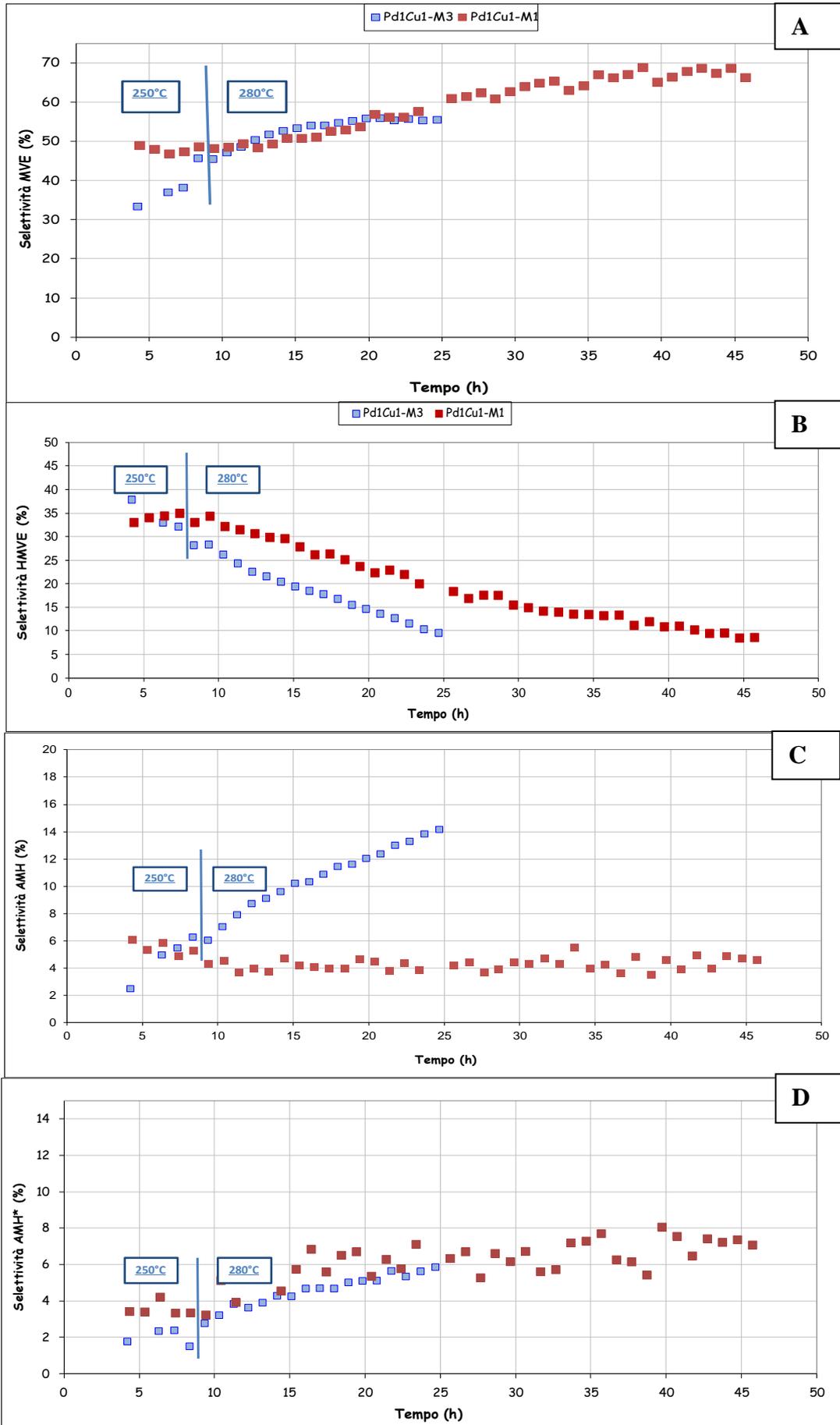
- Catalizzatori bimetallici Pd-Cu supportati su GRACE® DAVICAT - 1401 preparati con la metodologia IWI utilizzando come precursori metallici i cloruri di Pd e Cu;
- Catalizzatori bimetallici Pd-Cu e monometallici (Pd) supportati su GRACE® DAVICAT - 1401 preparati con la metodologia IWI utilizzando come precursori nanoparticelle preformate di Pd e Cu con diverso rapporti molari fra i metalli.

I catalizzatori preparati tramite l'utilizzo di cloruri sono stati testati nella reazione di idrodeclorurazione di AM. Questi sistemi sono posti a confronto con gli analoghi catalizzatori bulk ottenuti da MCM-41. La conversione di AM e le selettività nei diversi prodotti, sia a 250°C che a 280°C, sono riportati nei Grafico 5-46 e Grafico 5-47.



**Grafico 5-46:** Conversione di AM in funzione del tempo di marcia su catalizzatori Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub> ottenuti utilizzando precursori metallici clorurati e supportati su GRACE® DAVICAT - 1401 (Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M3) e MCM-41 (Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1).

# Capitolo 5 - Risultati e Discussione

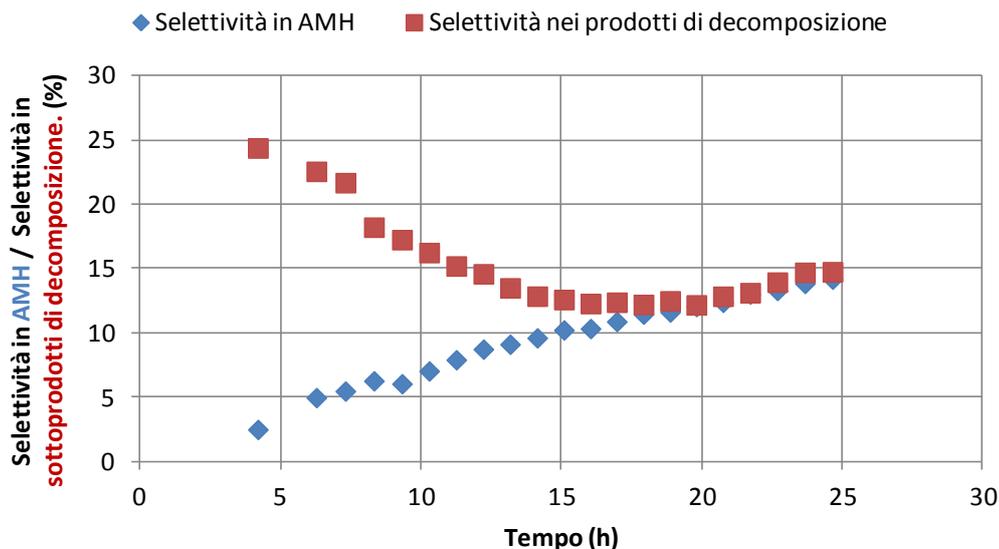


**Grafico 5-47:** Selettività in **A)** MVE, **B)** HMVE, **C)** AMH e **D)** AMH\* su catalizzatori Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub> ottenuti utilizzando precursori metallici clorurati e supportati su GRACE® DAVICAT - 1401 (Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M3) e MCM-41 (Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1).

Il confronto dei dati ottenuti con i due catalizzatori Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 e Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M3, che differiscono per la tipologia di supporto e per la metodologia di deposizione dei metalli mostra che il sistema preparato mediante impregnazione possiede:

- Conversione del reagente più alta. Inoltre, mostra un aumento considerevole di conversione dopo l'aumento di temperatura da 250°C a 280°C al quale segue una rapida disattivazione;
- Selettività in MVE inizialmente più bassa (30 contro 50%) e mostra un leggero incremento con l'aumentare delle temperatura di reazione. Tuttavia questa riduzione risulta marginale a fronte dell'incremento nel tempo della selettività in MVE mostrato per entrambi i catalizzatori a discapito della formazione di HMVE.
- Nonostante mostri prestazioni superiori al catalizzatore Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 dal punto di vista della conversione la selettività in MVE si attesta su un valore pressoché uguale (60%).
- Formazione di AMH con andamento opposto rispetto al campione ottenuto via bulk su MCM-41, mostrando un incremento di selettività di 10 punti percentuali con contemporanea diminuzione della selettività in HMVE. Inoltre, si nota che l'aumento della temperatura non influisce sulla selettività di questo sottoprodotto.

In conclusione, i due catalizzatori differiscono principalmente per la conversione e la selettività in AMH. La differenza rilevata sulla conversione è attribuibile alla disponibilità della fase metallica, infatti, la specie attiva sembra risultare con questa metodologia di deposizione maggiormente accessibile. La selettività in AMH così come la minor selettività in HMVE indica la preferenza di questo sistema verso composti saturi, forse dovuta alla fase mista più abbondante in Pd che in Cu (come suggerito dall'analisi XRD Grafico 5-40). La diminuzione della selettività in HMVE non può giustificare, oltre l'aumento della selettività di MVE, anche quello di AMH, che tuttavia trova una corrispondenza nella diminuzione della selettività dei prodotti di decomposizione della reazione (Grafico 5-48).



**Grafico 5-48:** Selettività in AMH e selettività nei prodotti di decomposizione su catalizzatori Pd1Cu1 ottenuti utilizzando precursori metallici clorurati e supportati su GRACE® DAVICAT - 1401 (Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M3).

Questo particolare andamento fornisce indizi sulla natura di questi composti leggeri quali CF<sub>4</sub> che si riscontrano durante la reazione. Essi paiono derivare, vista l'opposta tendenza delle selettività mostrate in Grafico 5-48, dalla frammentazione di AMH nell'ambiente di reazione. Questo fenomeno inoltre sembra diminuire di intensità con il procedere della reazione indicando che la decomposizione di AMH si riduce a causa di modificazioni della fase attiva.

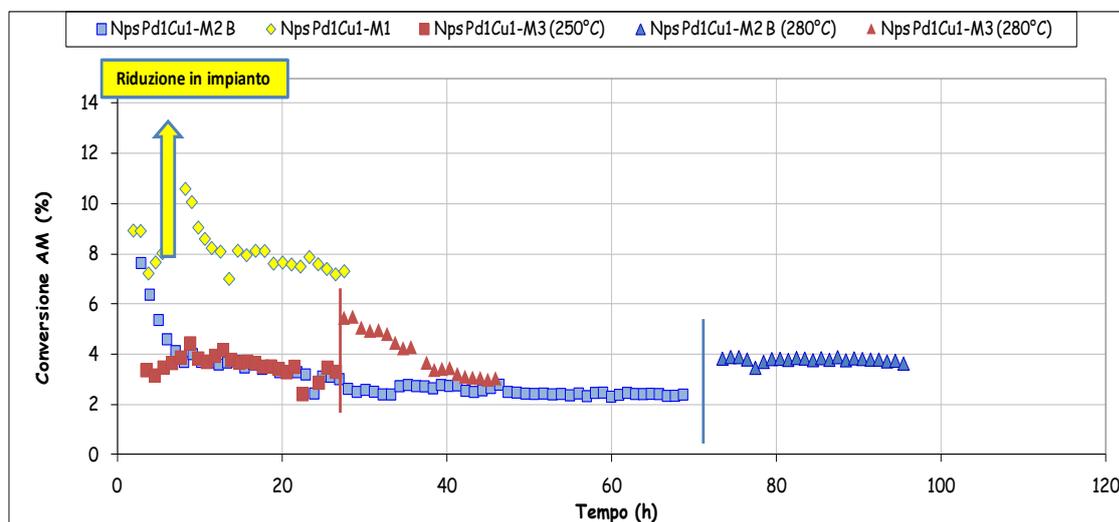
In entrambi i campioni si osserva una forte selettività (circa 60%) per l'MVE; questo fenomeno conferma i risultati dell'analisi XRD (Grafico 5-40) che mostra la presenza di una fase mista fortemente segregata ad un elevato contenuto di Cu. Le elevate dimensioni di una frazione delle particelle nel catalizzatore supportato su silice non influiscono negativamente sulla conversione del campione che risulta superiore a quella del catalizzatore su MCM-41.

L'incremento di conversione di questo nuovo sistema all'aumentare della temperatura e l'influenza positiva di quest'ultima sulla selettività in MVE hanno incoraggiato ulteriori studi verso sistemi, descritti in precedenza, contenenti nanoparticelle impregnate su silice GRACE® DAVICAT - 1401. Questi sistemi sono stati testati nella reazione di idrodeclorurazione di AM e sono stati posti a confronti con:

- a) un analogo catalizzatore su MCM-41 via preparazione bulk, calcinato a 540°C e poi ridotto a 320°C (Nps Pd1Cu1-M1)

b) come il precedente ma eliminando il template per scambio ionico e poi calcinando il materiale ottenuto a 250°C (Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 B).

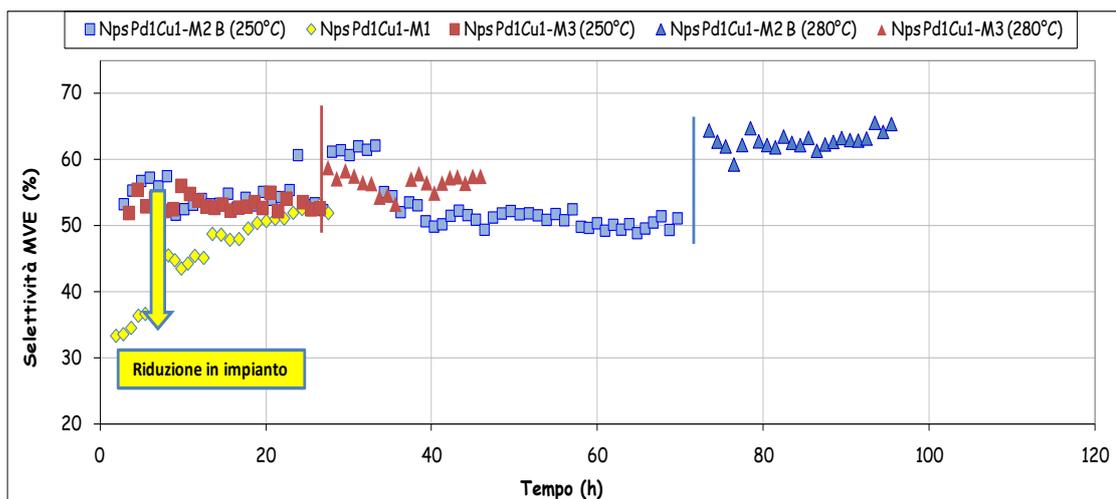
In Grafico 5-49 è riportato il confronto fra le conversioni dei sistemi della serie M1 ed i catalizzatori della serie M2 ed M3 testati in impianto sia a 250°C che a 280°C.



**Grafico 5-49:** Conversione di AM in funzione del tempo di marcia su catalizzatori Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub> ottenuti utilizzando nanoparticelle preformate e supportati su GRACE® DAVICAT - 1401 (Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M3) e MCM-41 trattati con la calcinazione a 540°C (Nps-Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1) o con lo scambio ionico (Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 B).

Da questi risultati emerge che la conversione del sistema su GRACE® DAVICAT - 1401 risulta in linea con quella ottenuta con il campione trattato per scambio ionico sia a 250°C (circa 3%) che a 280°C (5%), mentre il campione ottenuto per calcinazione e successivamente ridotto in impianto durante la reazione risulta ancora il più attivo.

In Grafico 5-50 sono visualizzati gli andamenti delle selettività dei campioni alle due temperature indicate.

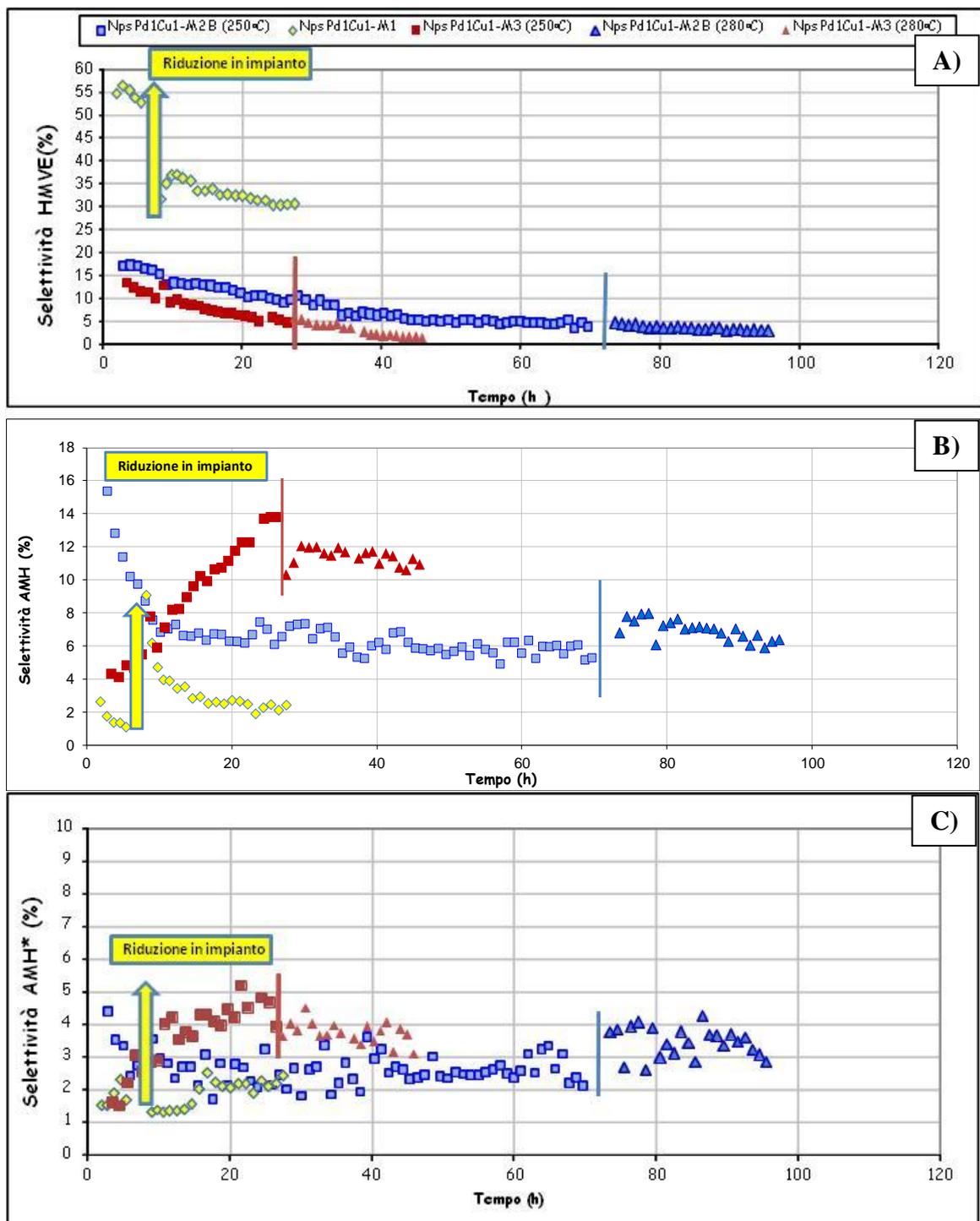


**Grafico 5-50:** Selettività in MVE in funzione del tempo di marcia su catalizzatori Pd1Cu1 ottenuti utilizzando nanoparticelle preformate e supportate su GRACE® DAVICAT - 1401 (Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M3) e MCM-41 trattati con la calcinazione a 540°C (Nps-Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1) o con lo scambio ionico (Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 B).

La selettività in MVE nei campioni della serie M2 B e M3 risulta stabile nel tempo (55%) a 250°C, il campione calcinato differisce dai campioni di queste due serie fino al trattamento di riduzione dopo il quale questo catalizzatore raggiunge le stesse selettività. Questo risultato denota l'importanza delle fase attiva ridotta nella selettività ad MVE e suggerisce la presenza di questa fase metallica nei catalizzatori Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M2 B e Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M3. Inoltre è possibile riscontrare che all'aumentare della temperatura, la selettività aumenta stabilizzandosi intorno a 58% per il campione su GRACE® DAVICAT - 1401 e intorno a 62% per il campione su MCM-41.

Nonostante queste variazioni i risultati ottenuti per quanto riguarda la selettività in MVE non presentano grosse differenze fra i catalizzatori analizzati, mostrando come le variazioni sintetiche introdotte non influiscano in maniera incisiva sulla selettività in MVE.

Gli andamenti per quanto riguarda i sottoprodotti di reazione sono mostrati in Grafico 5-51.



**Grafico 5-51:** Selettività in **A)** HMVE, **B)** AMH, **C)** AMH\* in funzione del tempo di marcia su catalizzatori Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub> ottenuti utilizzando nanoparticelle preformate e supportati su GRACE® DAVICAT - 1401 (Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M<sub>3</sub>) e MCM-41 trattati con la calcinazione a 540°C (Nps-Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M<sub>1</sub>) o con lo scambio ionico (Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M<sub>2</sub> B).

Il confronto delle selettività dei sottoprodotti per i campioni Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M<sub>1</sub> , M<sub>2</sub> B ed M<sub>3</sub> evidenzia che:

- La selettività in HMVE dei campioni M2 B ed M3 mostra un andamento decrescente (da 18% a 3%) non influenzato dalla temperatura. Il campione della serie M1, una volta ridotto in impianto, mostra un andamento simile seppur con valori più elevati (35% - 40%), evidenziando nuovamente il legame esistente fra selettività in HMVE e la presenza della fase ridotta.
- La selettività in AMH del campione supportato su GRACE® DAVICAT - 1401 risulta essere completamente differente rispetto ai sistemi su MCM-41, ed essa cresce a discapito della selettività in HMVE. Questo andamento riscontrato anche nel test con i cloruri (Grafico 5-47) indica come per la formazione di questo sottoprodotto risulti discriminante il supporto e la metodologia di deposizione utilizzata più che la tipologia di fase metallica supportata.
- La selettività in AMH\* non mostra particolare variazione fra i catalizzatori testati mostrando inoltre un andamento indipendente dalla temperatura e si attesta intorno al 2% - 4%.

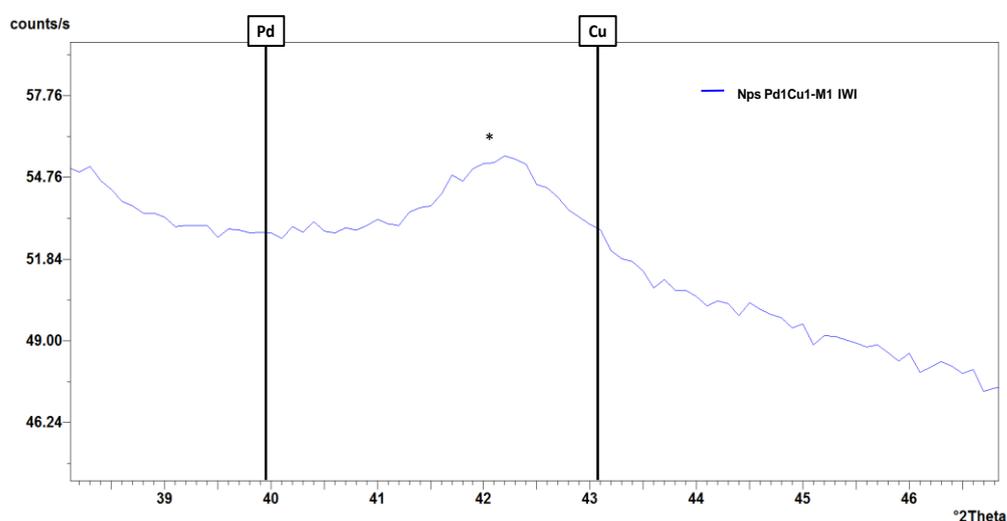
Dal confronto appena effettuato si evince che le maggiori differenze nei catalizzatori sintetizzati con precursori di nanoparticelle preformate riguardano la conversione di AM, la selettività in HMVE ed AMH.

L'aumento di conversione riscontrato nel campione della serie M1 è attribuibile principalmente al processo di riduzione, che porta le particelle di fase metallica dallo stato di ossido misto PdCuO<sub>2</sub> dove il rame segrega probabilmente sulla parte esterna della particella, fase metallica ridotta dove i metalli risultano avere un minor grado di interazione. La selettività in HMVE decresce nel tempo ed è legata alla presenza di fase ossidate sulla superficie (CuO) che forse non permettono il desorbimento dell'MVE generato, con quindi lo sviluppo di reazioni consecutive che portano alla formazione di HMVE. Questa selettività durante il procedere della reazione decresce, mentre aumenta la selettività in MVE, a causa probabilmente dalla riduzione in ambiente di reazione del CuO facilitando il desorbimento di MVE. E' possibile, tuttavia, una spiegazione simile a quella avanzata per il medesimo andamento sui sistemi su MCM-41 mesoporosi in bulk, questa interpretazione non considera necessariamente un andamento consecutivo fra HMVE ed MVE, ma definisce per certo una modificazione del sistema catalitico a causa dell'ambiente di reazione, questo cambiamento può portare il sistema ad essere più o meno selettivo per l'uno o per l'altro prodotto, senza necessariamente definirne la consecutività.

La selettività in AMH mostra andamenti simili per i campioni su MCM-41 (M1 una volta ridotto) e differenti per i campioni su GRACE® DAVICAT - 1401 mostrando l'effetto del supporto o della metodologia di inserimento dei metalli sulla selettività di questo sottoprodotto. Questo effetto già riscontrato con i catalizzatori ottenuti da precursori cloruri su GRACE® DAVICAT - 1401 (Pd1Cu1-M3), pare essere collegato con i catalizzatori con nanoparticelle alla diminuzione della selettività in HMVE, suggerendo un meccanismo di reazione che vede l'AMH favorito da una fase metallica che si sviluppa durante la reazione che però porta alla formazione del prodotto saturo HMVE.

Allo scopo di separare l'effetto del supporto dall'effetto della metodologia di introduzione della fase metallica, è stata impregnata con Nps Pd-Cu tramite IWI un MCM-41 sintetizzata in precedenza, nella quale il templante è stato rimosso tramite calcinazione. Questo catalizzatore è stato poi testato nella reazione di idrodeclorurazione e posto a confronto in particolare con Nps- Pd1Cu1-M1 per vedere gli effetti sulla reazione della differente introduzione sull'MCM-41 delle nanoparticelle Pd-Cu.

Il sistema così preparato è stato calcinato a 300°C trattamento riservato anche ai catalizzatori su GRACE® DAVICAT - 1401 e sottoposto ad analisi XRD (Grafico 5-52).

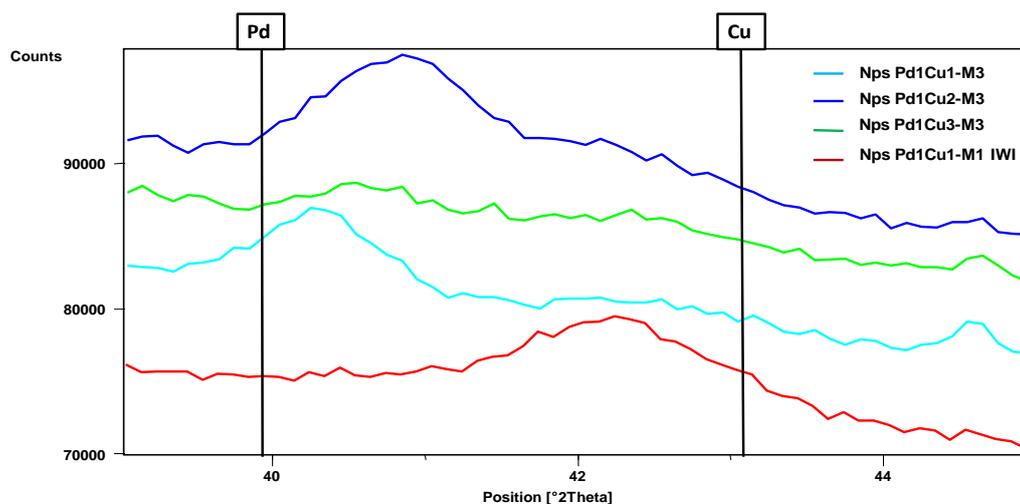


**Grafico 5-52:** Analisi XRD di Nps Pd1Cu1-M1 IWI. \* riflesso relativo alla fase mista Pd/Cu.

Il diffrattogramma mostra un riflesso a 42 °2θ relativo alla fase mista Pd/Cu. L'analisi XRD del campione bulk è già stata riportata nel Grafico 5-22, in cui si è osservata la presenza di una fase mista ossidata per il campione calcinato e una fase mista ridotta con riflesso a 41 gradi 2θ. La differenza nei valori letti sull'asse delle ordinate è dovuta all'acquisizione con due differenti strumenti.

Il confronto dei due diffrattogrammi permette di verificare che nonostante l'assenza di un trattamento di riduzione le nanoparticelle inserite tramite IWI mostrano una fase ridotta, che tuttavia pare essere caratterizzata da un maggior contenuto di Cu rispetto a quelle inserite con la metodologia bulk.

Da notare inoltre che rispetto agli altri campioni impregnati su GRACE® DAVICAT - 1401 (Grafico 5-53Grafico 5-45) preparati con la medesima metodologia, il catalizzatore su MCM-41 mostra un riflesso più spostato verso il Cu evidenziando il ruolo del supporto nella determinazione della composizione della fase mista Pd/Cu.



**Grafico 5-53:** Analisi XRD di Nps Pd1Cu1-M1 IWI confrontato con gli analoghi catalizzatori su GRACE® DAVICAT - 1401 a differente contenuto di rame.

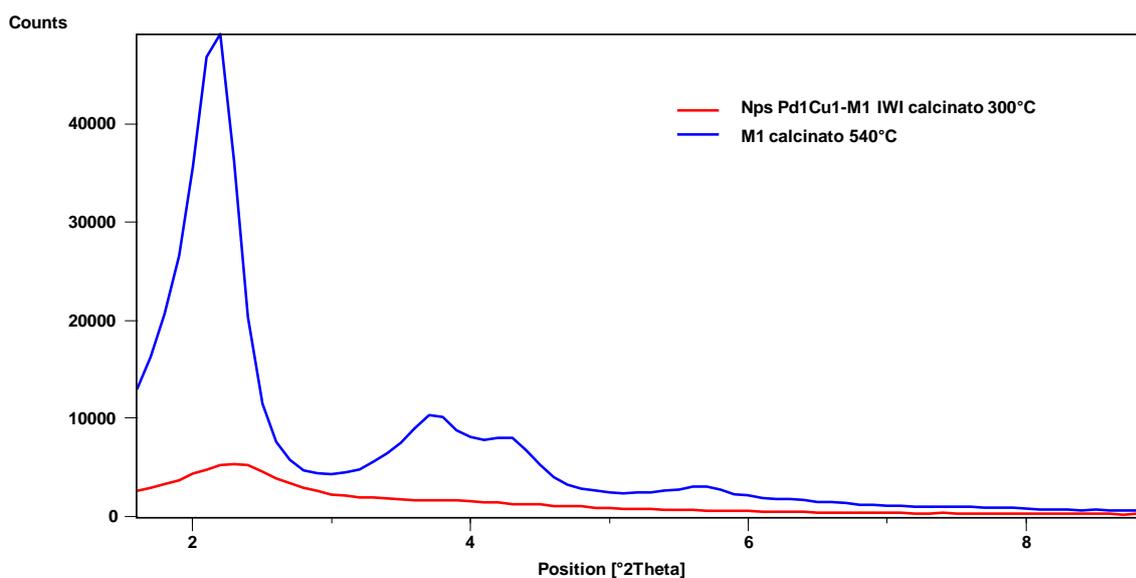
Da queste evidenze è possibile ipotizzare che il supporto commerciale GRACE® DAVICAT - 1401 favorisca la formazione sulla sua superficie di una fase mista a maggior contenuto di Pd, mentre l'MCM-41 favorisce una fase mista con una maggior quantità di rame. Si ricorda, riportando di seguito il Grafico 5-4, che le nanoparticelle preformate con composizione Pd1Cu1 mostrano all'analisi XRD un riflesso a  $41^\circ 2\theta$ . Osservando il Grafico 5-53 è possibile notare che nessuno dei catalizzatori Pd1Cu1 mostra riflessi in tale zona indicando modificazioni di tale fase metallica preformata durante i processi che portano alla sintesi dei catalizzatori.

L'analisi porosimetrica effettuata su questi campioni e posta a confronto con i rispettivi supporti è riportata in Tabella 5-13.

Campione	Area superficiale (m <sup>2</sup> /g)	Area superficiale dei micropori (m <sup>2</sup> /g)	Area superficiale dei mesopori (m <sup>2</sup> /g)	Diametro medio dei pori (Å)	Diametro medio dei mesopori (Å)	Diametro medio dei canali (DFT) (Å)
M1	1109	470	639	44	46	42
Nps Pd <sub>1</sub> Cu <sub>1</sub> -M1 IWI	626	288	338	31	53	-

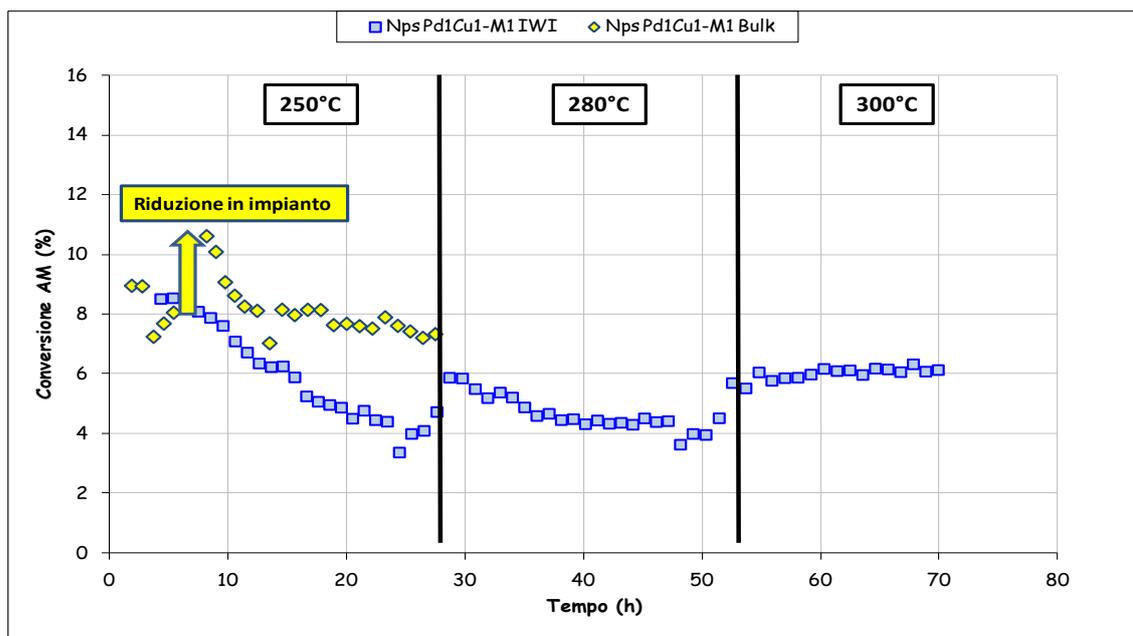
**Tabella 5-13:** Analisi porosimetriche del catalizzatore Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 IWI ottenuto tramite IWI posto a confronto con il supporto di partenza M1

La deposizione di nanoparticelle tramite IWI, come evidenziato dalla Tabella 5-13 porta ad una generale diminuzione dell'area superficiale dei supporti. Dall'analisi XRD (Grafico 5-54:) si nota inoltre che questa metodologia di deposizione altera fortemente la struttura cristallina del solido, che non mostra più i riflessi caratteristici di MCM-41.



**Grafico 5-54:** Analisi XRD effettuate a bassi angoli di MCM-41 calcinata (M1) e di Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 IWI

I metalli così introdotti sui supporti si posizionano sia su i micro che i meso pori del supporto, diminuendo fortemente l'area superficiale (30-50%). Il confronto fra i test catalitici effettuati sui campioni supportati su MCM-41 bulk ed IWI è riportato nel Grafico 5-55 eGrafico 5-56.

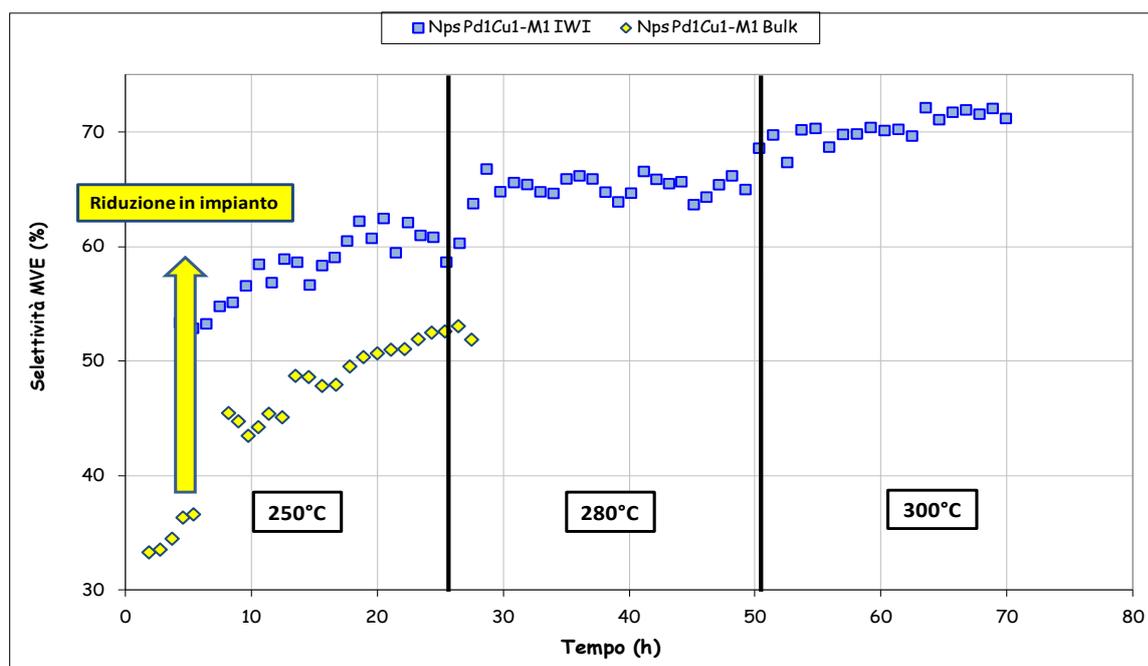


**Grafico 5-55:** Conversione di AM durante i test catalitici a 250°C, 280°C e 300°C del sistema con nanoparticelle Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 IWI e del sistema bulk su MCM-41 Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1.

Le conversioni nella reazione di idrodeclorurazione di questi due sistemi mostrano un andamento simile con una conversione iniziale elevata (intorno al 10%) che diminuisce poi nel tempo fino a 7% per il sistema bulk e 4% per quello IWI. In particolare è da notare che questo andamento viene esibito dal sistema bulk unicamente dopo riduzione in impianto a 330°C; questo comportamento indica che dopo questo trattamento i due catalizzatori mostrano una fase attiva simile, ma diversamente disponibile che determina la differenza riscontrata nei valori assoluti di conversione dopo 28 ore di reazione.

Il catalizzatore IWI è stato testato inoltre a temperature di 280°C e 300°C, successivamente all'incremento di temperatura si è notato in entrambi i casi un lieve incremento della conversione di AM. Tuttavia a 280°C si verifica nuovamente una leggera disattivazione (da 6% a 4%) che non si riscontra a 300°C, questo comportamento è dovuto probabilmente ad una riattivazione del catalizzatore, dovuto all'idrogeno presente nell'ambiente di reazione.

Questa evidenza porta a concludere che il catalizzatore per quanto riguarda la conversione mostra un comportamento positivo all'aumentare della temperatura, inoltre può fornire indicazioni sulla natura della disattivazione del catalizzatore. In particolare si presume che questa derivi da parziale ossidazione della fase metallica o dalla copertura di questa con un composto che viene eliminato alla temperatura di 300°C in idrogeno.



**Grafico 5-56:** Selettività in MVE durante i test catalitici a 250°C, 280°C e a 300°C del sistema con nanoparticelle Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 IWI e del sistema bulk su MCM-41 Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1.

Il confronto delle selettività del prodotto principale MVE (Grafico 5-56) e dei sottoprodotti HMVE, AMH e AMH\* (Grafico 5-57) mostra:

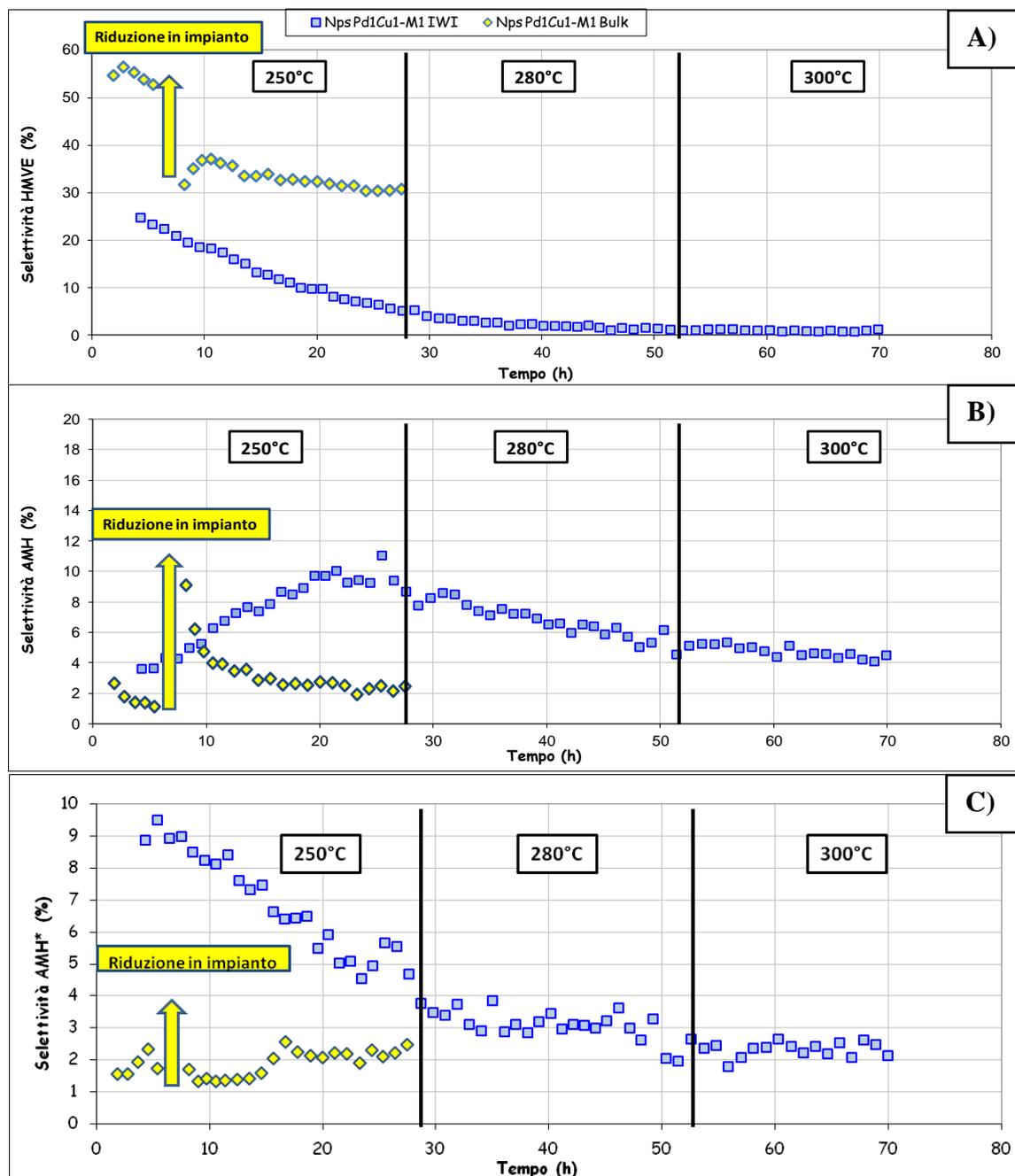
- Le selettività in MVE per entrambi i sistemi analizzati crescenti con il tempo di reazione, questo andamento si delinea fin dalle prime ore di reazione e continua a crescere nel tempo con una pendenza invariata all'aumentare della temperatura.
- La selettività in HMVE del catalizzatore impregnato su MCM-41 decrescente nel tempo di reazione ed indipendente dalla temperatura. Il confronto fra i due andamenti mostra come la differente metodologia di inserimento dei metalli sul supporto possa influenzare l'attività catalitica di questi sistemi facendo passare da una selettività in HMVE superiore al 50% per il campione bulk alla metà per il campioni IWI. Da questa evidenza si può supporre l'esistenza sui due catalizzatori di specie attive differenti.
- La selettività in AMH crescente (fino al 10%), opposto a quella del sistema bulk, che però poi decresce all'aumentare della temperatura fino a tornare ai valori iniziali (4%). Questo andamento mostra come all'aumentare della temperatura diminuiscano le molecole sature a favore di prodotti di decomposizione del reagente. Da evidenziare che questa è l'unica selettività che subisce una variazione all'aumentare della temperatura.

- La selettività in AMH\* decrescente con valori assoluti inizialmente più alti (10%) del campione bulk (3%).

Il sistema analizzato ha mostrato la capacità di aumentare la conversione del reagente e diminuire la selettività in AMH all' aumentare della temperatura, ed indipendentemente da essa ha mostrato una selettività crescente in MVE a discapito delle selettività in HMVE e AMH.

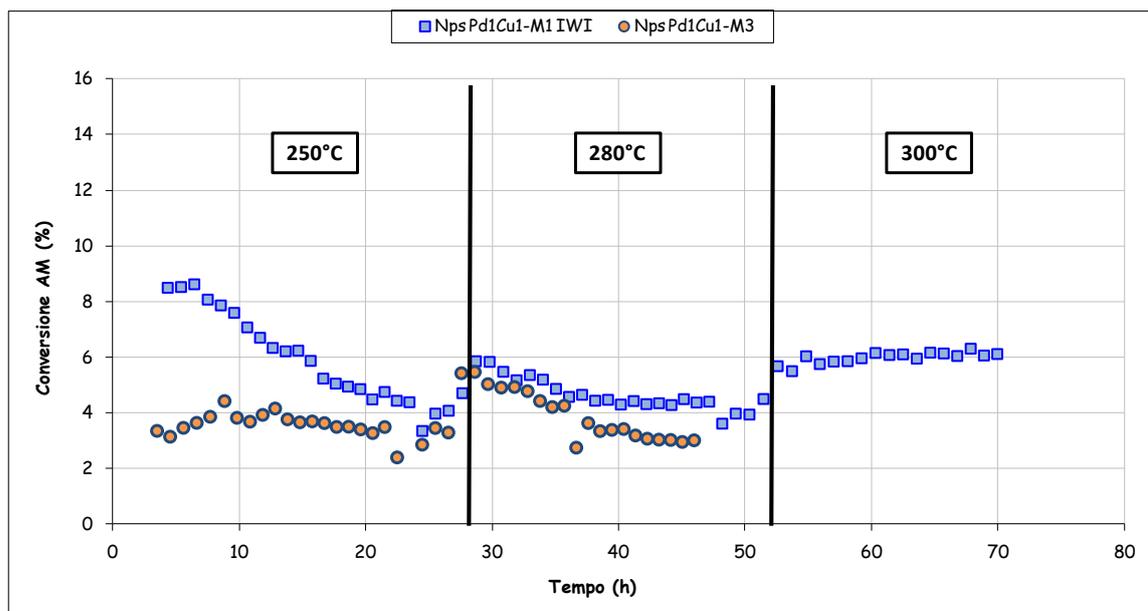
Le acque di lavaggio dei gas in uscita dal reattore hanno acquisito durante lo svolgimento del test di Nps Pd1Cu1-M1 IWI a 300°C una colorazione opaca. Al fine di investigare la fonte di questa variazione, le acque sono state estratte con triclorometano ed analizzate tramite GC-MS: questa analisi pare indicare che l'andamento ad elevata temperatura della selettività in AMH sia stato generato dall'incremento della produzione di tetracloroetilene. Tuttavia da queste acque è stato separato anche un solido in quantità troppo esigua per poter essere analizzato.

Questo catalizzatore nonostante abbia una conversione inferiore rispetto al sistema bulk mostra un'ottima selettività in MVE (70% dopo 70 ore di reazione) e una bassa selettività nei sottoprodotti noti di questa reazione, a 300°C mostra un'elevata selettività in prodotti di decomposizione del reagente (ad esempio CF<sub>4</sub>) che si attestano intorno al 25%. Tuttavia la selettività maggiore a 300°C in MVE è un dato incerto, a questa temperatura molti dei sottoprodotti derivanti dalla decomposizione di AM non sono rilevabili dal sistema di analisi oppure vengono fermati dai sistemi di abbattimento dell'HCl (come il tetracloroetilene rilevato tramite GC-MS), pertanto non è possibile rilevare tutti i composti e quindi non è possibile definire con certezza la composizione in MVE della miscela uscente. La differente tipologia di reattività fra i due sistemi qui riscontrata è da attribuirsi ad una differente fase metallica presente sui catalizzatori dovuta sia al differente metodologia di inserimento, che può introdurre una diversa accessibilità ai siti attivi, sia ai differenti trattamenti termici che sono seguiti a questi procedimenti: calcinazione a 540°C e riduzione a 330°C in impianto il campione bulk, e il trattamento in aria a 300°C per quello impregnato.



**Grafico 5-57:** Selettività in A) HMVE, B) AMH, C) AMH\* durante il test catalitico a 250°C, 280°C e 300°C del sistema con nanoparticelle Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 IWI e del sistema bulk su MCM-41 Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1.

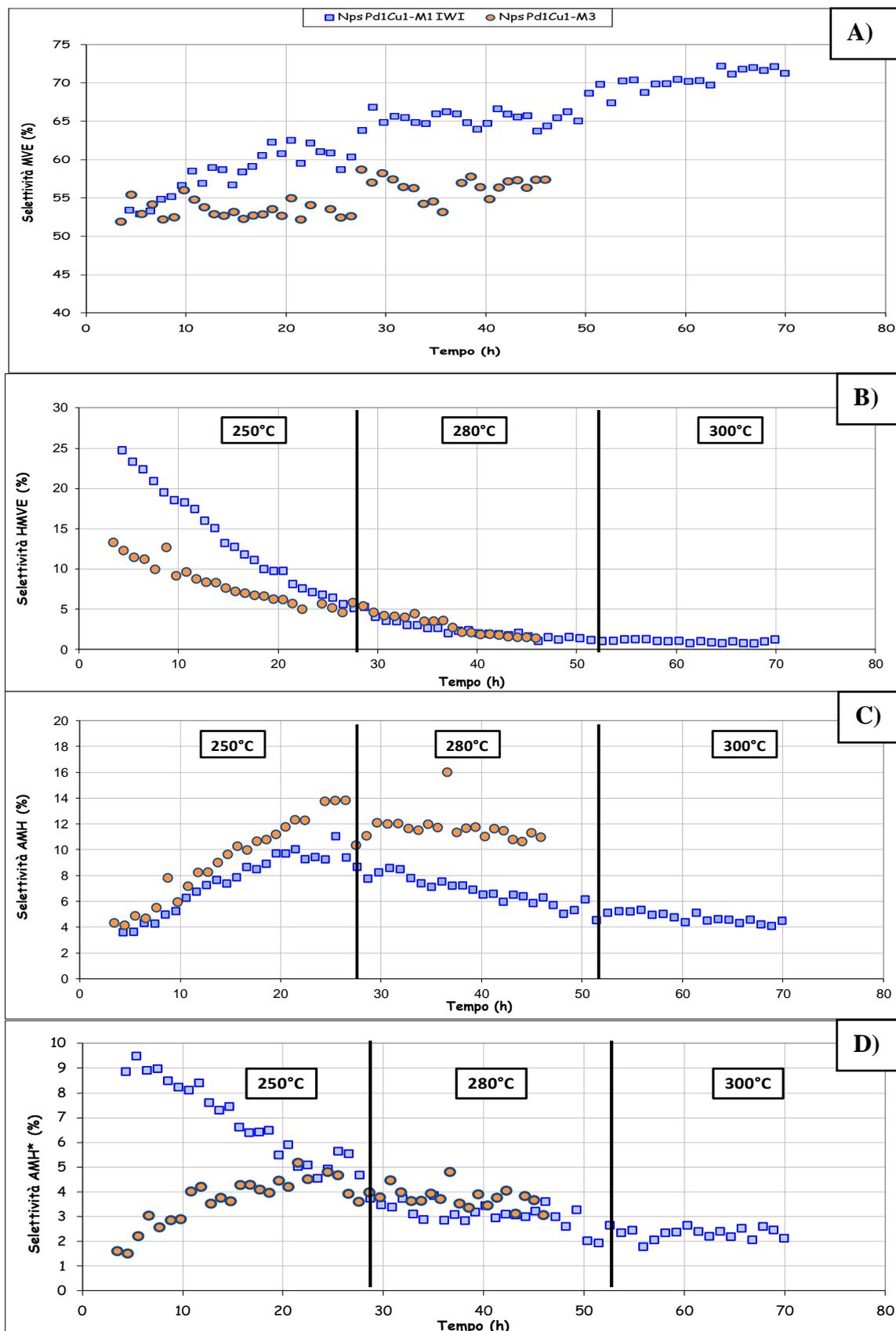
Il catalizzatore IWI su MCM-41 è stato posto a confronto con i catalizzatori preparati per impregnazione su GRACE® DAVICAT - 1401 con nanoparticelle al fine di analizzare, all'interno di questi sistemi, quale sia l'effetto dei supporti silicei impiegati nella reazione di idrodeclorurazione di AM ad MVE. In particolare, risulta utile porre a confronto il catalizzatore Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 IWI con Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M3.



**Grafico 5-58:** Conversione di AM ottenuta durante i test catalitici a 250°C, 280°C e 300°C dei sistemi con nanoparticelle Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 IWI posto a confronto con il sistema IWI su GRACE® DAVICAT - 1401 Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M3.

Dal confronto dei test catalitici (Grafico 5-58 e Grafico 5-59) ottenuti con i sistemi supportati su MCM-41 o su GRACE® DAVICAT - 1401 è emerso che il catalizzatore impregnato sulla silice amorfa presenta i medesimi andamenti generali di quello su MCM-41 compreso l'andamento fra HMVE e MVE, ma si riscontrano alcune differenze. Il campione su silice amorfa mostra una minor conversione di AM ed una minor tendenza nella selettività di MVE ad aumentare col tempo di reazione.

L'AMH\* invece è l'unico sottoprodotto che mostra un andamento differente nei due sistemi. Questo sottoprodotto con il supporto amorfo esibisce un andamento decrescente mentre con l'MCM-41 mostra un aumento, suggerendo nel primo caso un meccanismo di reazione che immagina l'AMH\* come intermedio di reazione, mentre nel secondo caso come sottoprodotto parallelo. Tuttavia nel sistema su GRACE® DAVICAT - 1401 osservando le selettività di reazione queste risultano difficilmente correlabili fra loro, indicando per questo sistema la formazione maggiore di prodotti di decomposizione dell'AM (per una selettività di circa il 30%).

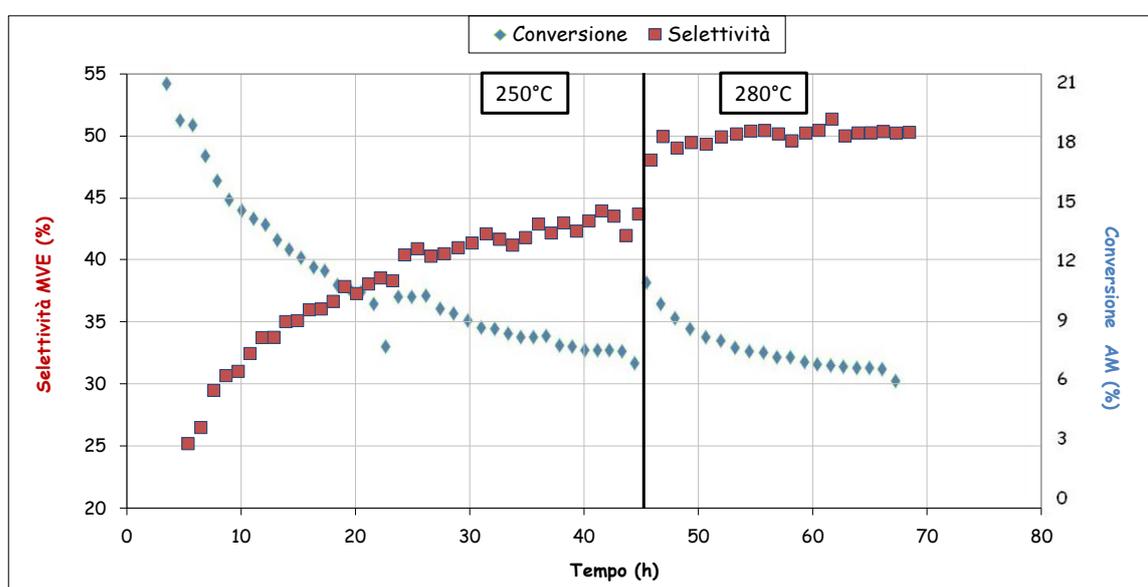


**Grafico 5-59:** Selettività in A) MVE, B) HMVE, C) AMH, D) AMH\* durante i test catalitici a 250°C, 280°C e 300°C dei sistemi con nanoparticelle Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M1 IWI e del sistema IWI su GRACE® DAVICAT - 1401 Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M3.

Sul sistema su GRACE® DAVICAT - 1401 ottenuto a partire da nanoparticelle sono inoltre stati sintetizzati e testati sistemi a differente contenuto di Cu per poter identificare l'effetto della presenza di questo metallo sulla reazione di idrodechlorurazione di AM.

Inizialmente è stato studiato il sistema monometallico senza rame (Nps Pd-M3), dove le nanoparticelle impregnate non sono più composte da una lega mista ma da un unico metallo, il palladio.

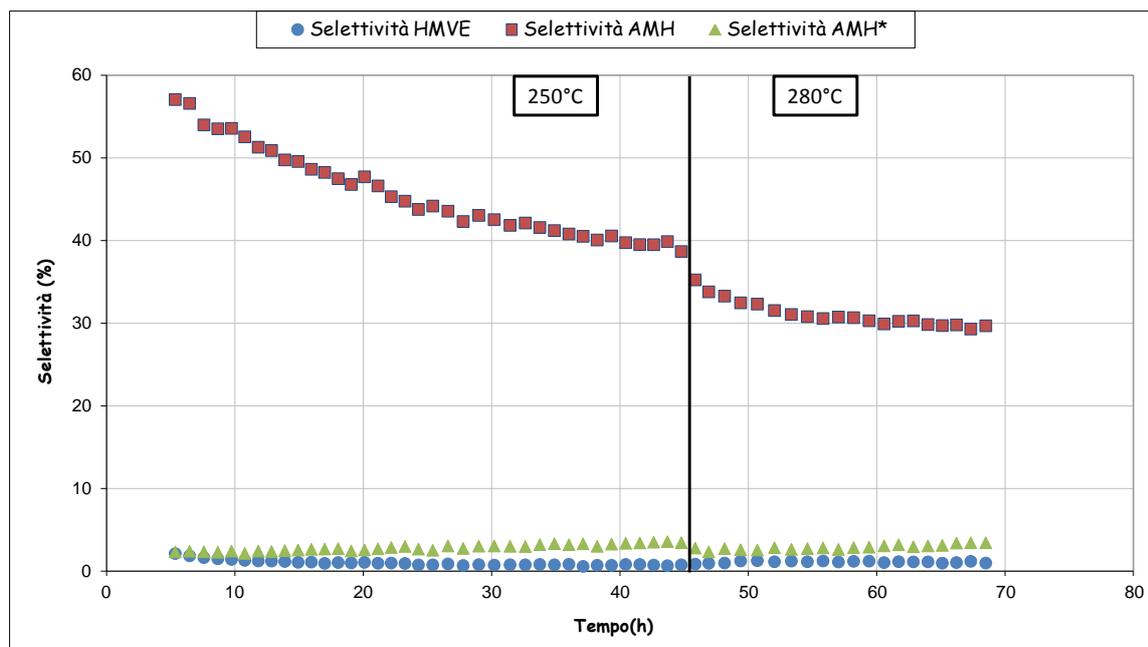
In Grafico 5-60 sono riportate la conversione di AM e la selettività in MVE per la reazione di idrodechlorurazione effettuata con catalizzatore monometallico Nps Pd-M3 a 250°C e a 280°C.



**Grafico 5-60:** Conversione di AM e selettività in MVE di Nps Pd-M3 nella reazione di idrodechlorurazione a 250°C e a 280°C.

La conversione di questo sistema mostra un andamento decrescente nel tempo, interrotto unicamente dall'aumento di temperatura che porta ad incremento rapido (5%) della conversione, seguito da fenomeni di disattivazione. La selettività in MVE invece aumenta nel tempo seguendo la disattivazione del catalizzatore, questo parametro tuttavia si stabilizza per valori intorno a 45% dopo 35 ore di reazione a 250°C e per valori intorno a 50% a 280°C riscontrando quindi una certa influenza della temperatura.

In Grafico 5-61 è riportata la selettività nei sottoprodotti HMVE, AMH ed AMH\* del sistema catalitico monometallico a 250°C e a 280°C.



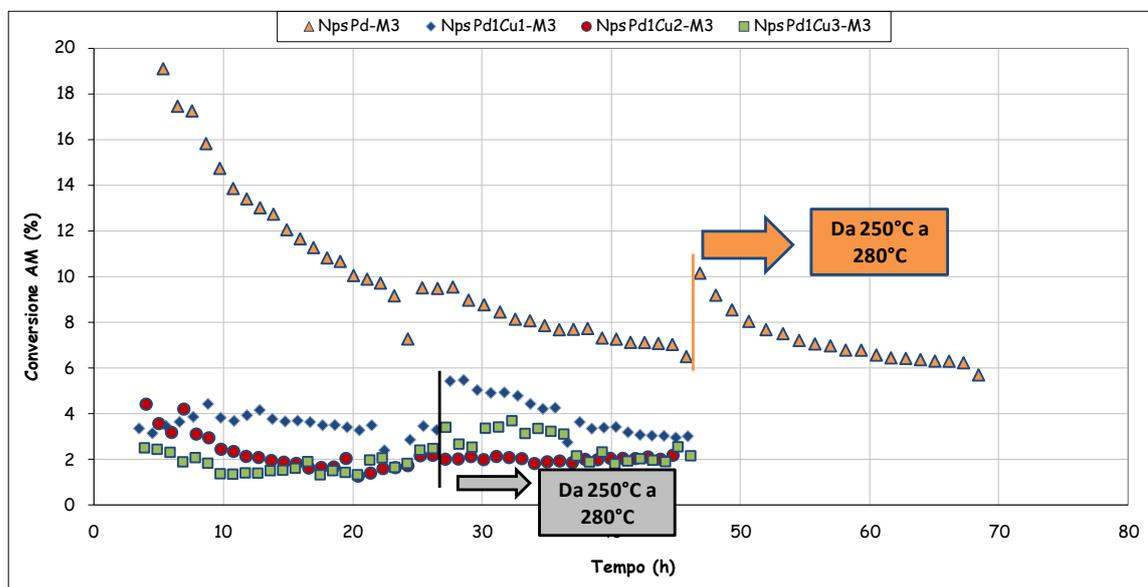
**Grafico 5-61:** Selettività nei sottoprodotti HMVE, AMH e AMH\* di Nps Pd-M3 nella reazione di idrodeclorurazione di AM ad MVE a 250°C e a 280°C.

Il sistema mostra una selettività nei sottoprodotti insaturi (AMH\* ed HMVE) molto bassa e scarsamente influenzata dalla temperatura. La presenza della fase monometallica di palladio dimostra tuttavia un forte potere idrogenante che si riscontra nella formazione del prodotto saturo AMH. Questa particolare reattività del sistema decresce nel tempo a causa di fenomeni di disattivazione del palladio metallico favorendo la selettività in prodotti insaturi come l'MVE .

L'aumento di temperatura da 250°C a 280°C non ha sortito effetti tangibili sulla reattività del sistema che tuttavia mostra, con la temperatura un leggero aumento di conversione al quale segue però una diminuzione della selettività in AMH indicando che la disattivazione del sistema verso composti saturi è incentivata da un aumento della temperatura.

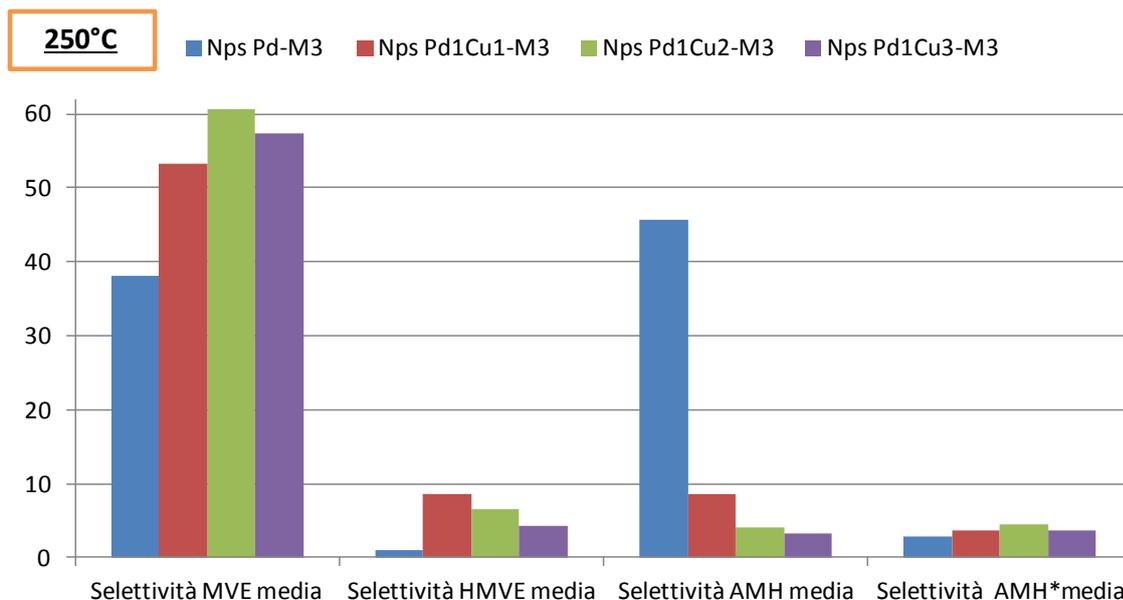
Questa prova mostra l'efficacia del palladio nella reazione con l'AM, ma evidenzia anche come questa reattività sia indirizzata principalmente su prodotti di reazione saturi e porti alla veloce disattivazione del sistema che non risulta reversibile all'aumentare della temperatura, suggerendo un fenomeno di disattivazione non correlato all'assorbimento superficiale di molecole sulla fase attiva. Questi risultati evidenziano la necessità dell'inserimento del Cu allo scopo di moderarne l'attività idrogenante, e così indirizzarne la reattività verso il prodotto insaturo desiderato.

In Grafico 5-62 sono stati riportate le conversioni in AM ottenute con i test catalitici a 250°C e a 280°C sui catalizzatori nanoparticellari a differente contenuto di Cu.



**Grafico 5-62:** Conversione di AM durante i test catalitici dei sistemi con nanoparticelle a differente contenuto di Cu, Nps Pd-M3, Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M3, Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>-M3 e Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>3</sub>-M3.

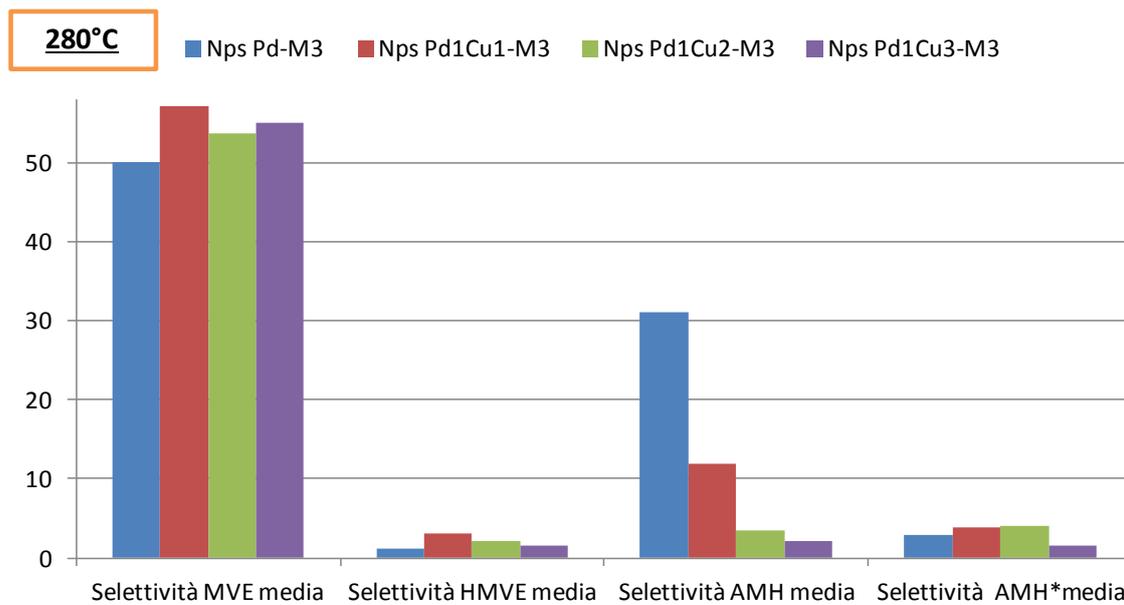
La conversione dei sistemi bimetallici risulta tendenzialmente bassa (2% - 4%), e all'aumentare della temperatura si può notare che essi mostrano un decremento di conversione proporzionale alla quantità di Cu presente nella fase attiva, suggerendo un effetto inibitorio di questo metallo sulla conversione dell'AM causato dalla diminuzione del potere idrogenante del Pd. A causa delle basse conversioni riscontrate, le selettività di questi sistemi in funzione del tempo di reazione risultano di difficile interpretazione, pertanto sono state poste in istogramma le medie delle selettività nei vari prodotti e sottoprodotti alle due differenti temperature di reazione. Questi istogrammi sono rappresentati nel Grafico 5-63 e Grafico 5-64.



**Grafico 5-63:** Selettività medie di MVE, HMVE, AMH ed AMH\* durante i test catalitici a 250°C dei sistemi con nanoparticelle a differente contenuto di Cu, Nps Pd-M3, Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M3, Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>-M3 e Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>3</sub>-M3.

Dal confronto di questi dati è possibile affermare che la selettività in MVE risulta assumere valori intorno a 55% - 60% per tutti i catalizzatori bimetallici sia a 250°C che a 280°C. In particolare è possibile evidenziare un aumento della selettività all'aumentare del Cu. Questo trend si può giustificare con una maggior inibizione dell'attività idrogenante del Pd da parte del rame.

Questi sistemi hanno mostrato come questo metallo riduca, nella reazione di idrodechlorurazione di AM la conversione a favore di una maggiore selettività in MVE. La presenza di Cu influisce sulla formazione di AMH che decresce fortemente all'aumentare di questo metallo, confermando l'ipotesi che il rame inserito all'interno del supporto insieme al palladio sposti la selettività del sistema lontano dai composti saturi, preferiti dal catalizzatore monometallico a base di Pd.



**Grafico 5-64:** Selettività medie di MVE, HMVE, AMH ed AMH\* durante i test catalitici a 280°C dei sistemi con nanoparticelle a differente contenuto di Cu, Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>-M3, Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>-M3 e Nps Pd<sub>1</sub>Cu<sub>3</sub>-M3

- 
- <sup>1</sup> A. Śrębowata, *Catalysis Today*, **175**, 576–584, (2011).
- <sup>2</sup> N. Barrabes, *Journal of Catalysis*, **263** 239–246, (2009).
- <sup>3</sup> M. Bonarowska, K. Karpinski et al., Supported palladium-copper catalysis: Preparation and catalytic behavior in hydrogen-related reactions, *Catal. Today*, (2014), in press.
- <sup>4</sup> T. Mori, *Applied Catalysis A*, **271**, 69–76, (2004).
- <sup>5</sup> T. Mori, *Catal. Today*, **88**, 111-120, (2004).
- <sup>6</sup> N. Barrabés, *Applied Catalysis A*, **453**, 130– 141, (2013).
- <sup>7</sup> 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)
- <sup>8</sup> Blosi, M., Albonetti, S., Ortelli, S., Costa, A.L., Ortolani, L., Dondi, M. *New Journal of Chemistry* Vol. 38, **4**, 1401-1409, (2014).
- <sup>9</sup> Blosi, M., Albonetti, S., Dondi, M., Martelli, C., Baldi, G. *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 13, **1**, 127-138, (2011).
- <sup>10</sup> Albonetti, S., Blosi, M., Gatti, F., Migliori, A., Ortolani, L., Morandi, V., Baldi, G., Barzanti, A., Dondi, M. *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 175, 621-624, (2010).
- <sup>11</sup> N. Lang, A. Tuel, *Chem. Mater.* **16**, 1961-1966, (2004).
- <sup>12</sup> F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **65**, 1-29 (2003).
- <sup>13</sup> S. Andreoli "Preparazione e caratterizzazione di catalizzatori PdCu/MCM-41 e loro utilizzo nella reazione di idrodechlorurazione" Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale A.A. **2012/2013**, Università degli Studi di Bologna.
- <sup>14</sup> Y. -Y. Zhu, S. -R. Wang, L. -J. Zhu, X. -L. Ge, X. -B. Li, Z. -Y. Luo, *Catal. Letters* **135**, 275-281 (2010).
- <sup>15</sup> H. Yu, E. M. Kennedy, A. A. Adesina, B. Z. DLugogorski, *Cat. Surf. From Asia* **10**, 40 (2006).
- <sup>16</sup> P. Ramamurthy, E.A. Secco, *Canadian Journal of Chemistry*, **47**, 2185, (1969).
- <sup>17</sup> B-C. Meng, Z-Y. Sun, J-P. Ma, G-P. Cao, W-K. Yuan, *Catal. Letters* **138**, 68-75 (2010).

## 6 Conclusioni

Nel corso di questo lavoro di tesi è stata ottimizzata la preparazione di catalizzatori a base di Pd e Cu supportati su SiO<sub>2</sub> mesoporose. In particolare, si è cercato di controllare la formazione delle diverse fasi, metalliche ed ossidiche, e di determinarne l'effetto sulla 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).

Seguendo i lavori precedentemente effettuati sull'idrodeclorurazione di AM dal mio gruppo di ricerca, nel corso di questo lavoro sono stati investigati inizialmente sistemi silicei mesoporosi con distribuzione dei pori esagonale (MCM-41). Di questi sistemi si è ottimizzata la produzione, verificando l'efficacia delle sintesi precedentemente messe a punto e dimostrando che l'ottenimento del materiale mesoporoso è possibile anche diminuendo i tempi di trattamento idrotermale e la quantità di templante.

All'ottimizzazione del metodo di sintesi è stata seguita quella sulla procedura di post-trattamento, in particolare è stata sperimentata una nuova metodologia di trattamento di rimozione del templante che ha permesso, tramite scambio ionico con NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, di evitare la calcinazione a 540°C e di rimuovere a 60°C, efficacemente, il tensioattivo responsabile dell'organizzazione delle porosità nel solido. Questa metodologia comporta la formazione di una struttura a minor cristallinità, ma permette di controllare l'accrescimento delle dimensioni della fase attiva metallica supportata su MCM-41.

La fase metallica a base di Pd e Cu è stata introdotta nel supporto tramite metodologie diverse:

- a) metodologia "bulk", che prevede l'inserimento dei metalli durante la sintesi del supporto
- b) metodologia *incipient wetness impregnation* (IWI) dove i metalli sono depositati sulla superficie del supporto già sintetizzato.

Per verificare l'effetto del tipo di precursore sulle fasi metalliche formate, il Pd e il Cu sono stati inseriti sottoforma di precursori clorurati o di nanoparticelle monometalliche o bimetalliche preformate.

La sintesi delle nanoparticelle (Figura 6-1) Pd e PdCu, in particolare, è stata effettuata in ambiente acquoso basico con un riducente economico, non tossico, a basso impatto ambientale e proveniente da fonti rinnovabili (glucosio), utilizzando come precursori dei metalli PdCl<sub>2</sub> e CuSO<sub>4</sub> e come stabilizzante sterico ad alto peso molecolare il polivinilpirrolidone (PVP).

La reazione di sintesi è molto efficiente e la resa di reazione è totale come dimostrato dalle analisi XRF.

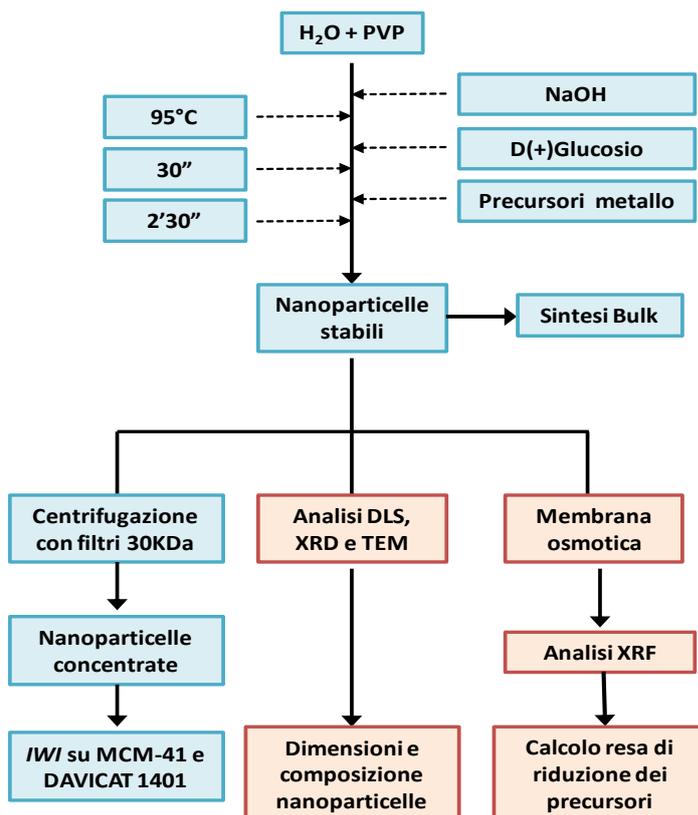
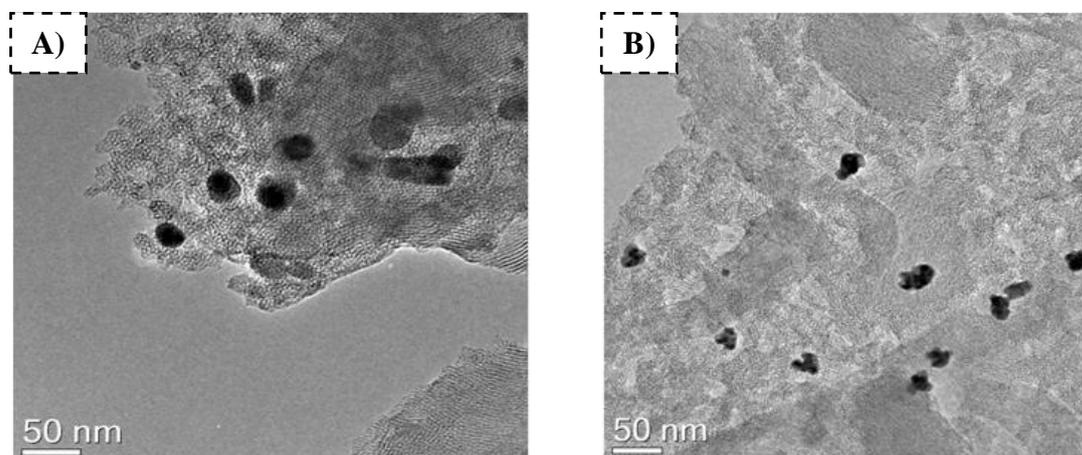


Figura 6-1: Schema di sintesi e caratterizzazione nanoparticelle

Le nanoparticelle sintetizzate, sono state caratterizzate mediante DLS, XRD e TEM. Le analisi hanno dimostrato la formazione di sistemi a dimensione piuttosto piccola (3 nm - 5 nm) e con composizione omogenea. Studiando l'effetto del rapporto Pd/Cu su questi materiali è stato evidenziato che le dimensioni delle nanoparticelle aumentano all'aumentare del contenuto di Cu e formano leghe intermetalliche con un contenuto di Cu maggiore. Poiché il Cu ha un basso potenziale di riduzione ed è più facilmente ossidabile rispetto al Pd, si può ipotizzare che nel corso dei diversi trattamenti termici tenda a disporsi sulla superficie esterna della particella.

Lo studio dei sistemi bimetallici introdotti tramite la metodologia bulk, utilizzando i cloruri metallici ha evidenziato che questo metodo non modifica la struttura dell'MCM-41, né in termini di cristallinità né per quanto riguarda le caratteristiche superficiali.

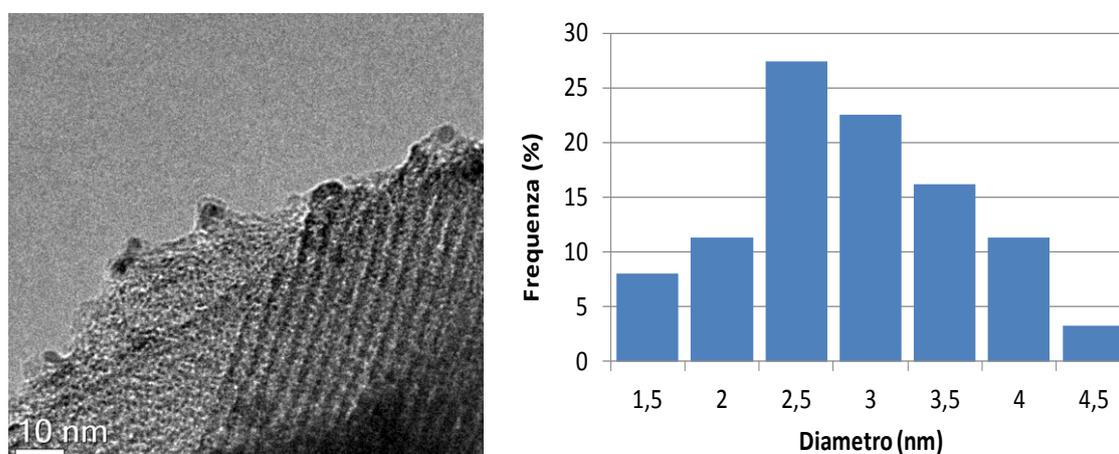
L'analisi TEM (Figura 6-2) e XRD ha però dimostrato che sia lo scambio ionico che il trattamento di calcinazione a 540°C portano alla formazione di aggregati di dimensione elevata, localizzandone la formazione durante la sintesi dei solidi.



**Figura 6-2:** Analisi TEM dei campioni bulk derivanti da cloruri in MCM-41 trattati tramite **A)** calcinazione a 540°C e **B)** scambio ionico.

Per evitare questo fenomeno di accrescimento della dimensione della fase attiva, i catalizzatori sono stati preparati utilizzando nanoparticelle Pd/Cu preformate, e usando lo scambio ionico per l'eliminazione del template.

Le nanoparticelle introdotte con questa metodologia si mantengono allo stato metallico (contrariamente a quelle calcinate) ed esibiscono in Figura 6-3 dimensioni ridotte (3 nm - 5 nm) dimostrando come questo metodo di trattamento dei solidi permetta di mantenere le dimensioni e la composizione originale, evitando fenomeni di segregazione di fase o di aggregazione termica.



**Figura 6-3:** Immagini TEM, con distribuzione delle dimensioni del campione bulk derivante da nanoparticelle in MCM-41 trattato tramite scambio ionico.

## Capitolo 6 - Conclusioni

Per poter eliminare l'organico residuo (PVP) nel campione e per poter stabilizzare la fase metallica depositata, prima di testare questi catalizzatori in impianto è stato effettuato un trattamento termico a 250°C in aria.

Per poter discriminare quale insieme di caratteristiche sia utile nella reazione di idrodeclorurazione di AM ad MVE, i diversi catalizzatori ottenuti tramite la metodologia bulk sono stati testati in impianto di laboratorio, a 250°C o a 280°C.

Le diverse preparazioni effettuate su MCM-41, da cloruri o da nanoparticelle, calcinati o ottenute mediante scambio ionico mostrano diversi comportamenti durante l'attività catalitica.

I sistemi con i cloruri mostrano una conversione ridotta, con fenomeni di disattivazione nel tempo di reazione, durante il quale la selettività nel prodotto desiderato (MVE) aumenta, mentre decresce quella in HMVE. Questi due prodotti sono pertanto strettamente legati, ed esibiscono per buona parte dei sistemi catalitici testati questo andamento che può essere legato a due differenti fasi attive del catalizzatore.

Un'ulteriore ipotesi avanzata prende in considerazione un rapporto consecutivo fra MVE ed HMVE contrariamente a quanto ipotizzabile sulla base delle forze di legame, dove l'MVE rappresenta il composto intermedio e l'HMVE la molecola finale. Tuttavia quest'ultima ipotesi, risulta difficilmente sostenibile dai dati catalitici in nostro possesso. Visti i risultati è maggiormente sostenibile che l'MVE divenga nel tempo sfavorito a causa di ridistribuzioni della fase attiva operata dall'HCl generato e dall'H<sub>2</sub> presente in reazione (analisi XRD e TEM).

La necessità di una maggiore stabilità termica e ad una miglior composizione della fase attiva, ha portato alla sintesi del sistema nanoparticellare, calcinato a 540°C e ridotto a 320°C. Questo sistema mostra una conversione maggiore rispetto ai sistemi precedenti, ed un andamento di selettività del tutto analogo dopo la riduzione in impianto. Il sistema ossidato, senza riduzione, mostra una selettività differente, orientata fortemente verso la produzione di HMVE (55%) e minimizzando la produzione di AMH. L'HMVE pertanto viene generato presumibilmente dalle particelle del campione non efficacemente ridotte, queste anche negli altri sistemi catalitici con selettività iniziale elevata in HMVE al procedere della reazione passano allo stato metallico a causa delle condizioni riducenti della reazione, diminuendo nel tempo la selettività verso questo prodotto.

I trattamenti effettuati sull'MCM-41 al fine di rimuovere il template senza fenomeni di aggregazione termica forniscono un solido che durante i test catalitici mostra conversioni e selettività indipendenti dalla temperatura (280°C), paragonabili al sistema con

nanoparticelle calcinate, tranne per la selettività in MVE (55%) che rimane costante nel tempo.

Nonostante gli sforzi effettuati per ottenere, con successo, una fase bimetallica PdCu dispersa e di piccole dimensioni su una silice con distribuzione dei pori esagonale, questa mostra una reattività che si discosta di poco dai sistemi precedentemente sintetizzati.

Poiché i parametri modificati sui sistemi bulk MCM-41 non hanno sortito rilevanti effetti sull'attività catalitica è stato deciso di modificare la sintesi dei catalizzatori PdCu, introducendo i metalli, come nanoparticelle o cloruri, tramite *incipient wetness impregnation* (IWI), su MCM-41 e su una silice commerciale mesoporosa ad alta area superficiale (GRACE® DAVICAT - 1401).

Questa nuova metodologia di impregnazione modifica però fortemente la struttura superficiale del supporto, occludendone i pori, sia meso che micro, con una riduzione significativa dell'area superficiale dei supporti.

I catalizzatori IWI derivanti da cloruri, diversamente da quelli ottenuti utilizzando nanoparticelle, necessitano di un trattamento di calcinazione a 540°C e di successiva riduzione a 320°C, l'analisi TPR ed XRD di questi sistemi mostra la presenza di leghe intermetalliche fortemente segregate sul supporto. L'analisi TEM di questi sistemi evidenzia particelle metalliche con un'ampia distribuzione delle dimensioni, da 2nm a 80nm, indicando l'incapacità di questo metodo di sintesi di controllare la dispersione della fase metallica.

Per mantenere le dimensioni ridotte della fase attiva, le particelle metalliche, sono state depositate sui supporti silicei partendo da nanoparticelle preformate. I sols di partenza sono stati preparati a differente rapporto Cu:Pd (1:1, 1:2 ed 1:3) con lo scopo di evidenziare la differenza nell'attività catalitica delle diverse fasi formate. I solidi ottenuti, dopo rimozione a 300°C in aria del PVP, mantengono all'incirca le dimensioni della fase attiva caratteristiche del sol nanoparticellare (4nm - 8nm). Lo stato di ossidazione del sistema non risulta ben definito, tuttavia l'analisi TPR mostra che l'assorbimento di idrogeno avviene a temperature inferiori di 250°C assicurando, in reazione, la presenza della fase metallica ridotta. L'analisi XRD mostra che le nanoparticelle, tramite l'interazione con il substrato e il trattamento termico, modificano la loro composizione rispetto a quella del sol ed in particolare, mostrano fasi intermetalliche più ricche in palladio quando sono depositate su GRACE® DAVICAT - 1401, e leghe miste con un maggior contenuto di Cu quando sono depositate su MCM-41 calcinata.

Le prove catalitiche effettuate sui sistemi IWI, analogamente ai catalizzatori bulk sia a 250°C che a 280°C, denotano che:

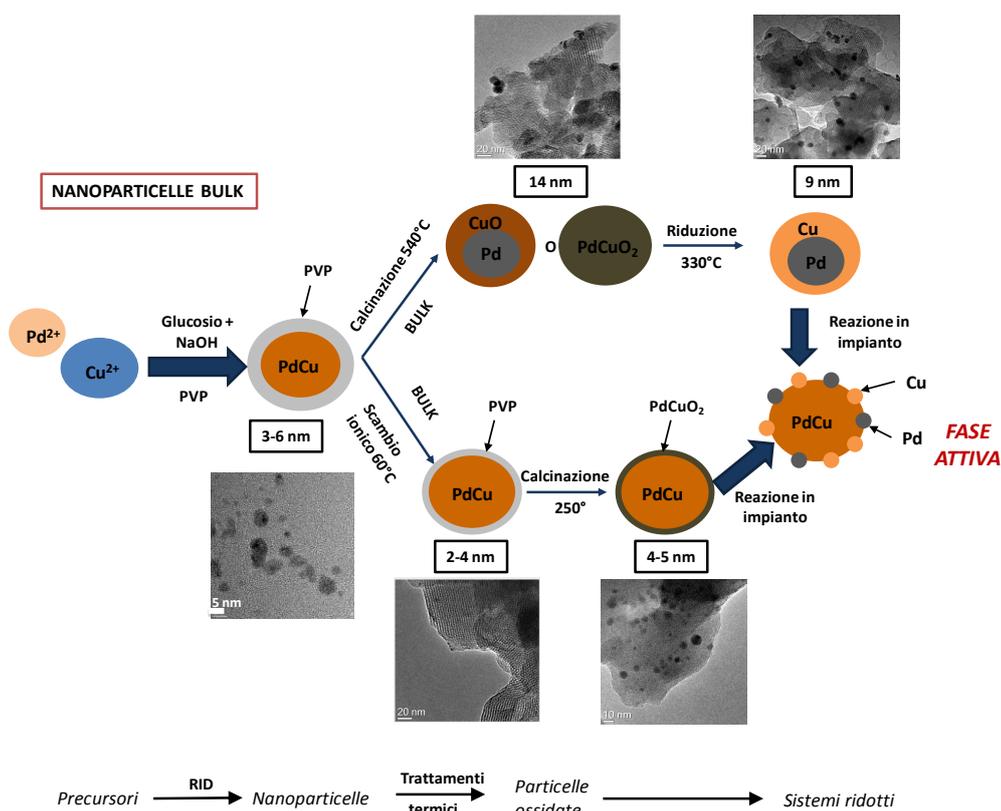
- Il sistema a partire da cloruri mostra rispetto al sistema bulk su MCM-41 una conversione maggiore ed una maggior tendenza a dare prodotti saturi (AMH).
- I sistemi da nanoparticelle preformate con rapporto molare PdCu 1:1 su GRACE<sup>®</sup> DAVICAT - 1401 depositate tramite IWI mostrano un andamento simile all'attività del catalizzatore bulk su MCM-41, tranne che per la selettività in AMH, questa in maniera analoga ai cloruri cresce con il tempo e la temperatura di reazione.
- Le nanoparticelle depositate tramite IWI, rispetto a quelle bulk su MCM-41 mostrano una conversione leggermente inferiore a fronte di un aumento di selettività in MVE. La produzione di AMH mostra anche in questo caso valori crescenti che però decrescono all'aumentare della temperatura avvicinandosi a quelli dei sistemi bulk.
- Il sistema contenente unicamente Pd è fortemente selettivo per AMH, tuttavia questo catalizzatore mostra all'aumentare del tempo di reazione una forte disattivazione, a questa segue un aumento di selettività dei prodotti insaturi (MVE).
- All'aumentare del contenuto di Cu si riscontra un forte calo di conversione seguito da uno spostamento della selettività da prodotti saturi come AMH al prodotto insaturo di interesse MVE.

Questi sistemi sono stati testati anche a 300°C mostrando dei risultati difficilmente interpretabili a causa della forte decomposizione del reagente riscontrata a questa temperatura.

I differenti percorsi sintetici introdotti per la sintesi di nuovi catalizzatori a base di Pd e Cu hanno mostrato prestazioni catalitiche piuttosto simili. Tuttavia, le differenze riscontrate fra i catalizzatori sono da attribuire principalmente alla diversa tipologia di introduzione della fase attiva. Natura dei precursori (nanoparticelle o cloruri) o della tipologia di supporto siliceo e dimensioni delle particelle metalliche non sembrano caratteristiche discriminanti nella reazione di idrodechlorurazione di AM ad MVE; tuttavia è stata evidenziata la necessità della presenza di una fase intermetallica PdCu ridotta e di dimensioni relativamente piccole, per poter minimizzare la formazione dei sottoprodotti di reazione.

Nella maggioranza dei catalizzatori sintetizzati sia mediante sintesi bulk che IWI, la selettività in MVE aumenta nel tempo mentre decrescono la conversione e la selettività negli altri prodotti (principalmente HMVE). Questo comportamento sembra indicare che l'ambiente di reazione, riducente e ricco di HCl, modifica il sistema catalitico portando alla formazione di fasi sempre meno attive ma più selettive verso l'MVE. Di seguito sono riportate per via grafica l'evoluzione della fase attiva nei sistemi bulk ed IWI.

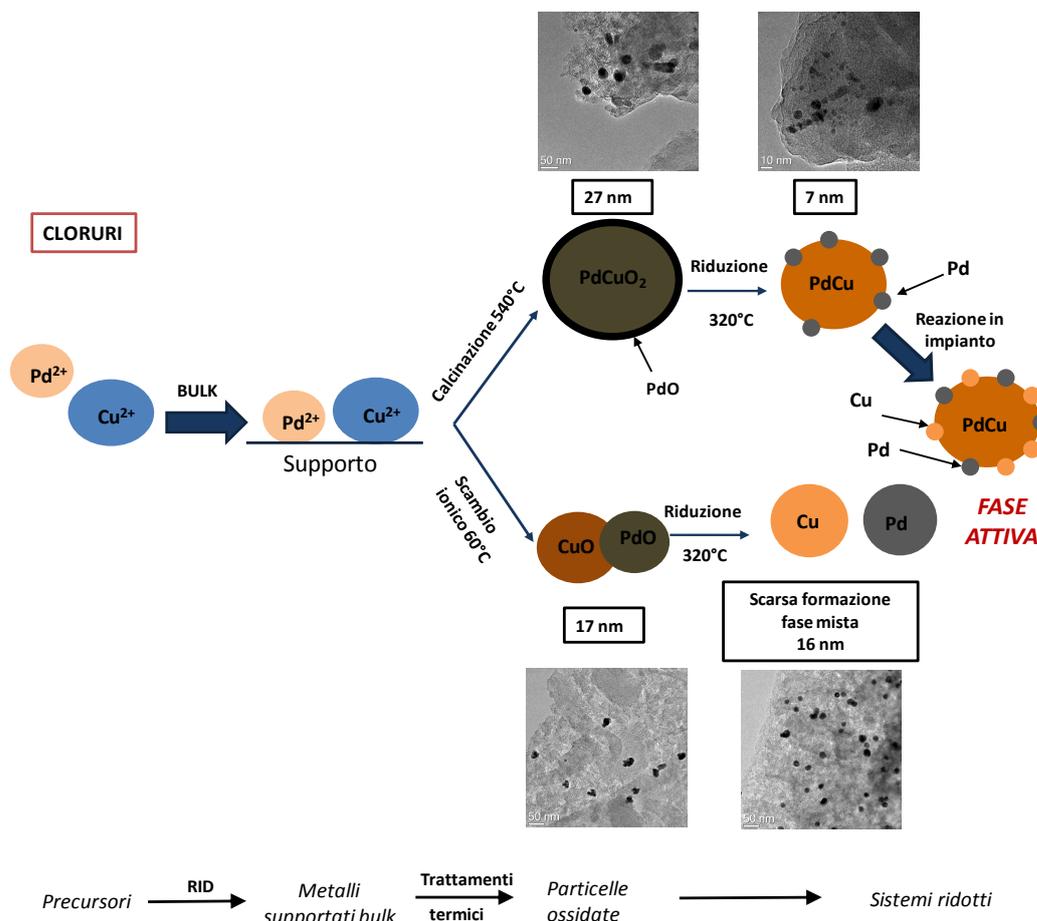
In Figura 6-4 è mostrato uno schema ipotetico, basato sulle analisi XRD, dell'evoluzione delle fasi metalliche supportate su MCM-41 con precursori nanoparticellari. Nel caso della calcinazione o dello scambio ionico il sistema con nanoparticelle mostra un'evoluzione delle fasi metalliche molto differente, con una diversa composizione e dimensione dei cristalliti di metallo; ciononostante l'attività catalitica dei due sistemi risulta paragonabile e si può pertanto supporre l'esistenza in reazione di una fase metallica simile.



**Figura 6-4:** Schema ipotetico delle fasi attive sviluppatesi nel corso della sintesi e della reazione dei diversi catalizzatori bulk con precursori nanoparticellari.

Tuttavia le differenze riscontrate nel confronto dei vari test catalitici hanno mostrato un'attività superiore per il campione calcinato, indicando la maggiore importanza della formazione di una fase mista PdCu efficace nella reazione di idrodechlorurazione, piuttosto che la formazione di particelle metalliche di ridotte dimensioni.

In Figura 6-5 è mostrata l'evoluzione ipotizzata in base alle caratterizzazioni effettuate e alle attività catalitiche, dei catalizzatori derivanti da cloruri. In questo caso la realizzazione di una lega intermetallica è raggiunta efficacemente unicamente tramite calcinazione che consente la migrazione dei metalli sulla superficie. Gli andamenti analoghi a quelli ottenuti con le nanoparticelle indicano il conseguimento, nelle condizioni di reazione, di fasi attive simili.

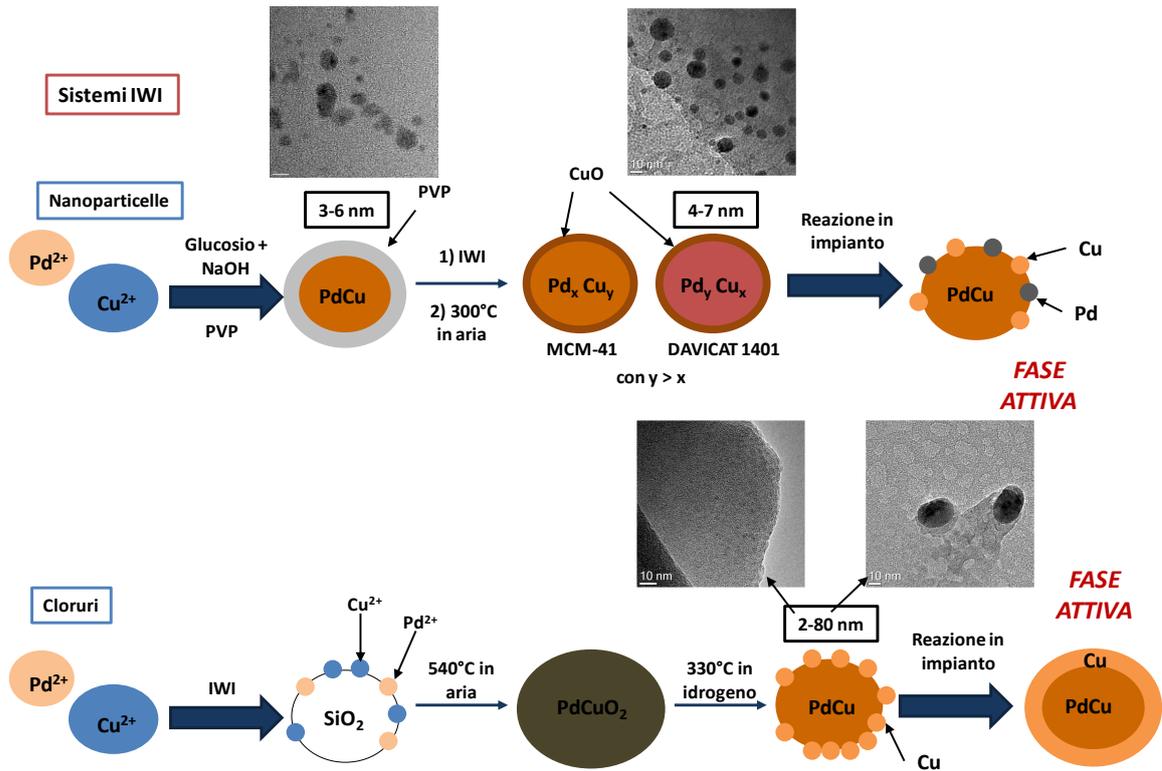


**Figura 6-5:** Schema ipotetico delle fasi attive sviluppatesi nel corso della sintesi e della reazione dei diversi catalizzatori bulk con precursori cloruri.

Per quanto riguarda i catalizzatori ottenuti tramite IWI (Figura 6-6), è stato notato che i solidi ottenuti tramite l'impregnazione di nanoparticelle mostrano un'evoluzione della fase attiva simile ai catalizzatori bulk. Tuttavia i diversi supporti utilizzati modificano la fase attiva favorendo leghe con differente composizione.

I catalizzatori ottenuti da precursori cloruri tramite IWI mostrano, invece, una fase attiva con un maggior carattere intermetallico. Questi solidi, tuttavia nel corso dei trattamenti termici mostrano una elevata segregazione di fase e particelle molto disomogenee in dimensioni (1,8-80nm), a causa della maggiore mobilità dei sistemi metallici presenti

unicamente sulla superficie della silice e della distribuzione disomogenea dei precursori clorurati.



**Figura 6-6:** Schema ipotetico delle fasi attive sviluppatesi nel corso della sintesi e della reazione dei diversi catalizzatori IWI con precursori cloruri e nanoparticellari.

La fase attiva presente in reazione, simile per tutti i catalizzatori, è generata, quasi indipendentemente dalla fase attiva caricata in impianto, da una redistribuzione dei metalli (solitamente una segregazione di  $Cu$  su  $Pd/Cu$ ) dovuta all'esposizione della fase attiva all'ambiente di reazione, ricco di  $HCl$  ed idrogeno. Questa migrazione potrebbe avvenire anche durante i trattamenti termici in aria dove si verifica facilmente, a causa del suo basso potenziale di riduzione, l'ossidazione del rame a  $CuO$  sulla superficie esterna delle particelle.

Queste ipotesi, e la verifica delle fasi attive supposte nelle Figure 6-4, 6-5 ed 6-6 saranno oggetto di studi successivi rivolti all'indagine del rapporto fra MVE ed HMVE e a definire l'effetto dell'ambiente di reazione sui catalizzatori  $PdCu$  supportati su  $SiO_2$ .

## *Ringraziamenti*

*Vorrei ringraziare innanzitutto i miei genitori, per avermi sostenuto economicamente e psicologicamente in questo viaggio, senza mai forzarmi od obbligarmi, lasciandomi libero di scegliere la strada che più preferivo, anche se "lontano" da casa. Mio fratello Marco con il quale sono cresciuto insieme, grazie di avermi insegnato l'importanza di saper fare da solo; Andrea, al quale spero di aver trasmesso qualcosa, oltre che come amico, anche come fratello.*

*Grazie ai Prof. Stefania e Giuseppe, per l'aiuto e la grande disponibilità nei miei confronti, grazie anche alla pazienza di Sara e Matthew, nel seguirmi in laboratorio.*

*Nominata qui ma presente in maniera ubiquitaria nella mia vita perché ne è parte integrante e fondamento, Federica, grazie e ancora grazie per avermi sostenuto fin dal principio, senza il tuo appoggio e la tua pazienza, tutto questo non sarebbe mai stato possibile.*

*Grazie a Pasubio, mia dimora in questi anni universitari, ed un ringraziamento particolare ad i suoi abitanti, Tont ed il Santo. Non è possibile descrivere la bellezza di quello che abbiamo passato, in così poche righe. Grazie per avermi insegnato a reggere, a resistere e a ridere nonostante tutto.*

*Grazie, agli amici di sempre, vicini, nonostante i diversi percorsi intrapresi. Grazie per essermi stati vicini dalle improbabili acrobazie in skateboard alla discussione di laurea. In particolare grazie a Papa, Carac, Gambi e Coma. Grazie inoltre anche a Will, Bucchi e Naldi.*

*Grazie a tutti gli altri incontrati nel tragitto e magari anche persi, avete comunque lasciato un segno.*

*Grazie a Sara, Catta, Edo, Bonfi e David e a tutti i miei colleghi che hanno reso lo studio e le lezioni più leggere.*

*Grazie ai miei colleghi del gruppo di catalisi, per aver reso questi mesi sostenibili e leggero l'ambiente in laboratorio.*