

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

Catalizzatori a base di Aquivion[®] PFSA per la produzione di etilene

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Riccardo Bacile

RELATORE

Prof. Giuseppe Fornasari

CORRELATORE

Prof.ssa Stefania Albonetti

Dott.ssa. Sara Andreoli

Dott.ssa. Simona Ortelli

Parole chiave

Aquivion[®] PFSA

Compositi

Liofilizzazione

Catalisi Eterogenea

Produzione Etilene

Disidratazione Etanolo

Sommario

Scopo della tesi	1
CAPITOLO 1 : Introduzione	2
1.1 Disidratazione dell'etanolo	2
1.2 Catalizzatori acidi	4
1.2.1 Resine a scambio ionico	5
1.2.2 Applicazioni catalitiche delle resine a scambio ionico	11
1.3 Sintesi di materiali porosi tramite Freeze-Drying	17
1.3.1 Tecnica del congelamento direzionale.....	18
1.3.2 Tecnica dello Spray-Freeze-Drying.....	19
1.3.3 Matrici per compositi.....	21
CAPITOLO 2 : Materiali e metodi	23
2.1 Metodi di sintesi	23
2.1.1 Wet Impregnation	23
2.1.2 Spray-Freeze-Drying	25
2.2 Caratterizzazione dei catalizzatori.....	29
2.2.1 Misure di Potenziale Zeta - Electrophoretic Light Scattering (ELS)	29
2.2.2 Microscopia elettronica a scansione a dimensione di campo (SEM-FEG)	30
2.2.3 Misure di area superficiale (BET)	31
2.2.4 Analisi di stabilità termica (TGA).....	32
2.2.5 Diffrattometria di raggi X (XRD).....	32
2.3 Test catalitici.....	33
CAPITOLO 3 : Risultati e discussione.....	35
3.1 Catalizzatori compositi a base di SiO ₂	36
3.1.1 Compositi Aquivion/SiO ₂ sintetizzati per Wet Impregnation	36
3.1.2 Compositi Aquivion/SiO ₂ sintetizzati per Spray-Freeze-Drying	48

3.2 Catalizzatori compositi a base di Al_2O_3	66
3.2.1 Compositi Aquivion/ Al_2O_3 sintetizzati per Wet Impregnation.....	66
3.2.2 Compositi Aquivion/ Al_2O_3 sintetizzati per Spray-Freeze-Drying	70
3.3 Catalizzatori compositi a base di carbone	77
3.3.1 Compositi Aquivion/C sintetizzati per Wet Impregnation.....	77
3.3.2 Compositi Aquivion/C sintetizzati per Spray-Freeze-Drying	81
CAPITOLO 4 : Conclusioni.....	89
Ringraziamenti	92
Bibliografia.....	95

Scopo della tesi

L'Aquivion[®] PFSA è una resina perfluorosolfonata superacida utilizzata principalmente per la produzione di membrane nell'ambito delle celle a combustibile. Il carattere superacido di questa tipologia di materiali (comparabile all'acido solforico concentrato) ha suscitato l'interesse della comunità scientifica, in quanto potrebbe rappresentare una svolta per molti processi industriali. Adottando Aquivion[®] come catalizzatore acido eterogeneo si potrebbe ridurre sensibilmente l'impatto ambientale di numerosi processi convenzionalmente condotti in catalisi omogenea, riducendo di conseguenza i costi relativi alla purificazione delle correnti in uscita e dello smaltimento degli scarti. L'elevato costo di questo materiale è però un ostacolo al suo utilizzo come catalizzatore su larga scala in reazioni acido catalizzate.

Lo scopo di questo elaborato è stato perciò quello di sintetizzare catalizzatori compositi, in cui la fase attiva costituita da Aquivion[®] è diluita da un supporto ad elevata area superficiale, in modo tale da ridurre i costi relativi al catalizzatore finale ed incrementarne l'attività. Si è deciso di preparare i compositi impiegando due differenti tecniche di sintesi, al fine di determinare quale dei due metodi permette l'ottenimento dei catalizzatori migliori. I metodi scelti per condurre questo studio sono la Wet Impregnation e l'innovativa tecnica dello Spray-Freeze-Drying, o liofilizzazione.

A tale proposito, si è scelto di preparare compositi supportati su silice, allumina, carbone ed un quarto supporto (che non verrà riportato in tesi per motivi di segretezza legata alla stesura di un brevetto) per avere la possibilità di confrontare i vari sistemi ed identificare quale potrebbe permettere la realizzazione del catalizzatore più adatto allo *scale-up*, combinando quindi un'elevata attività catalitica ad un costo di produzione accettabile.

I catalizzatori sono stati testati nella reazione in fase gas di disidratazione dell'etanolo ad etilene, reazione modello condotta in catalisi acida eterogenea. Questa applicazione dell'Aquivion[®] risulta assai innovativa in quanto, ad oggi, tale resina è stata utilizzata in ambito catalitico solamente in fase liquida.

Inoltre è stato condotto uno studio finalizzato all'identificazione delle caratteristiche chimico-fisiche ottimali per la sintesi di un catalizzatore industriale. Tale studio si basa sulla variazione di parametri quali il carico di fase attiva, il carico acido, la dimensione dei pellet.

CAPITOLO 1 : Introduzione

Recentemente si è iniziata a maturare la consapevolezza che il pianeta sta andando incontro ad una grave crisi ambientale. Dal punto di vista dello sfruttamento delle risorse si arriva, ormai da anni, a raggiungere l'*Earth Overshoot Day* (giorno in cui la quantità richiesta di risorse naturali dell'umanità ha superato quelle che la Terra è in grado di generare nello stesso anno) prima del dovuto. Proprio per questo motivo si sente la necessità di allontanarsi dall'utilizzo di combustibili fossili ed approcciarsi a fonti rinnovabili aventi minore impatto ambientale, sia per quanto riguarda la produzione di energia che per l'industria chimica. Per poter perseguire questo obiettivo è necessario attuare un cambiamento nel modo di concepire l'efficienza di un processo chimico, da quello tradizionale che basa il profitto economico sulla resa della reazione ad uno più innovativo e affine ai principi della *Green Chemistry*, che mira all'eliminazione degli scarti ed alla sicurezza intrinseca dei processi tramite l'utilizzo di reagenti non tossici e non pericolosi¹.

Uno dei principi cardine della *Green Chemistry* è quello di progettare processi che non utilizzano o generano prodotti pericolosi, preferibilmente a partire da fonti rinnovabili come le biomasse. Grazie anche allo sfruttamento di processi catalitici si è reso possibile condurre reazioni in modo più efficiente e selettivo, senza perciò la formazione di grandi quantità di sottoprodotti e scarti². Inoltre l'utilizzo di catalizzatori aumenta notevolmente la velocità delle reazioni.

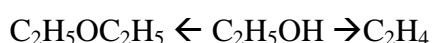
1.1 Disidratazione dell'etanolo

Uno degli obiettivi più ambiziosi per il futuro è quello di sostituire definitivamente i combustibili fossili con fonti di natura rinnovabile. Dal punto di vista dell'industria chimica, la ricerca si sta indirizzando verso la sintesi di molecole piattaforma a partire da biomasse. L'etilene, per esempio, è uno dei composti chimici più prodotti su scala mondiale, ed uno dei materiali di partenza più importanti per l'industria petrolchimica. Ad oggi il 75% dei prodotti petrolchimici vengono ottenuti a partire da etilene (inclusi acetaldeide, acido acetico, etilen glicole, stirene, ecc.), il quale è anche un monomero molto importante che porta alla produzione di innumerevoli prodotti polimerici (polietilene, polivinilcloruro, polistirene, ecc.)³. Al momento il metodo principale usato per la produzione di etilene è il *cracking* di idrocarburi, tramite il quale viene prodotto

circa il 99% dell'etilene globale. Questo processo utilizza combustibili fossili come materia prima, in più necessita di temperature elevatissime per rompere le lunghe catene di carbonio degli idrocarburi e formare prodotti più leggeri, come appunto l'etilene⁴. In alternativa l'etilene può essere prodotto attraverso la reazione di disidratazione catalitica dell'etanolo, il quale può a sua volta essere ottenuto a partire da biomasse tramite processi fermentativi^{5,6}. Attualmente il processo industriale è suddiviso in due sezioni: la prima in cui il vapore di etanolo viene alimentato nel reattore a letto fisso dove avviene la reazione di disidratazione, e la seconda di purificazione in cui l'etilene ottenuto viene separato dai sottoprodotti leggeri e pesanti attraverso diverse colonne di distillazione. La reazione, che data la sua endotermicità è favorita a temperature elevate (300-500°C), viene condotta in catalisi acida utilizzando principalmente un catalizzatore a base di allumina, ottenendo rese in etilene tra il 94 ed il 99%^{7,8}.

A partire dalla metà del ventesimo secolo il meccanismo di questa reazione è stato largamente studiato, tuttavia esistono ancora parecchie controversie. Oltre al prodotto principale (etilene) e al sottoprodotto principale (dietiletere), è stato osservato che la reazione di disidratazione porta alla formazione di piccolissime quantità di altri sottoprodotti, quali acetaldeide, idrocarburi leggeri, CO, CO₂ e H₂. Essi vengono però prodotti in una quantità così irrisoria da non essere considerati nel meccanismo principale, che comprende solo la produzione di etilene e dietiletere. Riguardo al meccanismo effettivo sono state proposte tre ipotesi:

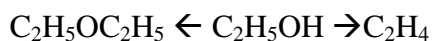
1. Reazioni parallele



2. Reazioni in serie



3. Reazioni parallele e in serie



Il dubbio principale risiede infatti nel meccanismo di formazione dell'etilene. Esso infatti potrebbe generarsi direttamente a partire dall'etanolo (reazione parallela alla formazione di dietiletere), oppure dal dietiletere tramite reazioni in serie⁹. In letteratura, è contemplata anche la possibilità di avere simultaneamente entrambi i meccanismi di formazione dell'etilene⁹.

La disidratazione dell'etanolo è una reazione acido-catalizzata, e per condurla in scala industriale sono stati provati diversi catalizzatori, come allumina, zeoliti, eteropoliacidi e acidi fosforici.

1.2 Catalizzatori acidi

La catalisi è di fondamentale importanza per l'industria chimica ed è usata per ottenere una vasta gamma di prodotti, dalle *commodities* a molecole utilizzate in chimica fine. Si può dire che la catalisi è uno dei pilastri su cui si regge la *Green Chemistry*, in quanto è un fattore chiave per la riduzione dei costi d'investimento e dei costi operativi di un processo chimico¹⁰.

La catalisi acida è senza dubbio il settore più importante di questa branca della chimica, e viene sfruttata dalle industrie in tutti i settori della produzione chimica. Un vasto numero di reazioni industriali condotte in fase liquida fa uso di acidi organici od inorganici; mentre molti di questi processi sono catalitici, alcuni necessitano dell'utilizzo di quantità stechiometriche di questi acidi. Alcuni esempi di reazioni industriali in cui è importante la catalisi acida sono l'alchilazione e l'acilazione di Friedel-Craft, l'alogenazione aromatica, la nitratura, l'isomerizzazione e l'oligomerizzazione¹. Queste reazioni sono generalmente catalizzate da acidi minerali come H₂SO₄ e HF, e da acidi di Lewis come AlCl₃ e BF₃. Questi composti sono pericolosi da maneggiare, possono danneggiare l'impianto a causa della loro corrosività e presentano problemi in quanto necessitano di essere separati dai prodotti di reazione portando spesso all'ottenimento di ingenti quantità di scarti tossici e corrosivi.

In questo contesto, catalizzatori acidi solidi possono essere un'alternativa a minor impatto ambientale. I vantaggi derivanti da un catalizzatore solido includono la minor tendenza alla corrosione dell'impianto, la facilità di separazione dai prodotti, minor contaminazione dell'ambiente di reazione e delle correnti di scarto. Inoltre la catalisi eterogenea permette di recuperare e riciclare il catalizzatore¹¹. L'utilizzo di un catalizzatore solido aumenta il numero di opzioni di processo, in quanto si può decidere se usare reattori a letto fisso o a letto fluido. Inoltre è anche possibile migliorare la selettività del processo.

I solidi acidi possono essere classificati in funzione del tipo di acidità che possiedono (Brønsted/Lewis), della forza e dal numero dei siti acidi disponibili ed infine della morfologia del supporto (area superficiale e porosità).

Esiste una gran varietà di catalizzatori acidi solidi, come ossidi puri e misti di alluminio e silicio, ossidi di metalli di transizione e resine a scambio ionico. L'utilizzo di queste ultime gioca un ruolo fondamentale in catalisi acida¹². Un elenco di alcuni solidi acidi utilizzati in industria come catalizzatori è riportato in **Figura 1**.

	formula/example	acid group/ catalytic active species	reaction (ex)	phase	typical <i>T</i> range (°C)
alumina (silicated)	$Al_2O_3 \cdot Al_{2-x}Si_xO_{3+x/2}$	AlOH or Al-OH-Al (SiOH) Al^{3+}	olefin skeletal isomerization alcohol dehydration	gas/solid	> 400
silicalite-1	SiO_2	SiOH	Beckmann rearrangement of cyclohexanone-oxime	gas/solid	300
chlorided alumina	$Al_2O_3-xCl_{2x}$	Cl_xAlOH Al^{3+}	paraffin isomerization aliphatic alkylation	gas/solid liquid/solid	120-200
acid-treated montmorillonite clays	$Na_x[Al_{2-x}Mg_xSi_{4-O_{10}(OH)_2] \cdot nH_2O$	SiOH Al^{3+}	cracking	gas/solid (liquid/solid)	200-550
silica-alumina/ aluminated silica	$H_ySi_{1-x}Al_xO_{2-x/2+2y}$	SiOH	cracking dehydrochlorination alkylation	gas/solid liquid/solid	200-550 200
H-zeolites	$H_xSi_{1-x}Al_xO_2$	Si-OH-Al	aromatics alkylation paraffin and olefin isomerization cracking aromatics alkylation	gas/solid liquid/solid	200-550 150-250
SAPO	$H_{x-y}Si_{1-x-y}P_yAl_xO_2$	Si-OH-Al	methanol to olefins	gas/solid	400-450
sulfated zirconia	$H_2SO_4 \cdot ZrO_2$	SOH	paraffin isomerization	gas/solid	170-230
tungstated zirconia	$WO_3 \cdot ZrO_2$	WOH	paraffin isomerization	gas/solid	200-270
solid phosphoric acid	H_3PO_4/SiO_2 (kieselghur)	POH $[H(H_2O)_n]^+$	olefin oligomerization and hydration aromatics alkylation	gas/solid	150-300
heteropolyacid	$C_5xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$	W-OH-W $[H(H_2O)_n]^+$	ethyl acetate synthesis	gas/solid liquid/solid	140-250 60
niobic acid	$Nb_2O_5 \cdot nH_2O$	NbOH $[H(H_2O)_n]^+$	ethylene hydration fructose dehydration	gas/solid water/solid	200 100
sulfonated polystyrene- polydivinylbenzene resins		-SO ₃ H $[H(H_2O)_n]^+$ $[H(ROH)]^+$	ether synthesis olefin oligomerization	liquid/solid	40-100

Figura 1 Elenco di catalizzatori acidi solidi utilizzati industrialmente.

1.2.1 Resine a scambio ionico

Le resine a scambio ionico, introdotte negli anni '60, sono polimeri macroporosi insolubili capaci di scambiare ioni specifici presenti nel polimero stesso con altri ioni presenti in soluzione o nel mezzo di reazione¹.

Nella maggior parte delle resine scambiatrici di ioni acidi, i siti attivi sono gruppi solfonici attaccati ad una catena principale, normalmente un copolimero di stirene e divinilbenzene (DVB), ed appartengono alla famiglia dell'Amberlyst^{13,14}. La struttura polimerica della resina viene prevalentemente determinata dalla composizione del reticolante (di solito DVB), dalla quale dipendono l'area superficiale della resina e la distribuzione della dimensione dei pori¹⁵. In aggiunta a ciò, l'attività catalitica delle

resine acide dipende fortemente dalle loro proprietà di *swelling*, in quanto il rigonfiamento limita l'accessibilità dei reagenti ed influisce sull'attività globale¹⁶.

Le resine a scambio ionico commerciali più utilizzate sono, ad oggi, l'Amberlyst[®]-15 e l'Aberlyst[®]-35. In particolare, l'Amberlyst[®]-15 è una resina a scambio ionico macroreticolare solfonata a base di polistirene, contenente il 20% di divinilbenzene (**Figura 2**).

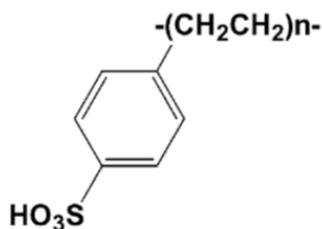


Figura 2 Unità strutturale di una resina a scambio ionico Amberlyst[®].

L'acidità dei materiali di tipo Amberlyst[®] è associata ai siti acidi aril-solfonici ($Ar-SO_3H$), notoriamente molto forti. Questi materiali vengono preparati come resine “gel”, sotto forma di perline di dimensioni uniformi, e come materiali macroporosi. Nel caso della resina gel, la difficoltà nei fenomeni di diffusione rende i siti acidi accessibili solo quando le perline che la compongono hanno subito un rigonfiamento dovuto al solvente. Per quanto riguarda, invece, le resine macroporose, esse vengono preparate con una porosità permanente; in questo modo l'accessibilità dei siti acidi è maggiore anche quando si utilizzano solventi che non danno fenomeni di *swelling*. Nonostante ciò, anche la diffusione dei reagenti all'interno della matrice polimerica svolge un ruolo determinante¹⁷.

Il numero dei siti acidi nel polistirene solfonato è relativamente alto, 4,7 eq/kg per l'Amberlyst[®]-15 e 5,4 eq/kg per la resina ipersolfonata Amberlyst[®]-36. La loro forza acida è comunque considerata relativamente bassa, infatti l'acidità di Hammett di questi materiali è stata valutata pari a $H_0=-2,2$. Un altro grave limite relativo a questi sistemi è il piccolo intervallo di temperatura entro il quale sono stabili (150-180°C)¹².

Le resine solfoniche a base di polistirene portano ad avere diversi inconvenienti, alcuni dei quali non trascurabili. Gli ionomeri perfluoropolimerici (per ionomeri si intendono polimeri che contengono ioni nella catena principale o in quelle laterali¹⁸) rappresentano una soluzione a questi inconvenienti. Conosciuti anche come acidi perfluorosolfonici (dall'inglese *perfluorosulfonic acid* o PFSA), questi materiali sono composti da resine

acide perfluorosolfonate e vengono usati, principalmente, sotto forma di membrane. Essi trovano un largo utilizzo nell'ambito delle celle a combustibile¹⁸.

Gli ionomeri perfluoropolimerici sono noti dalla fine degli anni '60, quando la DuPont sviluppò i primi ionomeri di Nafion™, una resina acida perfluorosolfonata risultante dalla copolimerizzazione di tetrafluoroetilene e perfluoro-2-(fluorosolfoniletossi)propilvinil-etere. In seguito all'idrolisi del sulfonil-fluoruro, si ottiene il gruppo terminale fortemente acido –CF₂CF₂SO₃H, mostrato in **Figura 3**.

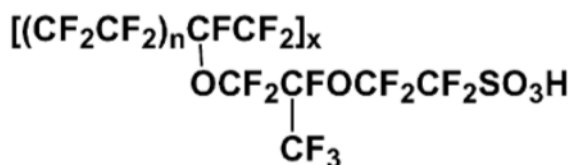


Figura 3 Unità strutturale della resina a scambio ionico Nafion™.

Questa struttura conferisce alla resina un'elevata acidità, ed allo stesso tempo il polimero perfluorurato è fortemente inerte e resistente agli attacchi acidi.

Il peso equivalente di questo polimero si aggira, solitamente, attorno a 1070 g/eq¹¹. Il materiale è stabile sia chimicamente, grazie alla natura fluorurata della catena principale, che termicamente, resistendo fino a 280°C, temperatura alla quale i gruppi solfonici iniziano a decomporsi¹⁹. Nafion™ è disponibile commercialmente in forma di membrane, perle, dispersione acquosa e soluzione in alcol alifatici.

Il Nafion™ trova ampiamente applicazione come membrana in processi elettrochimici. È utilizzato, in particolare, come membrana nelle celle cloro-soda e come elettrolita per le membrane a scambio protonico delle celle a combustibile (PEMFC), ma grazie alla sua grande acidità di Brønsted può essere usato anche come catalizzatore solido acido.

Si può certamente dire che il Nafion™ sia decisamente più acido delle resine solfonate a base di polistirene. Esso possiede, come la maggior parte delle resine acide perfluorosolfonate, un'acidità di Hammett molto elevata (con H₀ che va da -11 a -13²⁰), fatto che permette l'utilizzo del termine "superacido". L'inconveniente di questo materiale è che possiede un valore bassissimo di area superficiale, che porta ad una scarsa accessibilità dei siti acidi. Di conseguenza l'attività specifica del Nafion™, in termini di numero di molecole che reagiscono per unità di peso, è estremamente bassa.

Con lo scopo di aumentare l'accessibilità dei siti acidi nei catalizzatori a base di Nafion™, è stata sviluppata una nuova classe di catalizzatori nanocompositi, in cui la

resina è supportata su silice ad elevata area superficiale²¹. Questo nanocomposito, registrato con il nome commerciale di NAFION SAC-13, è stato sintetizzato da Harmer et.al. tramite metodo sol-gel in situ^{21,22,23}. Durante il processo di sintesi, le nanoparticelle di silice si aggregano per formare un reticolo poroso che intrappola le particelle di Nafion™.

Questi nanocompositi sono costituiti da particelle il cui diametro varia tra i 2 e i 20 nm, e possiedono una grande area superficiale (150-500 m²/g), superiore di circa due ordini di grandezza a quella della resina di partenza.

Le condizioni di sintesi, ed in particolar modo la scelta della fonte di silice, influenzano la produzione dei nanocompositi, permettendo di ottenere materiali con caratteristiche specifiche di acidità, microstruttura ed area superficiale. Inoltre il carico di fase attiva può essere modificato facilmente, producendo catalizzatori che contengono fino al 40% di Nafion™.

Il crescente interesse che, in tempi recenti, si sta sviluppando verso le tecnologie per la produzione di energia pulita ha fatto sì che la ricerca si concentrasse sullo studio di ionomeri per utilizzarli come membrane a scambio protonico (PEMs) nelle celle a combustibile. Data la loro elevata stabilità elettrochimica, i polimeri fluorurati sono stati selezionati come i migliori candidati per queste applicazioni, ciò ha portato alla sintesi di nuovi ionomeri²⁴.

Negli anni '80 si sono riscontrati miglioramenti nel funzionamento delle celle a combustibile, usando membrane ionomeriche ottenute dalla Dow Chemicals²⁵. Questo ionomero, conosciuto comunemente come ionomero Dow (o SSC, *short-side-chain*), è un materiale perfluorosolfonato simile in tutto e per tutto al Nafion™ (o LSC, *long-side-chain*), eccetto per una catena laterale più corta (**Figura 4**).

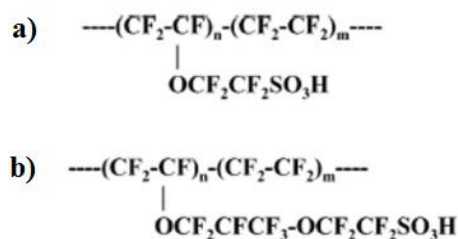


Figura 4 Unità strutturali dello ionomero Dow (a) e del Nafion™ (b).

Nonostante gli ottimi risultati ottenuti in termini di produzione di energia utilizzando lo ionomero Dow come membrana nelle celle a combustibile, lo sviluppo industriale e

commerciale di questo sistema è stato abbandonato. Ciò è avvenuto a causa dell'elevata complessità del processo Dow per la sintesi del monomero, usato successivamente per la produzione del corrispondente ionomero SSC. Non tutti gli ionomeri simili al Nafion™ hanno subito la stessa sorte. Alcuni di essi sono disponibili sul mercato, come per esempio l'Aciplex (Asahi Chemical), il Flemion (Asahi Glass) e il Gore-Select (Gore and Associates)¹⁸.

Grazie ad un diverso e più semplice metodo di sintesi del monomero di base, è stata recentemente sviluppata da Solvay Specialty Polymers una membrana a base di un nuovo ionomero fluorurato SSC. Questo nuovo materiale si è chiamato Hyflon Ion fino al 2010, in seguito è stato commercializzato con il nome di Aquivion® PFSA (**Figura 5**).

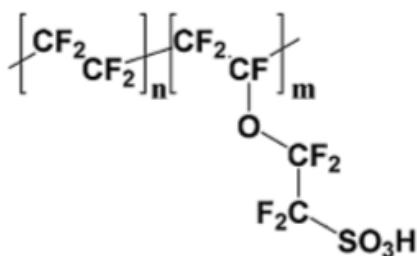


Figura 5 Unità strutturale dello ionomero SSC Aquivion® PFSA.

Questo materiale innovativo viene prodotto per copolimerizzazione radicalica in emulsione di tetrafluoroetilene (TFE) e sulfonil-fluoruro-viniletere CF₂=CF-O-(CF₂)₂-SO₂F (SFVE)²⁶. I gruppi funzionali fluorurati della catene laterali vengono poi convertiti in acidi solfonici (-SO₃H) tramite idrolisi con una base forte (di solito NaOH o KOH), seguita da uno scambio cationico in ambiente acido²⁷. Il processo di sintesi di Aquivion® PFSA è illustrato nello schema in **Figura 6**.

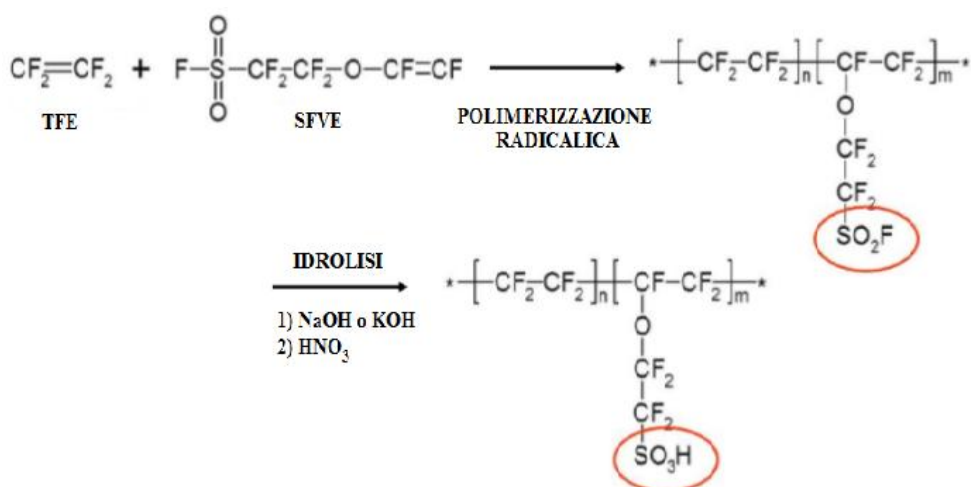


Figura 6 Procedimento per la sintesi di Aquivion® PFSA.

Grazie alla forte elettronegatività del fluoro presente nella struttura del polimero, la tendenza a dissociarsi del gruppo $-\text{SO}_3\text{H}$ risulta molto elevata. Ciò fa di Aquivion[®] un materiale solido superacido, con acidità di Hammett (H_0) pari a -12, valore paragonabile a quello dell'acido solforico concentrato¹³ (Figura 7).

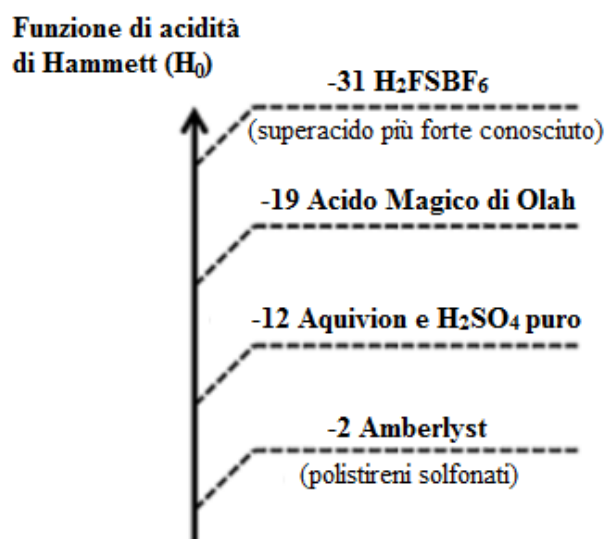


Figura 7 Aquivion[®] PFSA all'interno della scala di acidità di Hammett.

Appartenente alla famiglia degli ionomeri a catena laterale corta (SSC), Aquivion[®] PFSA è quello che, tra tutti i prodotti commerciali (Nafion[™], Aciplex, ecc), possiede la catena laterale più corta. Questa peculiarità conferisce al materiale una maggiore cristallinità ed un aumento della temperatura di transizione vetrosa (140-150°C), il che permette, se necessario, l'utilizzo di questa resina a temperature di reazione più elevate senza che ne risenta l'integrità strutturale e chimica^{24,28,29}. Per di più, la grande inerzia chimica derivante dalla struttura fluorurata conferisce ad Aquivion[®] un'elevata resistenza anche in condizioni di reazione molto aggressive, come per esempio ambienti fortemente acidi, basici, ossidanti o riducenti.

Per quanto riguarda la stabilità termica, questo polimero inizia a decomporsi a temperature relativamente alte (circa 300°C), mostrando la maggior perdita di peso tra i 280 ed i 550°C²⁸.

La parte cristallina della resina è costituita dalla catena principale di TFE, mentre la parte amorfa è rappresentata dalla catena laterale del SFVE, responsabile anche dell'acidità del materiale. Di conseguenza per aumentare il carico acido è necessario aumentare la quantità di SFVE, andando quindi a modificare la cristallinità di Aquivion[®]. Attraverso il controllo della composizione del copolimero è perciò possibile modificare il carico acido

e le proprietà meccaniche del prodotto finale, in quanto sono proprietà fortemente legate tra loro.

Aquivion[®] PFSA è commercialmente disponibile in diverse forme, quali polvere, pellet (a diverso carico acido, tra 1,0 e 1,5 mmol SO₃H/g), dispersione in acqua e membrane. Questo materiale è stato applicato nel campo delle celle a combustibile^{30,31}, ma in studi recenti si è investigata la sua attività catalitica in diverse reazioni^{27,32}, sfruttando anche compositi Aquivion/SiO₂²⁸.

1.2.2 Applicazioni catalitiche delle resine a scambio ionico

Le resine acide a scambio cationico sono state utilizzate commercialmente come catalizzatori acidi solidi in svariati settori¹¹. Al momento l'applicazione catalitica in cui queste resine vengono maggiormente utilizzate è il *coupling* dell'isobutene per formare metil-terbutiletere (MTBE), ma sono anche sfruttate per la disidratazione di alcoli ad olefine od eteri (disidratazione del terbutanolo a isobutene) e nell'alchilazione di fenoli ad alchil-fenoli. Vengono inoltre impiegate per catalizzare reazioni di condensazione, idratazione di olefine ad alcoli ed idrolisi di esteri.

L'applicazione industriale di queste resine è aumentata notevolmente con il miglioramento della loro microstruttura. Prima degli anni '60, le resine a base di polistirene erano essenzialmente resine gel, le cui caratteristiche di *swelling* dipendevano fortemente dal solvente e dai reagenti utilizzati. Infatti, in solventi che non danno fenomeni di rigonfiamento, i siti attivi della resina erano fortemente inaccessibili per la reattività. Questo inconveniente è stato risolto con l'avvento di materiali macroporosi¹¹. Lo studio e l'ottimizzazione delle resine a scambio ionico hanno permesso l'applicazione di questi sistemi in diverse reazioni catalitiche chiave, aprendo nuove vie per l'industria chimica. Un'ulteriore miglioramento è stato portato dallo studio di materiali nanocompositi, ideali quando la reazione viene condotta in condizioni tali per cui non si verificano fenomeni di rigonfiamento. Ne sono un esempio i sistemi Nafion/SiO₂, i quali si sono rivelati catalizzatori molto attivi per la reazione di alchilazione del benzene con olefine C12 (**Figura 8**).

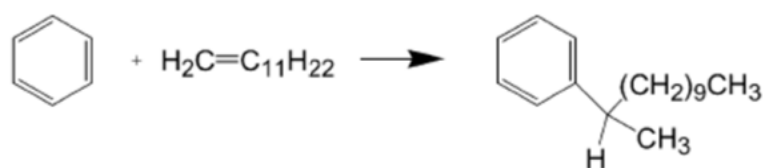


Figura 8 Alchilazione del benzene con 1-dodecene a 2-fenil-1-dodecano.

Questi prodotti, una volta solfonati, rappresentano la base dell'industria dei detergenti. Nell'attuale processo industriale viene impiegato HF come catalizzatore, per questo motivo c'è la volontà di sviluppare catalizzatori acidi solidi e sostituire questo reagente molto pericoloso.

La corrente uscente di questa reazione è costituita da una miscela di alchil-benzeni, con il gruppo fenilico attaccato a diversi atomi di carbonio della catena lineare principale. Il prodotto preferenziale è l'isomero 2-fenil-1-dodecano, mentre gli isomeri ramificati derivanti da isomerizzazione della catena lineare sono, a causa della loro minore biodegradabilità, prodotti indesiderati. Tra i vari catalizzatori solidi, i nanocompositi Nafion/SiO₂ si sono dimostrati 400 volte più attivi delle resine Amberlyst™ e del Nafion™ tal quale³³.

Una reazione in cui sono stati riscontrati comportamenti molto diversi utilizzando le resine acide perfluorosolfonate è la benzilazione di Friedel-Craft di benzene e p-xilene con alcol benzilici. Le resine Amberlyst™ si sono rivelate praticamente inattive, mentre le resine più forti a base di Nafion™, e specialmente i nanocompositi supportati su silice, hanno mostrato una grande attività catalitica³⁴.

I fenoli alchilati ed i loro derivati sono molto importanti per l'industria chimica, in quanto vengono utilizzati commercialmente come antiossidanti, erbicidi, pesticidi, aromi, inibitori di polimerizzazione e lubrificanti. Essi vengono prodotti, normalmente, a partire da fenoli, catalizzando la reazione di alchilazione con olefine usando resine a scambio cationico (Amberlyst™-15, -16). Con questi sistemi si osserva la formazione preferenziale dell'isomero para³⁵. L'utilizzo delle resine a scambio ionico ha quasi totalmente eliminato l'uso di H₂SO₄ e BF₃ per questa reazione chimica, ma si presenta il problema della disattivazione del catalizzatore. Infatti, la reazione deve essere condotta a temperature vicine alla temperatura di decomposizione dei gruppi acidi dell'Amberlyst™ (>110°C). Usando il Nafion™ ed i suoi compositi si hanno alcuni vantaggi derivanti dalla maggiore stabilità termica di questi sistemi catalitici.

I compositi Nafion/SiO₂ si sono rivelati, inoltre, catalizzatori molto attivi per l'isomerizzazione di olefine, sia per quanto riguarda l'isomerizzazione cis/trans che la migrazione del doppio legame. Ne è un esempio l'isomerizzazione dell'1-butene a cis- e trans-2-butene²². Il composito è anche attivo nei confronti dell'isomerizzazione di olefine a catena lunga (C12 o superiori).

Le resine acide a scambio ionico sono anche note per catalizzare la reazione di oligomerizzazione di olefine. Un esempio si trova nell'oligomerizzazione catalitica di buteni da parte di Amberlyst™; gli oligomeri di C4 trovano poi applicazione come componenti nelle miscele di diesel. Attraverso la stessa reazione su alcheni più pesanti (C10-C32) è possibile ottenere, usando Nafion™ come fase attiva, oligomeri utilizzati come lubrificanti, preferibilmente dopo idrogenazione.

Questi materiali sono catalizzatori efficaci anche per un gran numero di reazioni di disidratazione, quali la disidratazione del terbutanolo a isobutene e del butendiolo a THF. La reazione più conosciuta è quella che porta alla formazione di bisfenolo-A, con la produzione di una molecola d'acqua per ogni mole di prodotto formato³⁶.

Per quanto riguarda i materiali a base di Aquivion®, oltre al loro uso in ambito elettrochimico per le celle a combustibile^{30,31}, sono state studiate alcune applicazioni catalitiche per reazioni in fase liquida (utilizzando composti e resina tal quale); la sua attività catalitica in fase gas, invece, non è stata ancora investigata.

Aquivion® è stato utilizzato come catalizzatore innovativo e riutilizzabile nella sintesi in flusso di 2-pirrolidin-2-oni sostituiti³². In particolare, Aquivion® PFSA catalizza efficientemente la reazione diastereoselettiva di Mannich a cascata tra l'immina, formata da benzaldeide e benzilammina, e il metil-3-nitropropanoato (**Figura 9**).

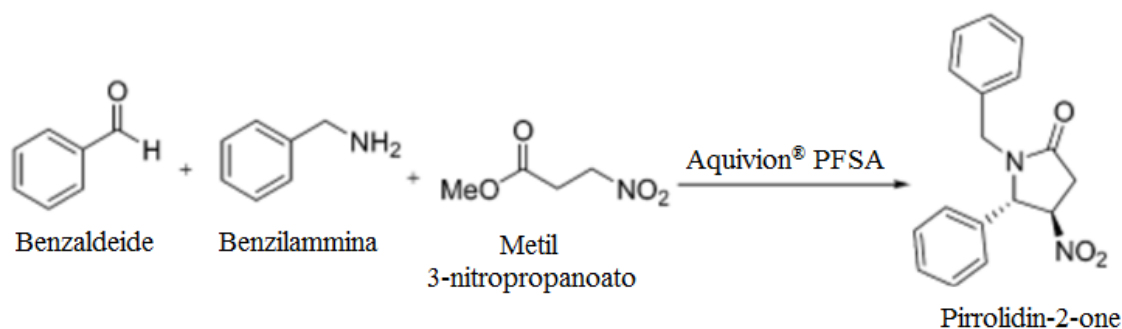


Figura 9 Reazione diastereoselettiva di Mannich a cascata.

I pirrolidin-2-oni giocano un ruolo di grande importanza quando si parla di prodotti biologicamente attivi e composti farmaceutici. Sono inoltre molecole chiave per la produzione di svariati sistemi eterociclici. Sono stati già sviluppati diversi metodi di sintesi per questi prodotti, ma le condizioni di reazione non sono ancora state ottimizzate dal punto di vista della sostenibilità. L'utilizzo di Aquivion® come catalizzatore eterogeneo ha portato un miglioramento al metodo di sintesi in questa direzione,

permettendo lo sfruttamento di sistemi continui privi di solvente, in sostituzione alla classica agitazione magnetica. La reazione catalizzata da Aquivion[®] si è mostrata stereoselettiva verso l'isomero trans- del N-benzil-5-fenil-4-nitro-pirrolidin-2-one, in quanto l'isomero cis- è stato identificato soltanto in tracce. In generale, il metodo sviluppato risulta molto conveniente in termini di sostenibilità ed efficienza. Infatti, il catalizzatore viene caricato in quantità ridotte, i reagenti alimentati in quantità equimolare e la procedura per separare il prodotto dalla miscela di reazione è semplice ed efficace. L'impiego di un sistema continuo in flusso porta inoltre alla produzione di una minor quantità di scarti ed ad un semplice processo di recupero del catalizzatore, che può essere successivamente riutilizzato. In definitiva, il calcolo dei *Green Metrics*³² (parametri che indicano l'ecosostenibilità di un processo chimico) ha confermato che, grazie a questa procedura, il metodo di sintesi è notevolmente migliore rispetto a tutti quelli già riportati in letteratura.

Recentemente, Aquivion[®] tal quale è stato utilizzato da Karam et.al.²⁷ come catalizzatore eterogeneo per la reazione di oligomerizzazione del glicerolo. Tale reazione suscita grande interesse, in quanto i prodotti che ne risultano (principalmente molecole molto idrofile) trovano applicazione in numerosi settori quali la cosmetica, il settore alimentare e quello farmaceutico. Come per molti polioli, l'ostacolo principale è quello di controllare la selettività della reazione. Il glicerolo, infatti, può essere oligomerizzato in ambiente acido o basico, ma numerose reazioni secondarie, quali disidratazione, deidrogenazione e molte altre, possono avere luogo. L'utilizzo di materiali in cui siti ad elevata forza acida sono eterogeneizzati su un supporto solido, potrebbe essere una soluzione conveniente per la produzione di oligomeri del glicerolo in modo efficace e con la possibilità di riciclare facilmente il catalizzatore al termine della reazione. Per condurre questa reazione si possono utilizzare diversi catalizzatori solidi, molti dei quali, però, presentano gravi inconvenienti. Catalizzatori con siti solfonici supportati su silice mostrano, per esempio, mancanza di stabilità in glicerolo puro a causa del rilascio di acqua durante la reazione. Un altro esempio è rappresentato dalle zeoliti, le quali presentano fenomeni di disattivazione in glicerolo liquido, sempre a causa di impurezze di acqua già contenute nel glicerolo. Anche le resine a scambio cationico convenzionali possono essere usate, ma la loro instabilità termica ne impedisce l'utilizzo a temperature elevate e ne limita l'efficacia per questa reazione. Catalizzatori superacidi a base di Aquivion[®] PFSA possono essere una valida alternativa, in quanto rappresentano un

sistema stabile, riciclabile e selettivo per l'oligomerizzazione del glicerolo. In letteratura²⁷ è riportato che Aquivion[®], sotto forma di polvere e pellet, è stato testato nella reazione di oligomerizzazione del glicerolo in fase liquida, e confrontato con catalizzatori a base di Nafion[™] ed Amberlyst[™] (**Figura 10**).

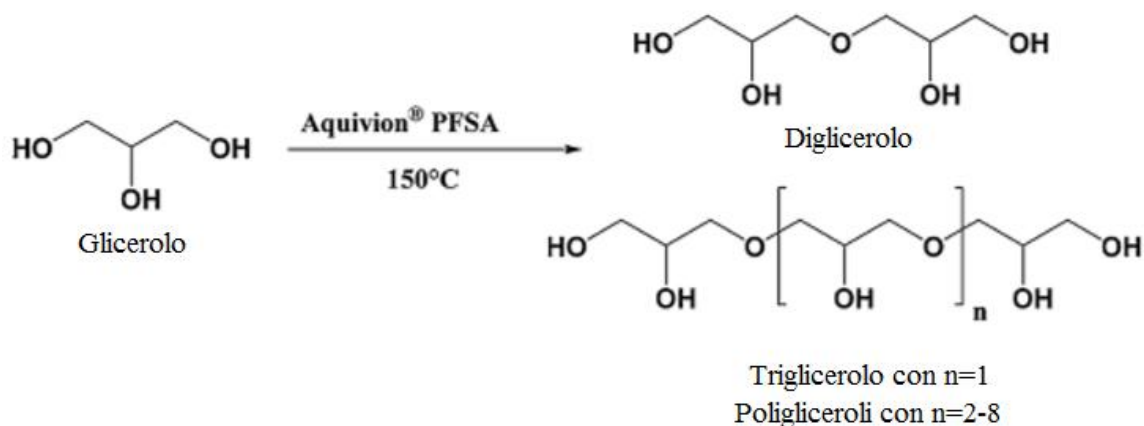


Figura 10 Oligomerizzazione del glicerolo.

Utilizzando Aquivion[®], non solo sono stati ottenuti migliori risultati per quanto riguarda la selettività della reazione, ma anche un'attività catalitica superiore rispetto ai sistemi catalitici precedentemente studiati, specialmente quando usato sotto forma di polvere. Il catalizzatore si è rivelato inoltre stabile alle condizioni di reazione e può essere riutilizzato con successo fino a dieci volte, senza osservare diminuzioni apprezzabili nell'attività o nella selettività.

Un utilizzo ulteriore di delle resine acide a scambio ionico ne prevede la funzionalizzazione e l'impiego come acidi di Lewis. Nonostante l'uso di acidi di Lewis come catalizzatori porti alla produzione di ingenti quantità di scarti e a reazioni caratterizzate da bassa selettività, essi sono composti molto interessanti nell'ambito della sintesi organica. Inizialmente venivano usati triflati di terre rare, che in seguito sono stati sostituiti con triflati di Zn, Fe, Ga e In per il loro costo minore. Come riportato recentemente^{37,38}, sono stati studiati come acidi di Lewis anche polimeri funzionalizzati, come Nafion-Fe e Nafion-Ga. Questi particolari catalizzatori sono stati preparati tramite una reazione di scambio cationico a partire da Nafion-K e da precursori alogenati dei metalli, con un processo tutt'altro che ecosostenibile. In seguito, Tassini et.al.²⁹ hanno messo a punto la preparazione di sistemi Aquivion-Fe ed Aquivion-Ga con un metodo più semplice ed a minor impatto ambientale, provando poi questi catalizzatori nella reazione di acilazione di Friedel-Craft. I risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli

relativi ai sistemi a base di Nafion™ contenenti Fe e Ga. L'utilizzo dei catalizzatori a base di Aquivion® nella reazione di acilazione di eterocicli elettron-ricchi, lavorando in assenza di solvente o sfruttando il reagente acilante stesso come solvente, ha permesso di ottenere prodotti di elevata purezza con buone rese, procedure di separazione semplici e la produzione di pochi scarti.

Con lo scopo di migliorare l'accessibilità dei siti acidi di Aquivion®, Fang et.al.²⁸ hanno proposto la sintesi di compositi Aquivion/SiO₂ tramite un metodo sol-gel. Questi materiali sono stati poi utilizzati come catalizzatori per l'eterificazione diretta di glicerolo con n-butanolo. Il metodo di sintesi del composito è stato ottimizzato, e condotto in assenza di HCl. Infatti i gruppi solfonici di Aquivion® sono i responsabili dell'idrolisi acida e della policondensazione simultanea dei precursori di silice. Ciò ha permesso il fissaggio dei gruppi acidi al reticolo della silice, tramite la formazione di legami covalenti e/o di interazioni elettrostatiche^{39,40}. Come fonte di SiO₂ è stato usato orto silicato tetraetile (TEOS), il quale, in presenza della resina di Aquivion®, si auto-assembla durante il processo sol-gel. In questo caso la resina ricopre il ruolo di agente templante, rivestendo le nano particelle di silice. Il composito finale ha mostrato una grande area superficiale (300-360 m²/g) ed una struttura mesoporosa, composta da nanoparticelle amorfe di silice molto piccole, di dimensioni comprese tra i 10 ed i 15 nm. Inoltre, i sistemi compositi hanno mostrato una resistenza termica maggiore di quella del polimero tal quale.

Nei catalizzatori sintetizzati con il metodo sol-gel, i gruppi SO₃H della resina risultano più accessibili ai reagenti. Di conseguenza l'attività catalitica dei compositi Aquivion/SiO₂ si è rivelata molto alta, così come la selettività nei confronti dell'eterificazione diretta del glicerolo con n-butanolo. I risultati ottenuti con questi catalizzatori sono stati decisamente migliori di quelli ottenuti con diversi catalizzatori commerciali, omogenei ed eterogenei; ciò li ha resi catalizzatori di prima scelta per quanto riguarda la catalisi acida di reazioni che coinvolgono l'utilizzo di reagenti derivanti da biomasse. L'elevata attività catalitica mostrata da questi sistemi può essere attribuita all'effetto combinato dei siti superacidi della resina e della grande porosità della silice. Inoltre, questi catalizzatori possono essere riutilizzati senza bisogno di rigenerazione per almeno sei cicli di reazione, in quanto l'integrità dei siti solfonici viene mantenuta.

Infine, come riportato nello studio di Fang et.al.⁴¹, Aquivion® è stato utilizzato per preparare compositi supportati su carbone. I catalizzatori sono stati ottenuti tramite una carbonizzazione idrotermale a singolo stadio (HTC) di gomma guar o cellulosa⁴². Questi materiali hanno mostrato una struttura meso- e macroporosa, con area superficiale maggiore del polimero tal quale, ma minore dei compositi Aquivion/SiO₂.

1.3 Sintesi di materiali porosi tramite Freeze-Drying

Un'interessante tecnica che permette la sintesi di materiali porosi si può identificare nel metodo di Freeze-Drying. Tale metodo, noto anche con il nome di liofilizzazione, consiste nel congelamento di soluzioni o dispersioni colloidali (prevalentemente acquose) tramite immersione in azoto liquido, ghiaccio secco, o altre tecniche criogeniche, e la successiva eliminazione del solvente congelato tramite sublimazione⁴³. Questa fase del processo viene condotta alla pressione di 0,006 atm, ovvero la pressione caratteristica del punto triplo dell'acqua (**Figura 11**).

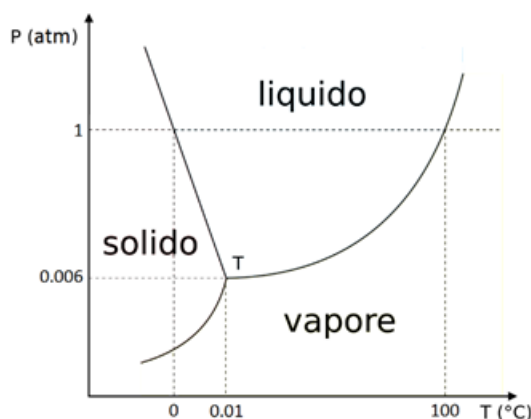


Figura 11 Diagramma di fase dell'acqua.

Proprio la sublimazione del solvente è il fattore che porta alla formazione della struttura porosa, in quanto, con la scomparsa dei cristalli di ghiaccio, le molecole di soluto rimaste (escluse dal solvente in fase di congelamento) formano un reticolo poroso ad elevata area superficiale.

La dimensione e la struttura dei pori dipendono da diversi parametri, come il tipo di solvente, la concentrazione del soluto e soprattutto la temperatura a cui avviene il congelamento. Infatti quando il solvente viene congelato a temperature molto basse (per esempio con azoto liquido a -196°C) si ottengono strutture aventi pori molto piccoli. Ciò

si verifica poiché i cristalli di ghiaccio, formati molto velocemente, non hanno il tempo di crescere fino a dimensioni maggiori. Quando invece il congelamento viene condotto con ghiaccio secco (-78°C) la crescita dei cristalli avviene più lentamente ed anche la loro dimensione risulterà maggiore, condizione che porta ad un reticolo avente pori più grandi e disorganizzati. In **Figura 12** sono rappresentate le immagini SEM relative a strutture porose di Chitosano (polisaccaride derivato della cheratina che trova ampio utilizzo nel campo del biomedicale) ottenute per liofilizzazione, congelando le soluzioni di partenza in azoto liquido (A) e ghiaccio secco (B).

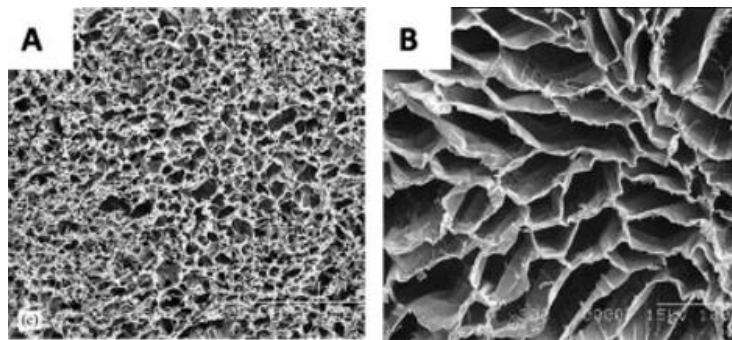


Figura 12 Immagini SEM relative a strutture porose di Chitosano ottenute per liofilizzazione a diverse temperature di congelamento. Azoto liquido a -196°C (A) e ghiaccio secco a -78°C (B).

Un altro parametro che influenza la struttura dei materiali ottenuti per liofilizzazione è la direzione di congelamento, che tramite un preciso metodo permette di orientare la formazione dei cristalli di ghiaccio.

1.3.1 Tecnica del congelamento direzionale

Applicando un gradiente di temperatura al campione da congelare, i cristalli di ghiaccio crescono a partire dall'estremità fredda, orientandosi verso quella calda. Una volta ottenuti i cristalli direzionali, la rimozione del solvente per sublimazione genera un materiale con pori unidirezionali^{44,45} (**Figura 13**).

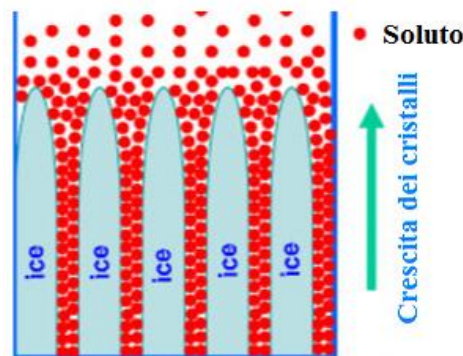


Figura 13 Rappresentazione schematica della crescita direzionale dei cristalli di ghiaccio.

Applicando questa tecnica di congelamento ad una soluzione di polivinilalcol (PVA) è stato possibile sintetizzare, in seguito alla sublimazione dei cristalli direzionali, PVA avente una struttura porosa allineata. Studi condotti da del Monte et.al.⁴⁶ riguardanti la sintesi di questo materiale hanno portato alla conclusione che soluzioni di partenza più concentrate portano all'ottenimento di pori di minori dimensioni.

La stessa tecnica è stata provata utilizzando dispersioni colloidali di silice allo scopo di imporre una struttura con pori allineati a questi sistemi inorganici, senza ottenere però i risultati sperati. Sono state prodotte, infatti, solo microparticelle e microlamelle di silice. L'aggiunta di uno stabilizzante polimerico alla dispersione (PVA) ha permesso invece di ottenere la struttura porosa allineata, in quanto il polimero ha contribuito al direzionamento dei cristalli in fase di crescita ed ha mantenuto unite le particelle di silice⁴⁵. La dimensione dei cristalli di ghiaccio, e quindi dei pori, è stata controllata attraverso l'aumento della velocità di congelamento e del gradiente di temperatura applicato, ottenendo canali di circa 530 nm⁴⁷. Aggiungendo destrano (polimero ramificato del glucosio) alla sospensione colloidale di silice è stato possibile ridurre ulteriormente la dimensione dei canali fino a circa 180 nm.

1.3.2 Tecnica dello Spray-Freeze-Drying

In alternativa alla tecnica del congelamento direzionale, è possibile sintetizzare materiali porosi atomizzando la soluzione di partenza direttamente nel liquido criogenico attraverso un ugello. Questa tecnica, detta Spray-Freeze-Drying (o Spray-Freeze-Granulation), prevede il congelamento istantaneo delle microgocce prodotte dallo spruzzaggio della miscela iniziale e, come le altre modalità di liofilizzazione, la rimozione del solvente congelato tramite sublimazione sotto vuoto⁴⁸ (**Figura 14**).

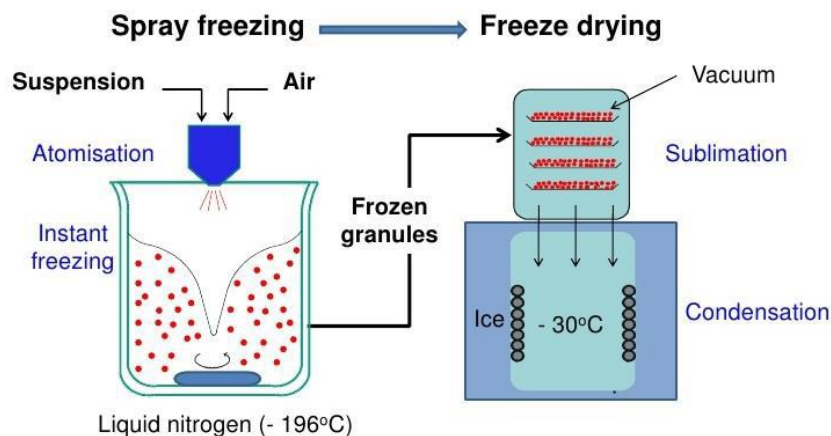


Figura 14 Rappresentazione schematica del processo di Spray-Freeze-Drying in azoto liquido.

Questa tecnica viene anche utilizzata per la produzione di microincapsulati, nei casi in cui uno o più componenti del sistema composito siano sensibili alla temperatura. Infatti, lavorando infatti in condizioni criogeniche, l'integrità delle molecole termolabili non viene compromessa. Un altro vantaggio di questo sistema di sintesi risiede nel fatto che non avvengono trasferimenti di fase durante la granulazione, i quali possono portare a gradienti di composizione all'interno del materiale sintetizzato, con fenomeni indesiderati quali segregazioni di fasi o agglomerazioni. Alcuni svantaggi relativi all'utilizzo dello Spray-Freeze-Drying sono invece l'enorme quantità di energia necessaria per la sua messa in atto ed il lungo tempo necessario al completamento del processo. Inoltre, per quanto riguarda la produzione di microincapsulati, la liofilizzazione è una delle tecniche che produce i risultati peggiori, in quanto la struttura porosa che ne deriva non è una protezione efficace per il cuore della capsula.

Dal punto di vista economico, il metodo dello Spray-Freeze-Drying rappresenta una tecnica molto costosa (circa 30-50 volte più costosa del metodo di Spray-Drying, ovvero il più semplice e comune tra i metodi di granulazione). Per questo motivo il suo impiego è destinato ad applicazioni ad elevato valore aggiunto, per esempio in ambito farmaceutico, cosmetico, alimentare o della chimica fine⁴⁹.

I materiali porosi ad elevata area superficiale trovano, da sempre, innumerevoli applicazioni in ambito catalitico, in quanto l'area superficiale è uno dei parametri chiave per determinare l'attività di un catalizzatore. Proprio per questo motivo il metodo dello Spray-Freeze-Drying può essere applicato anche per la produzione di catalizzatori compositi innovativi.

Come riportato nei capitoli precedenti le resine a scambio ionico, ed in particolare il polimero perfluorosolfonato Aquivion[®] PFSA, si sono rivelati catalizzatori alquanto promettenti per una grande quantità di reazioni da condurre in catalisi acida; essi presentano però l'inconveniente di un'area superficiale pressoché nulla. Attraverso la preparazione di una miscela, costituita da una dispersione acquosa di Aquivion[®] e da una sospensione colloidale di una qualsiasi matrice porosa, è possibile sintetizzare tramite liofilizzazione catalizzatori compositi in cui la fase attiva è dispersa sulla superficie porosa del supporto. Questa via di sintesi, ancora quasi inesplorata dalla comunità scientifica, rappresenta il cuore di questo elaborato, in cui si è cercato di ottimizzare la procedura di preparazione e la composizione dei catalizzatori e l'utilizzo degli stessi nella reazione di disidratazione dell'etanolo in fase gas. Per fare ciò si sono presi in

considerazione diversi parametri, quali la concentrazione della miscela da atomizzare, le percentuali di fase attiva e supporto, il carico acido della resina utilizzata ed infine il tipo di supporto poroso. La scelta dei supporti è ricaduta sui materiali più utilizzati in ambito catalitico, come la silice, l'allumina ed il carbone.

1.3.3 Matrici per compositi

I. Silice

La silice è una delle matrici inorganiche più utilizzate in catalisi. Essa non trova applicazioni come catalizzatore nella chimica degli idrocarburi per via della sua inerzia chimica, ma l'elevata area superficiale e le caratteristiche di porosità ne permettono l'uso come supporto o legante¹². La SiO₂ forma diverse strutture cristalline, ognuna delle quali è stabile a pressione atmosferica e presenta un atomo di silicio tetra coordinato da atomi di ossigeno.

La silice esiste anche in forma amorfa come ossido covalente⁵⁰; il suo comportamento superficiale dipende dalla chimica dei gruppi silanolici terminali. Nonostante tali gruppi presentino una debole acidità di Brønsted⁵¹, sono in grado di stabilire ponti ad idrogeno forti, ma reversibili, con molecole polari, i quali sono il fattore chiave nei fenomeni di adsorbimento e desorbimento superficiale.

In questo lavoro è stata utilizzata una nanosospensione colloidale di silice, costituita da particelle disperse in una fase liquida acquosa aventi, come unità terminali, dei gruppi idrossilici -OH. Questo rende la silice colloidale molto idrofila ed in grado di formare numerosi ponti idrogeno.

II. Allumina

L'ossido di alluminio è un materiale polimorfo⁵². La fase termo dinamicamente stabile è l' α -Al₂O₃, in cui tutti gli ioni di Al sono equivalenti in una struttura ottaedrica *hcp* (impacchettamento esagonale compatto). Tutte le altre forme in cui si presenta l'allumina sono metastabili e presentano una struttura cubica che può essere associata a quella dello spinello MgAl₂O₄. La più utilizzata in catalisi, e più in generale nella maggior parte degli ambiti tecnologici, è la γ -Al₂O₃.

Le allumine sono molto attive nei confronti della disidratazione degli alcoli ad olefine ed eteri⁵³ e, negli dagli anni '60, sono state utilizzate per la produzione di etilene a partire da

bioetanolo. Per questo motivo si è scelto di utilizzare anche questa matrice come supporto per i catalizzatori a base di Aquivion[®].

III. Carbone

Il carbone è utilizzato da decenni come supporto in catalisi (principalmente in forma di carbone attivo) e per la preparazione di elettrodi⁵⁴, ma recentemente sono stati compiuti progressi considerevoli nell'ambito della loro sintesi, modifica, caratterizzazione e nano-ingegneria, i quali hanno aperto nuove strade per l'applicazione di materiali a base di carbone in catalisi.

I materiali carboniosi mostrano caratteristiche interessanti, tali da differenziarli da altri supporti utilizzati convenzionalmente (principalmente ossidi) per la preparazione di catalizzatori⁵⁵:

- la superficie del carbone interagisce in modo diverso con le fasi attive metalliche spesso usate in catalisi;
- l'elevata area superficiale;
- la possibilità di controllare la porosità;
- l'inerzia chimica (tranne in presenza di ossigeno a $T > 400^{\circ}\text{C}$);
- l'elevata conducibilità termica ed elettronica (quest'ultima dipende dal metodo di sintesi);
- il basso costo di produzione.

Per questo progetto è stato utilizzato carbone microporoso, allo scopo di aumentare il più possibile l'area superficiale del catalizzatore a base di Aquivion[®] PFSA.

CAPITOLO 2 : Materiali e metodi

La parte sperimentale di questo elaborato di tesi è stata svolta presso i laboratori del Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”, all’interno del gruppo di ricerca di Sviluppo di Processi Catalitici dell’università di Bologna. Solamente la sintesi tramite liofilizzazione (Spray-Freeze-Drying) dei catalizzatori è stata effettuata presso l’Istituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici (ISTEC-CNR) di Faenza. Le dispersioni di Aquivion® PFSA utilizzate per la preparazione di tutti i catalizzatori sono state gentilmente fornite da Solvay Specialty Polymers (Bollate MI Italia).

I catalizzatori sintetizzati sono stati caratterizzati con diverse tecniche analitiche con lo scopo di studiarne le proprietà chimico-fisiche, come la stabilità termica, l’area superficiale, la struttura e la disposizione delle cariche superficiali.

Infine i materiali compositi prodotti sono stati testati in un impianto in scala da laboratorio come catalizzatori acidi eterogenei per la reazione modello in fase gas di disidratazione dell’etanolo.

2.1 Metodi di sintesi

Uno degli obiettivi principali di questo elaborato è stato quello di mettere a confronto i catalizzatori sintetizzati mediante due metodi di preparazione molto differenti tra loro: il metodo della Wet Impregnation e l’innovativo metodo dello Spray-Freeze-Drying, o liofilizzazione.

2.1.1 Wet Impregnation

Questo metodo di sintesi, molto comune in ambito catalitico, prevede l’impregnazione di un supporto con la fase attiva in condizioni di eccesso di solvente, in questo caso acqua. I catalizzatori compositi ottenuti saranno costituiti da un supporto poroso, sulla cui superficie è disperso l’agente attivo. I vantaggi derivanti dall’impiego di questa tecnica sono diversi. Uno di essi è la stabilizzazione della fase attiva (solitamente metallica) da parte del supporto. È inoltre possibile ottenere un sistema eterogeneo partendo da un precursore della fase attiva di natura omogenea. L’utilizzo di un sistema catalitico supportato permette di evitare fenomeni di sinterizzazione e di aumentare l’area superficiale del catalizzatore, e quindi l’aumento della superficie attiva e l’attività catalitica dello stesso. Nel caso di Aquivion®, la fase attiva mostra un’elevata attività

catalitica, ma presenta anche valori di area superficiale molto bassi. La messa a punto di sistemi compositi ad elevata area superficiale è, perciò, il modo migliore per aumentare le prestazioni del catalizzatore diminuendo i costi relativi all'agente attivo.

Per l'ottimizzazione della sintesi WET dei compositi a base di Aquivion[®] sono state prese in considerazione diverse variabili, come la forma del supporto (polvere o pellet), la modalità di agitazione della soluzione acquosa contenente il supporto e la fase attiva (agitazione magnetica o rotavapor) e le condizioni di essiccamento dei compositi ottenuti (pressione atmosferica o vuoto). Si è osservato che, utilizzando il supporto in pellet invece che in polvere, essi venivano erosi in fase di agitazione ed i compositi ottenuti dovevano essere setacciati o ripelletizzati prima del loro utilizzo in impianto. L'agitazione magnetica è stata preferita a quella tramite rotavapor poiché i catalizzatori sintetizzati utilizzando quest'ultimo metodo di agitazione sono risultati meno stabili nel tempo in termini di attività catalitica. Inoltre si è optato per l'essiccamento a pressione atmosferica in quanto con il diminuire della pressione l'essiccamento avviene più rapidamente, portando ad un collasso dei pori del supporto ed ad una diminuzione dell'area superficiale del catalizzatore.

Dopo aver preso visione di ciò la sintesi ottimizzata di tutti i compositi WET è stata eseguita con la seguente procedura:

- 1) È stato misurato il punto di fango del supporto in polvere, poiché la quantità di acqua utilizzata nella sintesi corrisponde a dieci volte quella necessaria per raggiungere il punto di fango;
- 2) Il supporto e la fase attiva, in quantità calcolate opportunamente per ottenere catalizzatori a composizione nota, sono stati posti in un beaker in eccesso d'acqua ed agitati magneticamente per 3 ore alla temperatura di 60°C;
- 3) La miscela è stata tirata a secco a rotavapor;
- 4) Le polveri scaricate dal rotavapor sono state raccolte ed lasciate una notte in stufa a 150°C a pressione atmosferica;
- 5) I catalizzatori essiccati sono stati calcinati per 3h alla temperatura di 300°C;
- 6) In seguito ai trattamenti termici le polveri sono state pelletizzate.

Con il metodo della Wet Impregnation sono stati sintetizzati catalizzatori supportati su diverse matrici, quali silice, allumina e carbone. Inoltre sono stati preparati compositi aventi diverse percentuali di fase attiva ed utilizzando dispersioni di Aquivion[®] a diverso

carico acido. Un elenco dei catalizzatori preparati e dei materiali utilizzati per condurre queste sintesi è riportato in **Tabella 1**.

Catalizzatore	Supporto	Fase attiva	Carico Aquivion® (%)	Carico acido (mmol SO ₃ H/g)
A17/Si/ATM WET	SiO ₂ DAVICAT 1403	Aquivion® D-98	17	1,02
A17/Si/VAC WET	SiO ₂ DAVICAT 1403	Aquivion® D-98	17	1,02
A29/Si/RV WET	SiO ₂ DAVICAT 1403	Aquivion® D-98	29	1,02
A29/Si/MS WET	SiO ₂ DAVICAT 1403	Aquivion® D-98	29	1,02
A40/Si/98 WET	SiO ₂ DAVICAT 1403	Aquivion® D-98	40	1,02
A40/Si/66 WET	SiO ₂ DAVICAT 1403	Aquivion® D-66	40	1,51
A17/Al/98 WET	Al ₂ O ₃ SASOL DISPERAL P2	Aquivion® D-98	17	1,02
A40/C/98 WET	Carbone Norit PK1-3	Aquivion® D-98	40	1,02

Tabella 1 Materiali utilizzati per la sintesi WET dei composti a base di Aquivion® PFSA.

2.1.2 Spray-Freeze-Drying

L'utilizzo di questa tecnica per la produzione di catalizzatori composti è stata, ad oggi, poco sfruttata in catalisi, in quanto viene impiegata principalmente per la produzione di microincapsulati. Essa consiste nell'atomizzazione di una dispersione, contenente supporto e fase attiva, direttamente in azoto liquido, e nella successiva sublimazione del solvente. Il vantaggio principale di questa tecnica risiede proprio nella sublimazione del solvente, in quanto tale procedimento porta alla formazione di un sistema poroso ad elevata area superficiale.

Il metodo dello Spray-Freeze-Drying (SFD) è composto da tre fasi: la prima di preparazione delle miscele da atomizzare, la seconda di spruzzaggio in azoto liquido, ed infine l'ultima che prevede la rimozione del solvente tramite sublimazione.

I. Preparazione delle miscele

Le miscele per i catalizzatori supportati su SiO₂ sono state preparate a partire da una dispersione commerciale di silice (LUDOX HS40), mentre per tutti gli altri composti la dispersione del supporto è stata preparata in laboratorio a partire da polveri commerciali (Al₂O₃ SASOL DISPERAL, Carbone Norit PK1-3 e Norit SX1G).

Compositi a base di silice

Per prima cosa la dispersione colloidale di silice è stata trattata con una resina a scambio ionico (DOWEX 50x8) con lo scopo di ridurne il pH. Infatti il pH originale della dispersione di silice si aggira intorno a valori pari a 8, ma l'aggiunta della dispersione acida di Aquivion[®] porterebbe ad una flocculazione quasi istantanea; per questo motivo la silice colloidale viene portata fino a pH 4.

Una volta acidificata, la dispersione di silice è stata diluita ed aggiunta goccia a goccia alla dispersione contenente la fase attiva. Per garantire una corretta atomizzazione della miscela, la concentrazione della stessa deve essere circa del 20% in peso. Per generare quindi catalizzatori a diverso carico di fase attiva è stato necessario preparare dispersioni di precursori a diversa concentrazione, in modo da rispettare le condizioni imposte dal metodo di sintesi. In **Tabella 2** sono riportate le dispersioni utilizzate per la sintesi di tutti i compositi supportati su silice.

Campione	Carico Aquivion [®] (%)	Carico acido (mmol SO ₃ H/g)	HS40 (%m/m)	Aquivion [®] (%m/m)	C _{tot} (%m/m)
A17/Si/98 SFD	17	1,02	24,00	12,50	20,81
A20/Si/98 SFD	20	1,02	25,00	12,50	20,83
A23/Si/98 SFD	23	1,02	25,00	12,50	20,31
A40/Si/98 SFD	40	1,02	25,00	15,50	20,08
A20/Si/66 SFD	20	1,51	25,00	12,50	20,83
A30/Si/66 SFD	30	1,51	25,00	15,50	21,11
A40/Si/66 SFD	40	1,51	25,00	15,50	20,08

Tabella 2 Dispersioni utilizzate per la preparazione delle miscele da atomizzare.

Una volta ottenute, le miscele sono agitate per circa 24 ore con la tecnica del *ball milling*, la quale prevede l'impiego di corpi macinanti di zirconia dal diametro di 5mm; questi, immersi all'interno della dispersione e mantenuti in continuo movimento tramite l'utilizzo di rulli, favoriscono l'eterocoagulazione delle particelle.

Compositi a base di allumina e carbone

Come riportato in precedenza, per la sintesi di questi catalizzatori non è stata utilizzata una dispersione commerciale di supporto. Esse sono state invece preparate in laboratorio a partire dai precursori in polvere (Al₂O₃ SASOL DISPERAL P2, Carbone Norit PK1-3

per i compositi Aquivion/C a minor carico acido e SX 1G per compositi a carico acido maggiore) e acqua distillata. Al fine di garantire la perfetta sospensione delle particelle di solido in acqua, le dispersioni sono state poste per 15 minuti in un bagno di ultrasuoni. Successivamente le dispersioni contenenti i precursori sono state unite, aggiungendo goccia a goccia la dispersione di Aquivion® a quelle di supporto. Questa operazione è stata condotta in tal modo poiché, contrariamente a quanto osservato per i compositi a base di silice, le dispersioni di supporto risultano molto opache e più dense. Perciò si è preferito ridurre al minimo le operazioni di travaso onde evitare la perdita di supporto in fase di sintesi. Anche in questo caso la preparazione delle miscele è stata effettuata in modo da ottenere una concentrazione finale pari a circa il 20% in peso tra supporto e fase attiva. Le dispersioni utilizzate per preparare le miscele da spruzzare sono elencate in **Tabella 3**.

Campione	Carico Aquivion® (%)	Carico acido (mmol SO ₃ H/g)	HS40 (%m/m)	Aquivion® (%m/m)	C _{tot} (%m/m)
A17/AI/98 SFD	17	1,02	24,00	12,50	20,81
A23/AI/98 SFD	23	1,02	25,00	12,50	20,31
A40/C/98 SFD	40	1,02	25,00	15,50	20,08
A40/C/66 SFD	40	1,51	25,00	15,50	20,08

Tabella 3 Dispersioni utilizzate per la preparazione delle miscele da atomizzare.

Una volta unite le dispersioni, le miscele sono state sottoposte ad un altro ciclo di ultrasuoni di 15 minuti, allo scopo di evitare la formazione di coaguli di grandi dimensioni (eccetto la miscela Aquivion®/C, che ha mostrato invece la tendenza opposta). Anche in questo caso le miscele ottenute sono state lasciate 24 ore al *ball milling* per garantire una buona eterocoagulazione delle particelle. Successivamente, le dispersioni finali rimosse dal *ball milling* sono state granulate tramite la tecnica dello Spray-Freeze-Drying, in modo da ottenere polveri micrometriche.

II. Atomizzazione delle miscele in azoto liquido

Attraverso una pompa peristaltica impostata a 40rpm, la sospensione (mantenuta in agitazione magnetica) viene aspirata all'interno di un tubo di plastica dal diametro di 5mm. Il fluido si muove all'interno del tubo fino ad arrivare ad un ugello (diametro 100µm), dal quale fuoriesce insieme ad un flusso di azoto alla pressione di 0,4bar. Quest'ultimo permette l'atomizzazione della sospensione all'interno di un beaker

contenente azoto liquido sotto agitazione ($T=-196^{\circ}\text{C}$), che congela istantaneamente le microgocce. Durante l'atomizzazione è necessario assicurarsi che la sospensione non congeli sull'ugello, ostruendolo. Ciò si evita controllando la velocità della pompa, e quindi il flusso di fluido uscente (deve essere intermittente, e non continuo). Inoltre, mantenendo l'ugello costantemente in movimento si evita il deposito di fluido sul foro d'uscita. La granulazione è stata condotta utilizzando il LAB-SCALE granulator LS-2 (Figura 15)⁵⁶.

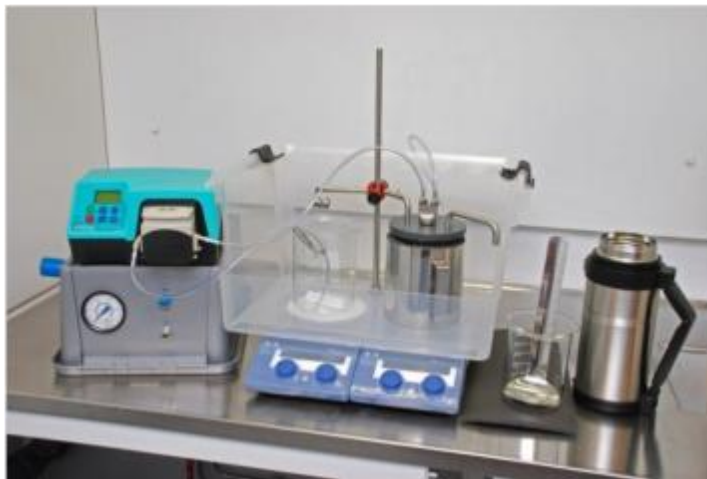


Figura 15 LAB-SCALE granulator LS-2.

Le particelle congelate che si ottengono alla fine di questa fase della sintesi sono state poi rimosse dal beaker di azoto e poste su appositi piatti metallici, i quali sono stati poi inseriti nella camera di liofilizzazione in cui avviene la sublimazione del solvente.

III. Rimozione del solvente tramite liofilizzazione

Nell'ultima fase della sintesi le particelle ghiacciate ottenute in seguito all'atomizzazione vengono sottoposte ad un processo di liofilizzazione atto alla rimozione del solvente congelato. La sublimazione inizia alla pressione di 1,5mbar ed alla temperatura di -1°C , per poi aumentare fino a 25°C ; in questo modo la velocità di sublimazione viene incrementata. È molto importante che la temperatura del granulato non superi gli 0°C prima che la pressione non abbia raggiunto i 6mbar (punto triplo dell'acqua), poiché in caso contrario si verificherebbe la fusione del ghiaccio e, conseguentemente, il collasso del granulato. Una volta raggiunta la pressione del punto triplo il solvente sublima, lasciando inalterata la struttura delle polveri ottenute grazie all'atomizzazione. In **Figura 16** è riportato lo schema della camera di liofilizzazione.

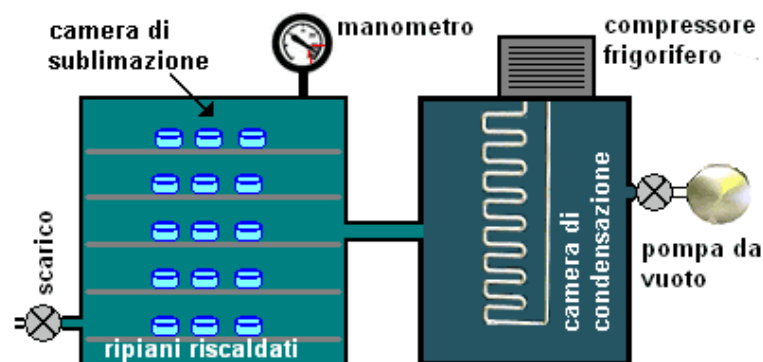


Figura 16 Rappresentazione schematica di una camera di liofilizzazione.

Il processo di liofilizzazione ha la durata complessiva di 48 ore, dopodiché la camera viene aperta e le polveri micrometriche ottenute vengono scaricate e raccolte per essere sottoposte ai primi test di caratterizzazione ed ai trattamenti termici necessari alla loro stabilizzazione.

2.2 Caratterizzazione dei catalizzatori

I catalizzatori ottenuti con i metodi di sintesi descritti nel paragrafo precedente sono stati poi sottoposti a diverse analisi, in modo da studiarne le caratteristiche chimico-fisiche ed acquisire i dati necessari per una corretta interpretazione dell'attività catalitica.

2.2.1 Misure di Potenziale Zeta - Electrophoretic Light Scattering (ELS)

Le sospensioni ottenute per eterocoagulazione sono state caratterizzate, prima di essere atomizzate, misurando il potenziale Zeta con lo strumento Zetasizer nano ZSP modello ZEN5600, Malvern Instruments, UK. La tecnica ELS (Electrophoretic Light Scattering) è alla base di questa misura e permette di misurare la mobilità elettroforetica, che viene successivamente convertita nel valore di potenziale Zeta sfruttando l'approssimazione di Smoluchowski.

Le misurazioni vengono effettuate ponendo il campione, opportunamente diluito, in una cella contenente due elettrodi attraverso i quali viene applicato un campo elettrico; le particelle presenti nelle sospensioni risentono di questo campo applicato e migrano verso l'elettrodo avente carica opposta. La velocità di migrazione è denominata mobilità e dipende dal potenziale zeta posseduto dalle particelle delle sospensioni analizzate. I valori di potenziale Zeta vengono anche utilizzati per la valutazione della stabilità colloidale delle sospensioni; in particolare per valori elevati di potenziale ($> 25\text{mV}$), sia in positivo che in negativo, si ha una maggiore stabilità in quanto le repulsioni

elettrostatiche vanno ad ostacolare l'aggregazione delle particelle disperse. Per bassi valori di potenziale Zeta ($< 25\text{mV}$) prevalgono le forze attrattive su quelle repulsive portando alla formazione di coaguli o flocculi.

Lo Zetasizer nano ZPS è munito anche di un autotitolatore automatico che permette di effettuare titolazioni di potenziale Zeta sulle sospensioni, al variare del pH. In alcuni casi è possibile individuare il pH in cui il valore di potenziale Zeta è nullo, denominato punto isoelettrico (IEP=IsoElectric Point); in questo punto si ottiene la massima destabilizzazione delle sospensioni colloidali.

Lo svolgimento della titolazione di potenziale al variare del pH prevede l'utilizzo di 10ml di sospensione opportunamente diluita (concentrazione 0,01-0,005% in peso); inoltre, per aumentare e diminuire il pH, si impiegano soluzioni di KOH (0,01M e 0,1M) e HCl (0,1M e 0,01M).

2.2.2 Microscopia elettronica a scansione a dimensione di campo (SEM-FEG)

Il microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo SEM-FEG (Carl Zeiss Sigma NTS, GmbH Oberkochen, Germany) ha permesso lo studio della morfologia e della distribuzione delle dimensioni dei granuli ottenuti dalla tecnica di Spray-Freeze-Drying. Questo strumento utilizza un fascio di elettroni incidente sul campione che genera un'interazione con gli atomi che costituiscono il campione provocando l'emissione di elettroni che vengono catturati da un rivelatore e convertiti in impulsi elettrici. L'immagine risultante, proiettata sullo schermo (monitor), si presenta in bianco e nero, ad elevata risoluzione e grande profondità di campo.

La preparazione dei campioni per l'analisi prevede la deposizione di qualche granello di polvere su di un supporto (stub) rivestito da uno strato adesivo al carbonio. Successivamente i granulati sono stati ricoperti da un sottile strato d'oro per aumentare ulteriormente la conducibilità del sistema, evitando l'accumulo di carica elettrostatica fornita dal fascio elettronico e ottenendo delle immagini ancora più precise.

Il SEM-FEG permette di effettuare un'analisi aggiuntiva utilizzando una sonda a dispersione di energia, EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Questa analisi utilizza i raggi X prodotti dall'interazione del fascio di elettroni con la superficie campione esaminato; può essere effettuata in un'area o in un punto di interesse della superficie del campione, evidenziando gli elementi chimici e le eventuali disomogeneità chimiche presenti.

2.2.3 Misure di area superficiale (BET)

Per valutare l'area superficiale specifica (ASS), espressa in m²/g, dei composti ottenuti con entrambi i metodi di sintesi (Wet Impregnation e Spray-Freeze-Drying), è stato utilizzato lo strumento Fisons Sorpty 1750. La misura viene effettuata alla temperatura di -196°C e si basa sull'adsorbimento reversibile (fisisorbimento) di un gas inerte (azoto) sulla superficie del campione; tale adsorbimento porta alla formazione di uno strato sottile che ricopre la superficie adsorbente. Per rendere la misura più precisa possibile, lo strumento prevede una fase di trattamento del campione sotto vuoto e successivamente ad una temperatura di 120°C che permette l'eliminazione dell'umidità residua. Il modello BET (Brunauer, Emmet e Teller), viene applicato per determinare l'area superficiale tramite l'utilizzo di due equazioni:

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

Questa equazione rappresenta una retta in cui:

V = volume totale adsorbito;

V_m = volume di saturazione con un monostrato di molecole;

P = pressione del gas adsorbito;

P₀ = pressione di saturazione del gas (p*);

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

Da questa equazione, conoscendo le variabili necessarie, si ricava V_m, che permette di ottenere l'area superficiale specifica del campione (S_{BET}) mediante la seguente equazione:

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

dove:

V₀ = volume molare del gas;

N_A = numero di Avogadro;

A_{N_2} = sezione della molecola N_2 ($0,162 \text{ nm}^2$);

g = massa del campione analizzato.

2.2.4 Analisi di stabilità termica (TGA)

La stabilità termica dei compositi a base di Aquivion[®] è stata studiata tramite analisi termogravimetrica. Tali analisi sono state effettuate con uno strumento TA Instrument SDT Q600, scaldando i campioni fino a 800°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$, 5min a 800°C) in flusso di aria. In questo modo è possibile misurare la temperatura a cui la fase attiva organica del catalizzatore inizia a decomporre e, misurando la perdita di peso totale al termine dell'analisi, verificare il carico effettivo di Aquivion[®] ottenuto in seguito alla sintesi.

2.2.5 Diffrazione di raggi X (XRD)

Per studiare le fasi presenti e la cristallinità nelle polveri è stato utilizzato lo strumento PANalytical Xpert con detector Xcelerator che sfrutta una tecnica di caratterizzazione non distruttiva: la diffrazione di raggi X (XRD).

Questa tecnica analitica, che risponde alla legge di Bragg (**Figura 17**), è basata appunto sulla diffrazione dei raggi X. Tale fenomeno è generato dall'interazione di una radiazione con la superficie del campione, costituita da un reticolo cristallino avente dimensioni comparabili con la lunghezza d'onda della radiazione incidente.

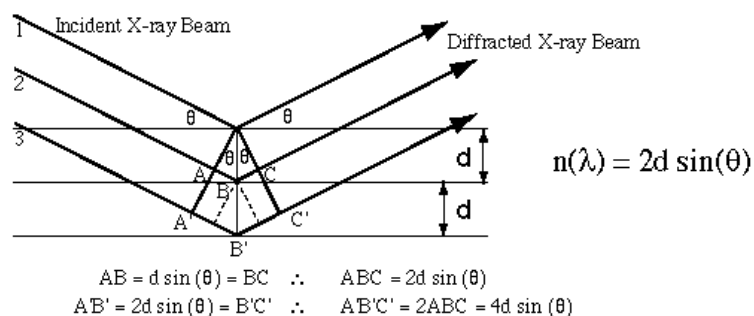


Figura 17 Legge di Bragg e rappresentazione schematica della diffrazione di raggi X.

Dall'interazione si genera una deviazione della traiettoria di propagazione delle onde, in base alla distanza interplanare d e all'angolo di diffrazione θ . Il termine n che compare nella legge di Bragg rappresenta l'ordine di diffrazione (numero intero) e λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente utilizzata.

Le deviazioni di traiettoria delle onde incidenti possono portare a fenomeni di interferenza costruttivi o distruttivi. Le prime si hanno quando la differenza di cammino

tra le due radiazioni ($2d\sin\theta$) è pari ad un numero intero di lunghezze d'onda ($n\lambda$); mentre le interferenze distruttive si generano quando l'equazione non è rispettata e le onde sono fuori fase⁵⁷.

I diffrattogrammi dei campioni analizzati sono stati confrontati con quelli di riferimento contenuti nel database per definire la fase cristallina presente nei campioni, identificando la posizione dei riflessi a cui corrispondono precisi indici di Miller. Le analisi sono state effettuate a temperatura ambiente utilizzando una sorgente di raggi X generata da un anodo al rame ($K\alpha, \lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Le misure per le polveri sono state condotte tra 5° e 80° 2θ con uno step size di 0.05° e time per step di 15 s.

2.3 Test catalitici

L'attività catalitica dei composti a base di Aquivion[®] è stata studiata nella reazione modello in fase gas di disidratazione dell'etanolo, mostrata in **Figura 18**.

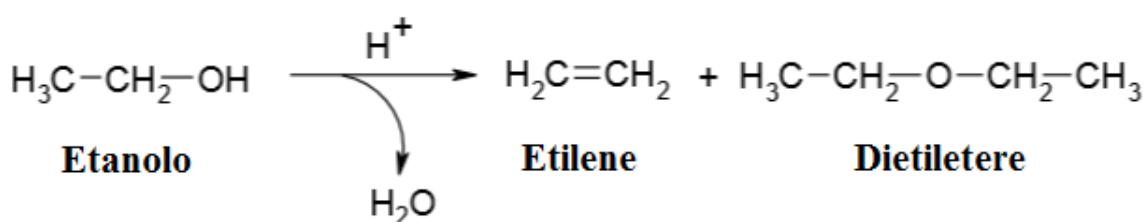


Figura 18 Reazione di disidratazione dell'etanolo.

L'impianto in cui avviene la reazione è composto da tre sezioni principali: una sezione di alimentazione, costituita da una pompa volumetrica per l'iniezione di etanolo liquido tramite siringa e da regolatori elettronici del flusso di azoto ed elio. L'etanolo viene poi vaporizzato tramite l'utilizzo di fasce riscaldanti che permettono di mantenere reagente e prodotti in fase gas lungo tutte le linee dell'impianto. Vi è poi una sezione di reazione, composta da un reattore in vetro a letto fisso, con setto di vetro sinterizzato, posto all'interno di un forno; ed infine, una sezione dedicata all'analisi dei prodotti, costituita da un gascromatografo munito di rivelatore TCD. Il *flow-sheet* dell'impianto utilizzato è riportato in **Figura 19**.

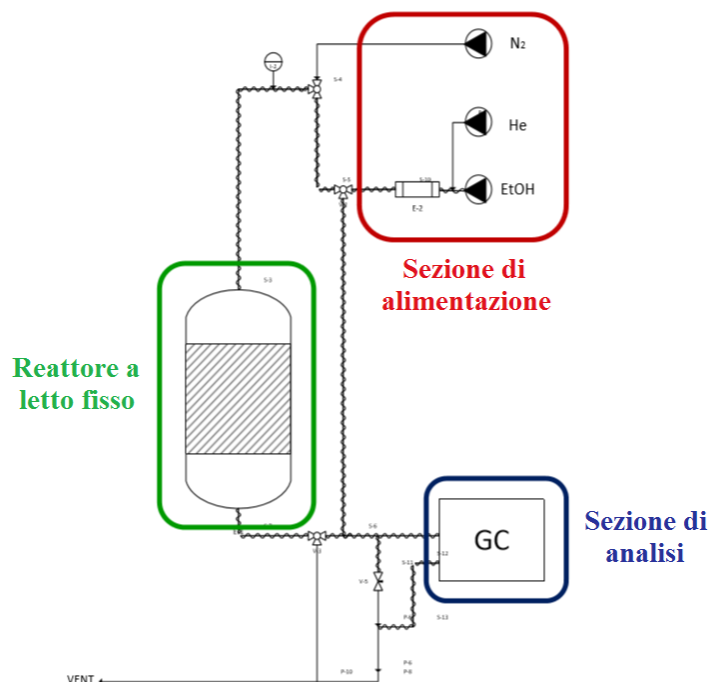


Figura 19 Schema dell'impianto utilizzato in laboratorio per la disidratazione dell'etanolo ad etilene.

Il catalizzatore caricato in impianto viene sottoposto, prima di ogni reattività, ad un pretrattamento di 1 ora a 150°C, condotto in flusso di N₂ (40 ml/min); in questo modo l'umidità presente sulla superficie del catalizzatore viene rimossa completamente. Dopo il pretrattamento, il flusso di azoto al reattore viene chiuso, ed al suo posto viene mandato un flusso di He, il quale svolge la funzione di carrier per l'etanolo.

L'attività catalitica dei composti sintetizzati con i metodi di Wet Impregnation e Spray-Freeze-Drying è stata studiata modificando diversi parametri di reazione, quali la temperatura ed il tempo di contatto. Inoltre sono stati condotti studi relativi alle caratteristiche del catalizzatore, come per esempio la dimensione dei pellet, il tipo di supporto e il metodo di sintesi.

CAPITOLO 3 : Risultati e discussione

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato quello di sviluppare la sintesi di materiali compositi a base di Aquivion[®] PFSA, una resina perfluorosolfonata superacida prodotta da Solvay Specialty Polymers, e di ottimizzarne le prestazioni catalitiche utilizzandoli come catalizzatori eterogenei nella reazione in fase gas di disidratazione dell'etanolo, utilizzata come reazione modello.

La disidratazione dell'etanolo e di altri alcoli, condotta in catalisi acida, per dare le relative olefine sta suscitando significativo interesse grazie all'importanza che, recentemente, sta assumendo la produzione di molecole piattaforma a partire da materie prime rinnovabili quali le biomasse. Uno degli obiettivi principali della ricerca è quello di sviluppare materiali solidi con carattere acido per sostituire i catalizzatori omogenei, che portano ad avere un ambiente di reazione corrosivo e a processi di separazione difficoltosi. Le zeoliti, per esempio, sono tra i sistemi più utilizzati in catalisi acida eterogenea, ma richiedono condizioni di temperatura elevata e mostrano significativa disattivazione.

L'utilizzo della resina Aquivion[®] tal quale come catalizzatore per produrre etilene partendo da etanolo ha portato a risultati promettenti, ma il costo elevato di questo materiale e la sua bassa area superficiale hanno suggerito la preparazione di sistemi compositi. In particolare, la fase attiva superacida è stata miscelata con un supporto ad elevata area superficiale, al fine di incrementarne l'attività catalitica.

Inizialmente sono stati sintetizzati catalizzatori supportati su silice a differente carico di Aquivion[®] con il metodo della Wet Impregnation, in modo tale da effettuare test preliminari sul comportamento di questi nuovi sistemi catalitici compositi. In seguito, dopo aver caratterizzato e testato in impianto questa prima generazione di catalizzatori, si è indirizzato il lavoro verso la sintesi di sistemi analoghi con un diverso metodo: lo Spray-Freeze-Drying. I sistemi ottenuti tramite questa nuova tecnica sono stati confrontati con quelli preparati tramite Wet Impregnation studiando l'effetto di diversi parametri sull'attività catalitica, come la temperatura, il carico di fase attiva e il carico acido.

La tecnica di Spray-Freeze-Drying (liofilizzazione) si è rivelata promettente e innovativa ai fini della sintesi di compositi a base di silice e Aquivion[®], per questo si è pensato di

procedere con la sintesi di altri catalizzatori utilizzando supporti differenti con l'obiettivo di confrontarli con quelli a base di silice e ottimizzare il sistema catalitico. A tale proposito sono stati sintetizzati, sia tramite Wet Impregnation che liofilizzazione, composti di Aquivion[®] supportato su allumina e carbone, per approfondire ulteriormente le differenze tra i due metodi di preparazione oltre che l'effetto di un diverso supporto.

3.1 Catalizzatori composti a base di SiO₂

La prima parte del lavoro è stata focalizzata sulla preparazione di composti supportati su SiO₂. La scelta del supporto è ricaduta sulla silice, essendo ampiamente utilizzata in catalisi e per il suo elevato valore di area superficiale. Inoltre sulla base dello studio di Harmer et. al.²¹, che tratta sistemi composti a base di Nafion[™] supportati su SiO₂, si è progettato il sistema catalitico a base di Aquivion[®]. Si è scelto di sviluppare questi catalizzatori sulla base degli studi svolti precedentemente su Nafion[™] poiché i due sistemi polimerici sono molto simili tra loro; entrambi sono resine perfluorosolfonate caratterizzate da un'elevatissima acidità, ma grazie ad una catena laterale più corta Aquivion[®] risulta essere più cristallino e possiede una più elevata temperatura di transizione vetrosa. Queste caratteristiche rendono Aquivion[®] un materiale più resistente di Nafion[™] a temperatura elevata, ciò ne permette l'utilizzo in condizioni più spinte e, potenzialmente, ne fa un catalizzatore acido più performante.

In seguito si è proceduto con la messa a punto dei metodi di sintesi già citati in precedenza: la Wet Impregnation e lo Spray-Freeze-Drying.

3.1.1 Compositi Aquivion/SiO₂ sintetizzati per Wet Impregnation

I vari catalizzatori preparati per Wet Impregnation sono stati ottenuti miscelando silice in polvere (DAVICAT SI 1403) e dispersioni acquose di Aquivion[®] (D-98 e D-66). Le miscele sono state lasciate in agitazione, poi tirate a secco; quindi le polveri ottenute sono state essiccate ed infine calcinate a 300°C. Al fine di ottimizzare la sintesi sono stati variati diversi parametri, tra cui la tipologia di agitazione (agitatore magnetico (MS) e rotavapor (RV)), e la modalità di essiccamento (pressione atmosferica (ATM) e vuoto (VAC)), fino ad arrivare alla sintesi definitiva descritta nelle pagine precedenti. Inoltre sono stati preparati composti a quantità di Aquivion[®] crescente (17, 29 e 40% in peso), utilizzando dispersioni a diverso carico acido (D-98: 1,02 e D-66: 1,51 mmol SO₃H/g) per studiare l'effetto di questi due parametri. Le sigle utilizzate per identificare i catalizzatori preparati in laboratorio contengono tutte le informazioni relative alle

caratteristiche del composito in esame. Nei casi in cui un parametro non è inserito nella sigla, si consideri che l'essiccamento è avvenuto a pressione atmosferica, agitando magneticamente la miscela ed utilizzando la dispersione di fase attiva D-98 a carico acido minore. In **Tabella 4** sono elencati i catalizzatori preparati con questo metodo di sintesi:

Campione	Carico acido (mmol SO ₃ H/g)	Carico di Aquivion® (% m/m)	Agitazione	Essiccamento
A17/Si/ATM WET	1,02 (D-98)	17	Rotavapor	Atmosfera
A17/Si/VAC WET	1,02 (D-98)	17	Rotavapor	Vuoto
A29/Si/RV WET	1,02 (D-98)	29	Rotavapor	Atmosfera
A29/Si/MS WET	1,02 (D-98)	29	Magnetica	Atmosfera
A40/Si/98 WET	1,02 (D-98)	40	Magnetica	Atmosfera
A40/Si/66 WET	1,52 (D-66)	40	Magnetica	Atmosfera

Tabella 4 Catalizzatori sintetizzati tramite Wet Impregnation, differenziati in funzione del carico acido, del carico di fase attiva, della modalità di agitazione e di essiccamento.

Questi sistemi compositi sono stati poi caratterizzati e testati nella reazione di disidratazione dell'etanolo.

I. Caratterizzazione dei compositi sintetizzati tramite Wet Impregnation

- **Analisi di area superficiale (BET)**

Dapprima i catalizzatori sintetizzati con il metodo WET, essiccati e calcinati a 300°C, sono stati sottoposti all'analisi BET per determinarne l'area superficiale. Come mostrato in **Tabella 5** sono state effettuate le analisi sui catalizzatori freschi e sulla SiO₂ in polvere dopo calcinazione.

Campione	Carico di Aquivion® (% m/m)	Area Superficiale (m ² /g)
SiO ₂ DAVICAT SI 1403	0	260
A17/Si/ATM WET	17	206
A17/Si/VAC WET	17	172
A29/Si/RV WET	29	134
A29/Si/MS WET	29	148
A40/Si/98 WET	40	53
A40/Si/66 WET	40	27
Aquivion® PW98	100	0

Tabella 5 Area superficiale BET relativa ai catalizzatori WET dopo calcinazione.

Una prima analisi dei risultati ottenuti mostra come l'area superficiale dei materiali compositi sia decisamente superiore a quella dell'Aquivion® tal quale (0 m²/g). Inoltre con l'aumentare del carico di fase attiva si osserva una diminuzione dell'area superficiale del catalizzatore.

Effetto del metodo di essiccamento

Confrontando i dati ottenuti si è osservato che quando il composito viene essiccato sotto vuoto l'area superficiale misurata (172 m²/g) risulta inferiore rispetto a quella dei compositi essiccati a pressione atmosferica (206 m²/g). Questo è dovuto al fatto che sotto vuoto l'evaporazione dell'acqua residua avviene più velocemente. Ciò potrebbe portare al collasso dei pori ed alla conseguente diminuzione dell'area superficiale. Alla luce di questo comportamento, si è deciso di essiccare le polveri ottenute dalle sintesi successive a pressione atmosferica.

Effetto del metodo di agitazione

Agitando la miscela iniziale della sintesi WET con un agitatore magnetico si è osservato che l'area superficiale della polvere ottenuta (148 m²/g) è maggiore di quella misurata per le polveri ottenute con agitazione in rotavapor (134 m²/g). L'agitazione magnetica porta probabilmente ad una maggiore penetrazione della fase attiva all'interno dei pori a causa della maggiore vigoria e del maggior grado di mescolamento della dispersione. Al contrario la semplice agitazione al rotavapor, decisamente più blanda, può portare ad una minore penetrazione e ad una parziale ostruzione dei pori, fattori che possono

contribuire ad una minore area superficiale. Per questo motivo, per i compositi preparati successivamente è stata utilizzata l'agitazione magnetica.

Effetto del carico di Aquivion®

Confrontando i risultati ottenuti si è potuto osservare come all'aumentare della percentuale in peso di fase attiva presente nel catalizzatore (0%, 17%, 29%, 40%) si ottiene un andamento decrescente dell'area superficiale (260, 206, 148, 53 m²/g), come mostrato in **Figura 20**.

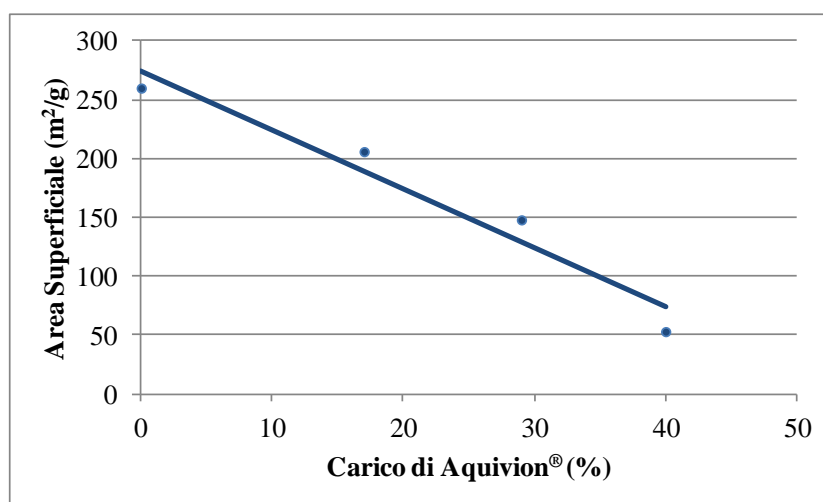


Figura 20 Andamento dell'area superficiale dei catalizzatori in funzione del carico di fase attiva.

Essendo Aquivion® un materiale costituito da molecole molto ingombranti, esse vanno ad otturare i pori facendo diminuire drasticamente il valore di tale parametro.

- **Analisi termogravimetrica (TGA)**

I materiali compositi sono stati sottoposti ad un'analisi termogravimetrica²¹ per verificare che la quantità effettiva di Aquivion® caricata corrisponda a quella calcolata teoricamente, e quindi verificare l'efficacia del metodo WET per la sintesi di tali compositi. In **Figura 21** sono mostrati i grafici della perdita di peso misurata durante l'analisi dei campioni a differente carico di Aquivion®.

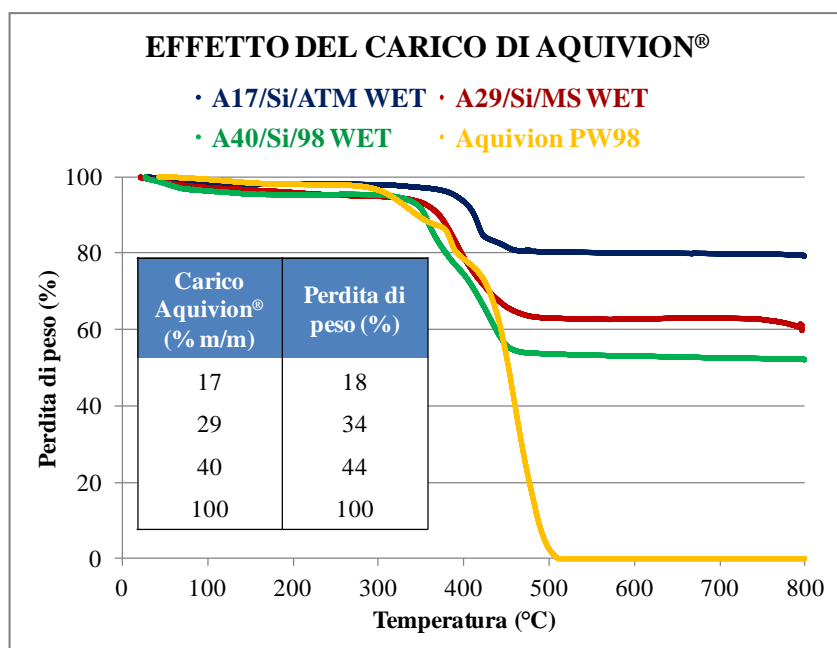


Figura 21 Termogrammi relativi ai campioni composti A17/Si/ATM WET, A29/Si/MS WET, A40/Si/98 WET e Aquivion® PW98.

Dai termogrammi si può comprendere come la perdita di peso reale (18%, 34%, 44%) sia quasi sempre simile a quella teorica (rispettivamente 17%, 29%, 40%). La leggera differenza può essere giustificata dall'errore sperimentale e dal fatto che un po' di silice rimane sempre attaccata alle pareti del pallone in fase di sintesi, per cui la sua quantità effettiva nel catalizzatore è minore di quella teorica e quindi la percentuale di Aquivion® totale risulta maggiore di quella calcolata. I risultati ottenuti dimostrano che, per quanto riguarda il carico di fase attiva, il metodo WET è un'opzione semplice, affidabile ed efficace.

Confrontando i risultati con studi effettuati precedentemente dal nostro gruppo di ricerca si è osservato che i composti Aquivion®/SiO₂ presentano una maggiore temperatura di decomposizione (300-400°C) rispetto ad Aquivion® tal quale, la cui decomposizione inizia a circa 280°C. Questo effetto è evidente soprattutto per i composti a basso carico di fase attiva. I dati raccolti sono coerenti con quelli mostrati nello studio di Fang et.al.²⁸ in cui vengono analizzati composti analoghi con simile carico di fase attiva. Inoltre si può osservare che all'aumentare del carico di Aquivion® la temperatura di decomposizione del composito diminuisce (390°C per A17/Si/ATM, 350°C per A29/Si/MS e 320°C per A40/Si/98), avvicinandosi sempre di più a quella della resina tal quale.

- **Analisi XRD**

Sui campioni calcinati a 300°C sono state effettuate analisi XRD con lo scopo di osservarne la struttura. Come mostrato in **Figura 22** con piccole percentuali di fase attiva il diffrattogramma dei campioni è del tutto simile a quello della silice tal quale (DAVICAT SI 1403), mostrando solamente una gobba a circa 22°2θ tipico della silice amorfa (Ref. Code 00-029-0085).

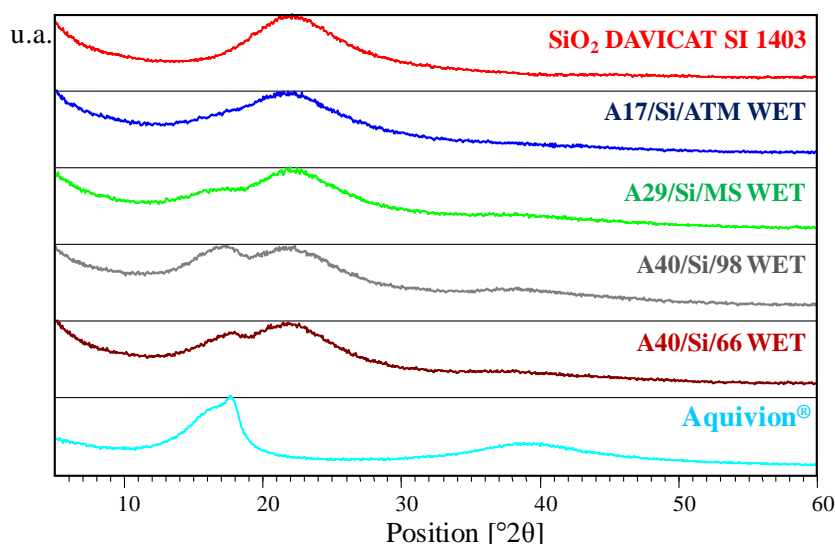


Figura 22 Diffrattogrammi relativi ai materiali compositi WET ed ai singoli materiali di partenza, SiO₂ ed Aquivion®.

Con l'aumentare del carico di fase attiva si inizia a notare la presenza di Aquivion® che presenta segnali a 17 e 39°2θ, tipici della parte cristallina della resina. Come si può osservare dai grafici, l'intensità del segnale della fase attiva nei compositi aumenta all'aumentare della percentuale della stessa.

II. Attività catalitica dei compositi sintetizzati tramite Wet Impregnation

Per lo studio dell'attività catalitica nella reazione di disidratazione dell'etanolo, si è deciso di prendere in considerazione la temperatura di reazione e diversi parametri di sintesi, quali il carico di Aquivion®, la tipologia di agitazione ed il carico acido. Inoltre prima di utilizzare in impianto i catalizzatori ottenuti si è effettuato un test catalitico preliminare caricando come catalizzatore solamente SiO₂.

Tutte le reazioni sono state condotte con un tempo di contatto (τ) di 1s, alimentando etanolo all'1% in He e utilizzando catalizzatori con mesh 30-40. In **Tabella 6** sono

elencati i test catalitici effettuati e i parametri di reazione considerati nel corso dello studio.

Test Catalitico	Catalizzatore	m_{cat} (g)	Densità apparente (ml/g)	V_{cat} (ml)	T (°C)
Bianco 1C	SiO ₂ DAVICAT SI 1403	0,2945	/	/	150-250
1C	A17/Si/ATM WET	0,2417	2,9	0,69	150-300
6C	A29/Si/RV WET	0,2350	2,1	0,49	300
7C	A29/Si/MS WET	0,2332	2,1	0,49	300
13C bis	A29/Si/MS WET	0,2307	2,1	0,48	200
14C	A40/Si/98 WET	0,2842	1,7	0,48	200
15C	A40/Si/66 WET	0,2828	1,7	0,48	200
24C	A17/Si/ATM WET	0,2300	2,9	0,66	200

Tabella 6 Test catalitici effettuati sui catalizzatori WET e relative condizioni di reazione.

- **Effetto della SiO₂**

Al fine di verificare il contributo del supporto in fase di reazione è stato eseguito un bianco caricando nel reattore la silice DAVICAT SI 1403 utilizzata poi come supporto per preparare i compositi. In **Figura 23** sono mostrati gli andamenti della conversione di etanolo e della resa in etilene ottenuti dalla reazione di disidratazione a diverse temperature.

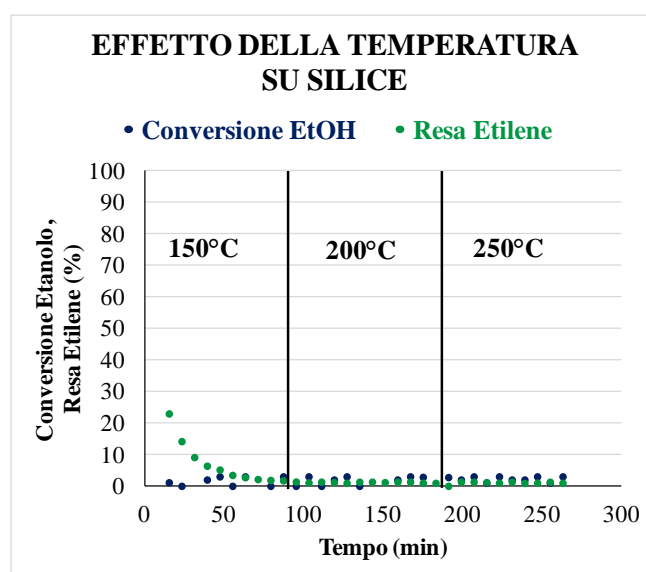


Figura 23 Conversione di etanolo e resa in etilene in funzione di tempo e temperatura ottenute con SiO₂ DAVICAT SI 1403 ($\tau=1s$; EtOH=1% v/v in He).

La silice non presenta attività catalitica, in quanto la conversione di etanolo rimane molto bassa (circa 1%) a tutte le temperature prese in considerazione (150-200-250°C). Anche la resa in etilene, se si esclude la prima ora di reazione, appare stabile su valori vicini all'1%. Questo andamento iperbolico nella resa in etilene, dovuto probabilmente a fenomeni di adsorbimento e desorbimento sulla superficie porosa della silice, non è rappresentativo del corso della reazione; nei test catalitici successivi si è deciso di aspettare un'ora prima di iniziare a registrare i risultati, in modo tale da lasciare alla reazione il tempo di stabilizzarsi.

- **Effetto del metodo di agitazione**

L'influenza della modalità di agitazione sull'attività catalitica è stata indagata caricando in impianto i materiali sintetizzati agitando la dispersione iniziale in rotavapor (A29/Si/RV WET) o magneticamente (A29/Si/MS WET). I risultati ottenuti, conducendo la reazione a 300°C, con tempo di contatto di 1s e flusso di etanolo all'1% in He sono confrontati in **Figura 24**.

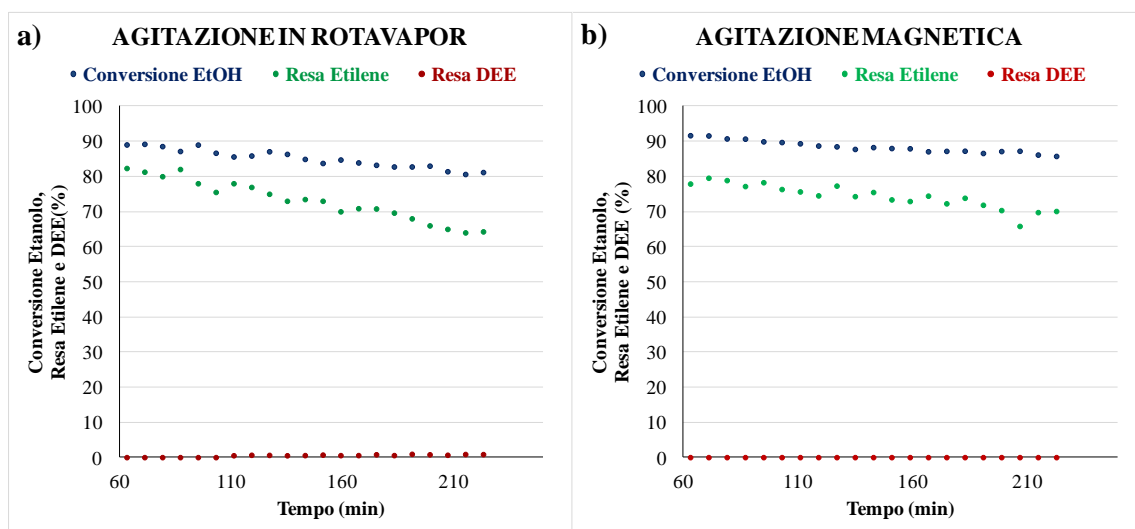


Figura 24 Confronto tra conversione di etanolo, resa in etilene e resa in dietilene (DEE) ottenute con A29/Si/RV WET (a) e A29/Si/MS WET (b) ($T=300^{\circ}\text{C}$; $\tau=1\text{s}$; $\text{EtOH}=1\% \text{ v/v}$ in He).

Gli andamenti ottenuti da questa prova di reattività indicano come il catalizzatore ottenuto con agitazione magnetica fornisca prestazioni più stabili nel tempo. Al contrario il composito ottenuto sfruttando l'agitazione del rotavapor presenta una maggiore disattivazione. Ciò potrebbe essere dovuto alla maggior vigorosità dell'agitazione magnetica, che porterebbe ad una distribuzione più omogenea della fase attiva sulla superficie porosa del supporto. In seguito a questa ipotesi si è deciso di preparare i

catalizzatori successivi sfruttando l'agitazione magnetica durante la prima fase della sintesi.

- **Effetto della temperatura di reazione**

L'effetto della temperatura di reazione è stato studiato variando tale parametro da 150 a 300°C nel corso della medesima prova catalitica. In **Figura 25** è riportato il grafico relativo al composito A17/Si/ATM WET.

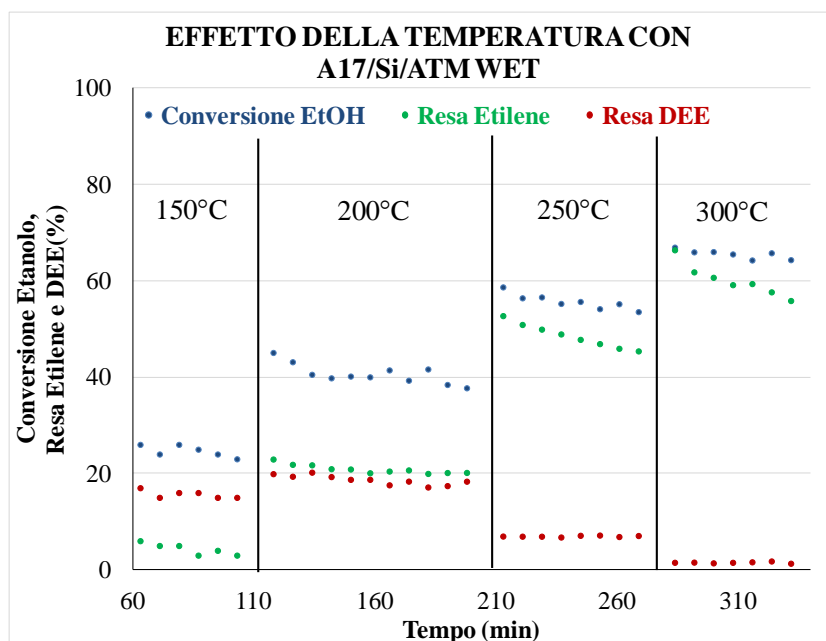


Figura 25 Conversione di etanolo e resa in etilene e dietilene in funzione di tempo e temperatura ottenute con A17/Si/ATM WET ($T=150-200-250-300^{\circ}\text{C}$; $\tau=1\text{s}$; $\text{EtOH}=1\% \text{ v/v}$ in He).

Il composito Aquivion[®]/SiO₂ porta alla formazione di entrambi i prodotti di reazione, etilene e dietilene (DEE). A 150°C la formazione di quest'ultimo è favorita, in quanto la resa in DEE risulta superiore a quella in etilene. Incrementando la temperatura, però, si osserva un'inversione di tendenza: la resa in etilene aumenta notevolmente, a fronte di una diminuzione di quella in DEE, fino ad arrivare ad una resa quasi totale in etilene a 300 °C. Tale andamento, coerente con i risultati riportati in letteratura relativi ad altri catalizzatori^{6,58,59}, è giustificato dal fatto che la formazione di DEE deriva dalla condensazione di due molecole di etanolo ed essendo una reazione esotermica è favorita a basse temperature. Al contrario, l'etilene deriva da una reazione di disidratazione che è endotermica, quindi favorita ad alte temperature.

Inoltre dal grafico riportato si può osservare che a temperature più alte, la tendenza alla disattivazione è maggiore; ciò potrebbe essere dovuto alla deposizione di materiale carbonioso sulla superficie del catalizzatore.

Con lo scopo di ottimizzare le condizioni di reazione, si è scelto di condurre i test catalitici successivi alla temperatura di 200°C, poiché a temperature minori è favorita la formazione di DEE, mentre a temperature maggiori si notano andamenti marcati di disattivazione.

- **Effetto del carico di Aquivion®**

Per studiare l'effetto del carico di fase attiva nel catalizzatore sono stati effettuati test catalitici caricando nel reattore A17/Si/ATM WET, A29/Si/MS WET e A40/Si/98 WET, quindi rispettivamente con un carico di Aquivion® pari a 17, 29 e 40% in peso. Le prove catalitiche sono state condotte a 200°C, con tempo di contatto τ di 1s e flusso di etanolo all'1% in He. I risultati ottenuti mediando i valori della conversione di etanolo e delle rese in etilene e dietilene sono mostrati in **Figura 26**.

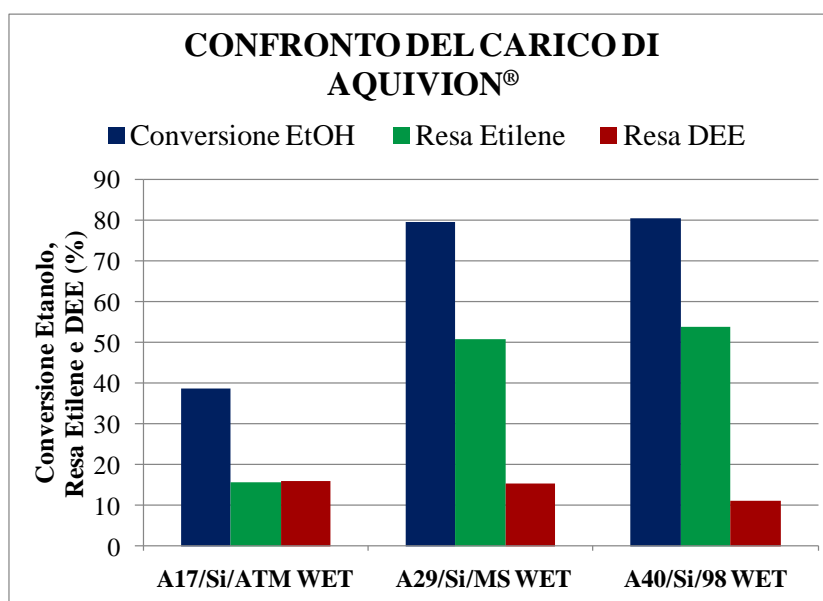


Figura 26 Confronto tra i valori medi di conversione di etanolo e resa in etilene e dietilene ottenuti con A17/Si/ATM WET, A29/Si/MS WET e A40/Si/98 WET. ($T=200^{\circ}\text{C}$; $\tau=1\text{s}$; EtOH=1% v/v in He).

Dai confronti riportati si osserva che all'aumentare del carico di Aquivion® (17, 29 e 40%) si ha un incremento della conversione di etanolo (39, 79 e 80%) e della resa in etilene (16, 51 e 54%), mentre diminuisce la resa in etere etilico (16, 15 e 11%). Questo andamento è più significativo passando dal 17% al 29%, piuttosto che per percentuali di fase attiva superiori, suggerendo che nel catalizzatore contenente il 40% in peso di

Aquivion[®] non tutti i siti acidi siano disponibili. In **Figura 27** è mostrato nuovamente l'andamento della conversione di etanolo in funzione del carico di fase attiva, affiancato ai valori (mediati nel tempo) di selettività in etilene e dietilene,.

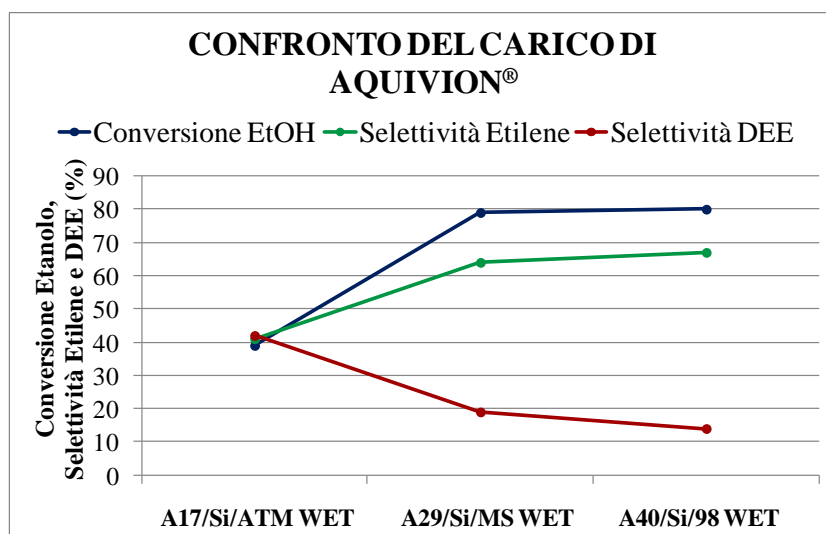


Figura 27 Confronto tra i valori medi di conversione di etanolo e selettività in etilene e DEE ottenuti con A17/Si/ATM WET, A29/Si/MS WET e A40/Si/98 WET. ($T=200^{\circ}\text{C}$; $\tau=1\text{s}$; $\text{EtOH}=1\% \text{ v/v}$ in He).

- **Effetto del carico acido**

Avendo a disposizione dispersioni di Aquivion[®] a diverso carico acido, D-98 (1,02 mmol $\text{SO}_3\text{H/g}$) e D-66, (1,51 mmol $\text{SO}_3\text{H/g}$), si è potuto studiare l'effetto di tale parametro in reattività. Le reazioni sono state condotte caricando in impianto la stessa quantità di A40/Si/98 WET e A40/Si/66 WET, con carico di Aquivion[®] del 40% in peso, alla temperatura di 200°C , con tempo di contatto τ di 1s e flusso di etanolo all'1% in He. I risultati di conversione e resa ottenuti nel corso della reazione sono stati mediati e confrontati in **Figura 28**.

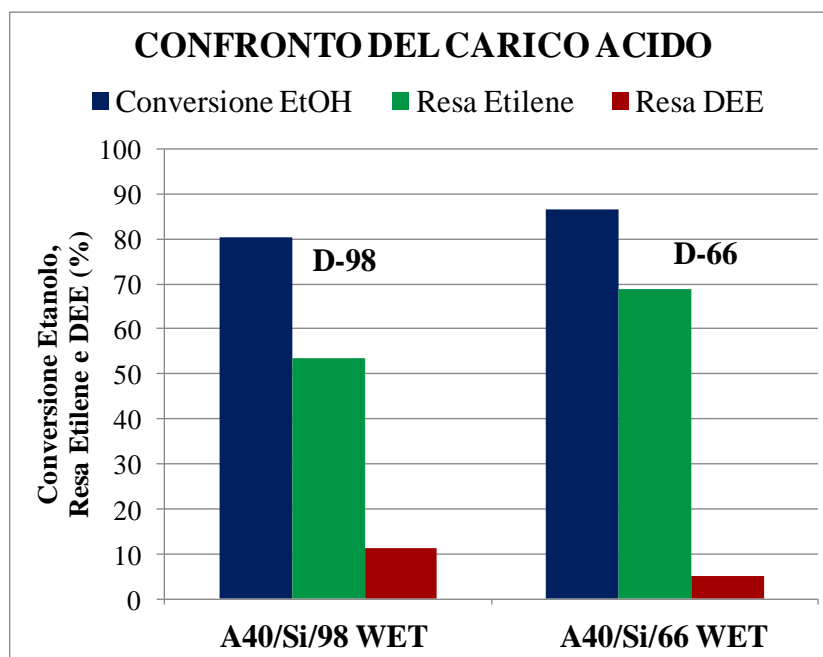


Figura 28 Confronto tra i valori medi di conversione di etanolo, resa in etilene e resa in dietiletere ottenuti con i catalizzatori a diverso carico acido A40/Si/98 WET e A40/Si/66 WET ($T=200^{\circ}\text{C}$; $\tau=1\text{s}$; EtOH=1% v/v in He).

Questi dati mostrano che la reazione catalizzata con il composito a carico acido maggiore (A40/Si/66 WET) presenta risultati migliori in termini di conversione (86% vs 80%) e resa in etilene (69% vs 54%) rispetto a quelli con il composito avente minor carico acido (A40/Si/98 WET). Inoltre il catalizzatore con carico acido maggiore conduce ad una resa minore in etere etilico (5% vs 11%). Questo comportamento conferma quanto riportato in letteratura, in quanto una maggiore acidità comporta un aumento nella conversione di etanolo e nella resa in etilene, inibendo la formazione di altri sottoprodotti⁶⁰.

Osservando i catalizzatori scaricati dal reattore dopo aver condotto la reazione per quattro ore è evidente la deposizione di materiali carboniosi, in quanto i pellet recuperati sono più scuri di quelli caricati inizialmente. Sono state quindi effettuate analisi BET di area superficiale sui materiali usati, con lo scopo di studiare l'influenza della reazione su questo parametro. In **Tabella 7** sono riportati i confronti di area superficiale dei catalizzatori freschi e usati.

Campione	Area Superficiale Fresco (m ² /g)	Area Superficiale Usato (m ² /g)
SiO ₂ DAVICAT 1403	260	264
A17/Si/ATM WET	206	185
A29/Si/RV WET	134	136
A29/Si/MS WET	148	137
A40/Si/98 WET	53	50
A40/Si/66 WET	27	39

Tabella 7 Confronto tra le aree superficiali dei catalizzatori WET freschi e usati.

I risultati ottenuti non sono sempre coerenti con le aspettative, in quanto alcuni campioni analizzati presentano un'area superficiale uguale o maggiore di quella del loro corrispettivo fresco. Ciò si verifica poiché parte della porosità del catalizzatore fresco potrebbe essere bloccata dalla fase attiva polimerica, la quale, decomponendosi parzialmente durante la reazione, rende disponibili più pori e porta ad un'area superficiale maggiore. Si può quindi affermare che i depositi carboniosi influiscono negativamente sull'area superficiale del catalizzatore.

3.1.2 Compositi Aquivion/SiO₂ sintetizzati per Spray-Freeze-Drying

Per la sintesi in liofilizzazione dei materiali compositi sono state, per prima cosa, miscelate le dispersioni acquose di SiO₂ (Ludox HS40) e Aquivion[®] (D-98 o D-66); questa miscela è stata poi spruzzata tramite un ugello in azoto liquido e posta nel liofilizzatore per tre giorni. Le polveri ottenute sono state poi essiccate e calcinate seguendo lo stesso procedimento utilizzato per i compositi WET.

Tramite la tecnica di Spray-Freeze-Drying (SFD) sono stati preparati diversi catalizzatori (**Tabella 8**) per studiare gli effetti del carico di fase attiva (17, 20, 23, 30, 40 %) e del carico acido di Aquivion[®] (1,02 e 1,51 mmol SO₃H/g).

Nome	Carico di Aquivion® (% m/m)	Carico acido (mmol SO ₃ H/g)
A17/Si/98 SFD	17	1,02 (D-98)
A20/Si/98 SFD	20	1,02 (D-98)
A23/Si/98 SFD	23	1,02 (D-98)
A40/Si/98 SFD	40	1,02 (D-98)
A20/Si/66 SFD	20	1,51 (D-66)
A30/Si/66 SFD	30	1,51 (D-66)
A40/Si/66 SFD	40	1,51 (D-66)

Tabella 8 Catalizzatori sintetizzati con il metodo dello Spray-Freeze-Drying, differenziati per carico di fase attiva e carico acido.

I sistemi compositi ottenuti sono stati successivamente caratterizzati e provati nella reazione di disidratazione dell'etanolo.

I. Caratterizzazione dei compositi sintetizzati tramite Spray-Freeze-Drying

• Potenziale Zeta

I sistemi a base di silice ed Aquivion® sono stati preparati per semplice miscelazione, sfruttando le interazioni elettrostatiche tra le due fasi. Al fine di comprendere al meglio le proprietà della miscela finale da liofilizzare, sono stati studiati i processi di interazione mediante misure del potenziale zeta in funzione del pH.

Effetto del carico di Aquivion®

Le prime misure di potenziale Zeta sono state effettuate sulle miscele relative ai compositi A17/Si/98 SFD, A23/Si/98 SFD e A40/Si/98 SFD (rispettivamente al 17, 23 e 40% in peso di fase attiva), le quali sono state poi confrontate con le dispersioni di partenza a base di silice (Ludox HS40) e di Aquivion® (D-98). Prima di essere sottoposti alle titolazioni del potenziale Zeta in funzione del pH, tutti i campioni sono stati diluiti 1:100 con acqua distillata. Le curve così ottenute sono riportate in **Figura 29**.

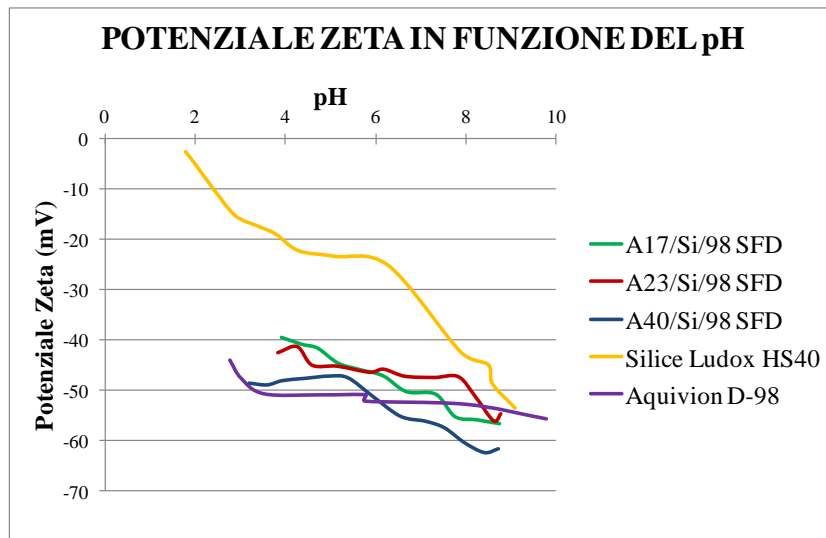


Figura 29 Effetto del carico di fase attiva sull'andamento del potenziale Zeta espresso in funzione del pH.

Per prima cosa si nota che la sospensione colloidale di silice e la dispersione di Aquivion[®] tal quale hanno potenziale Zeta negativo in tutto l'intervallo di pH studiato. In particolare il campione di Aquivion[®] non registra variazioni significative del potenziale Zeta in funzione del pH, dimostrando un'elevata stabilità in tutto l'intervallo. Lo stesso comportamento è stato registrato per le miscele, le quali mostrano valori di potenziale Zeta molto bassi (inferiori a -40mV) in tutto l'intervallo di pH. Ciò fa ipotizzare che le molecole di resina abbiano formato un rivestimento omogeneo sulla superficie della SiO₂ nanoparticellare, comportandosi da stabilizzante elettrostatico anche a valori molto bassi di pH. Si dimostra così l'ottenimento di un sistema misto Aquivion/SiO₂ con elevata stabilità colloidale e idoneo per essere sottoposto al processo di Spray-Freeze-Drying.

Si nota inoltre che all'aumentare del carico di fase attiva il valore del potenziale Zeta assume valori sempre più negativi; essendo infatti il potenziale Zeta una misura della carica superficiale delle particelle, una maggior quantità di Aquivion[®] (notevolmente più negativo della silice) depositato sul supporto porta a valori di potenziale Zeta sempre più negativi.

Effetto del carico acido

Un ulteriore confronto è stato fatto sulle miscele di A40/Si/98 e A40/Si/66, preparate con dispersioni di Aquivion[®] a diverso carico acido (D-98 e D-66), per indagare l'effetto di tale parametro sul valore del potenziale Zeta (**Figura 30**). Le dispersioni analizzate sono state diluite, ancora una volta, 1:100.

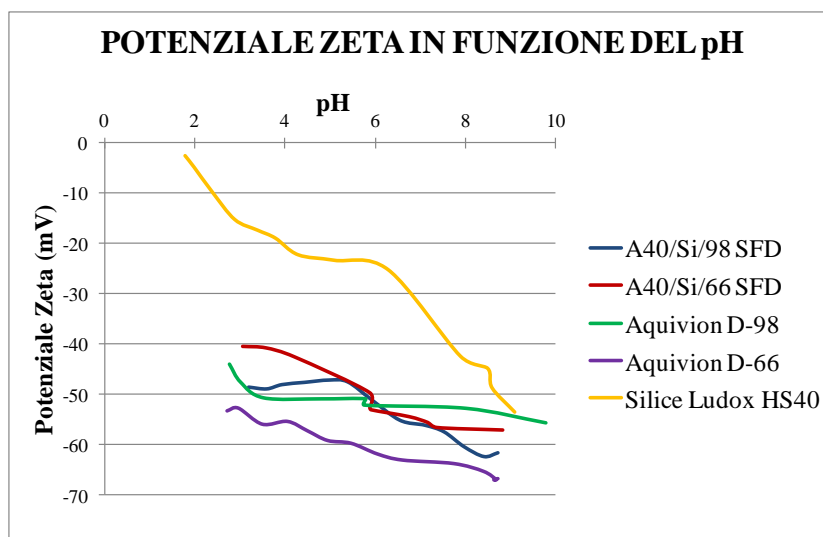


Figura 30 Effetto del carico acido delle resine D-98 (1,02 mmol SO₃H/g) e D-66 (1,51 mmol SO₃H/g) sul potenziale Zeta espresso in funzione del pH.

Sulla base dei risultati ottenuti si evince che, per le dispersioni di Aquivion[®] tal quale, quella a carico acido maggiore (D-66, 1,51 mmol SO₃H/g) presenta valori di potenziale Zeta più negativi, in quanto sono presenti più siti acidi che conferiscono carattere negativo alla superficie delle particelle. Per quanto riguarda le miscele composite, invece, non si osservano differenze apprezzabili.

- **Analisi con microscopio elettronico a scansione (SEM-FEG)**

Le polveri ottenute in seguito al processo di liofilizzazione sono state sottoposte ad analisi SEM-FEG, con lo scopo di osservarne la struttura. Come illustrato in **Figura 31**, il metodo dello Spray-Freeze-Drying porta alla formazione di particelle sferiche di dimensioni comprese, per la maggior parte, tra i 30 e i 300µm. La struttura ottenuta è dovuta al metodo di sintesi; infatti, grazie all'atomizzazione della miscela composta in azoto liquido, le gocce vengono congelate istantaneamente, mantenendo la forma iniziale.

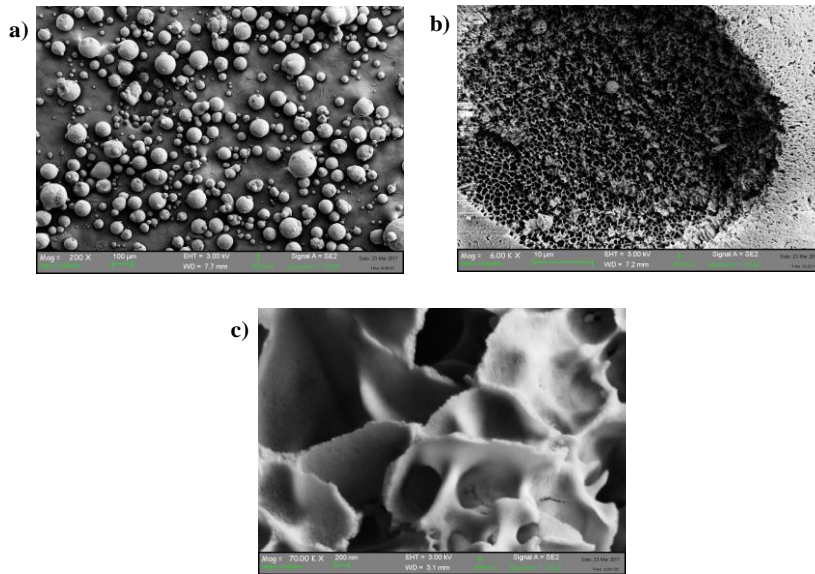


Figura 31 Immagini SEM-FEG raffiguranti le polveri di alcuni compositi Aquivion/SiO₂ a diversi ingrandimenti.

Osservando i vari ingrandimenti relativi ad alcuni dei catalizzatori sintetizzati possiamo osservare la forma sferica delle particelle (a), la porosità della superficie (b) e addirittura distinguere le particelle di silice aggregate per formare la struttura porosa della sfera (c).

Effetto del carico di Aquivion®

Confrontando le immagini in **Figura 32** di polveri a carico di fase attiva crescente A17/Si/98 SFD (a) , A23/Si/98 SFD (b) e A40/Si/98 SFD (c) si nota che tra i compositi al 17 e 23% in peso non vi è una differenza evidente.

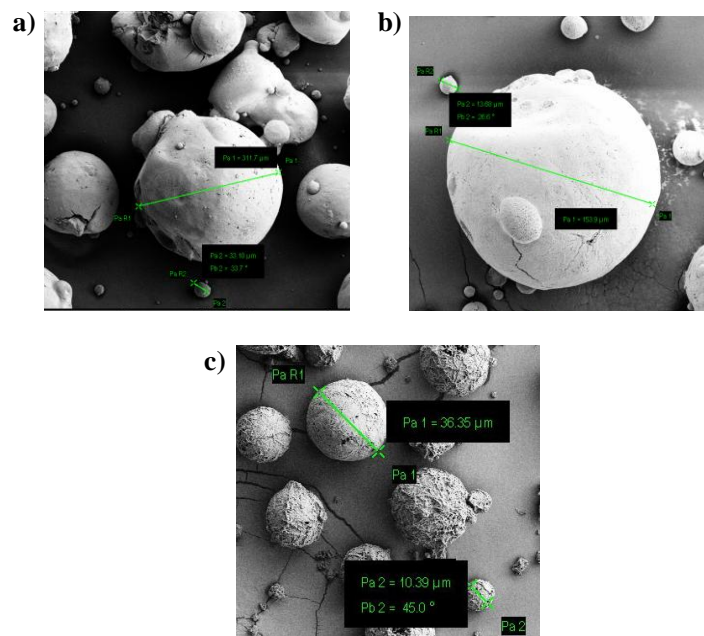


Figura 32 Immagini SEM-FEG delle polveri A17/Si/98 SFD (a), A23/Si/98 SFD (b) e A40/Si/98 SFD (c).

Quando però la percentuale di Aquivion[®] raggiunge il 40% la superficie della particella risulta più rugosa e irregolare, fatto dovuto probabilmente alle molecole di resina, molto più grandi rispetto a quelle del supporto.

Effetto del carico acido

I catalizzatori sintetizzati a partire dalle dispersioni a diverso carico acido si sono rivelati, confrontando le immagini SEM-FEG, privi di differenze morfologiche sostanziali, sia per quanto riguarda la forma delle gocce, che per le loro dimensioni e l'aspetto della superficie (**Figura 33**).

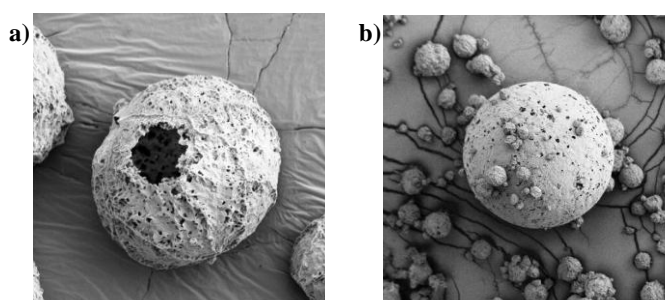


Figura 33 Immagini SEM-FEG delle polveri ottenute utilizzando dispersioni di Aquivion[®] a diverso carico acido, A40/Si/98 SFD (a) e A40/Si/66 SFD (b).

- **Analisi di area superficiale (BET)**

Le polveri ottenute per liofilizzazione sono state trattate termicamente e pellettizzate; i pellet sono stati poi sottoposti, come i compositi WET, ad analisi BET di area superficiale. Le aree misurate sono state poi confrontate in **Tabella 9** con quella tabulata della SiO₂ Ludox HS40 per poter studiare l'effetto del carico di Aquivion[®].

Campione	Carico di Aquivion (% m/m)	Area Superficiale (m ² /g)
SiO ₂ Ludox HS40	0	220
A17/Si/98 SFD	17	125
A20/Si/98 SFD	20	93
A23/Si/98 SFD	23	91
A40/Si/98 SFD	40	19
A20/Si/66 SFD	20	96
A30/Si/66 SFD	30	56
A40/Si/66 SFD	40	19

Tabella 9 Aree superficiali delle polveri Aquivion/SiO₂ preparate tramite Spray-Freeze-Drying.

Effetto del metodo di sintesi

In seguito ad una prima osservazione si può notare come i valori di area superficiale siano leggermente inferiori a quelli dei compositi WET, probabilmente anche a causa della minore area superficiale del supporto usato nella sintesi SFD rispetto a quello usato per la sintesi WET (SiO₂ DAVICAT SI 1403, Area BET 260 m²/g; SiO₂ Ludox HS40, Area BET 220 m²/g).

Effetto del carico di Aquivion[®]

Per quanto riguarda il carico di fase attiva, un aumento di quest'ultima porta ad una diminuzione dell'area superficiale del catalizzatore (**Figura 34**). Questo andamento è coerente con quello osservato per i compositi sintetizzati tramite Wet Impregnation.

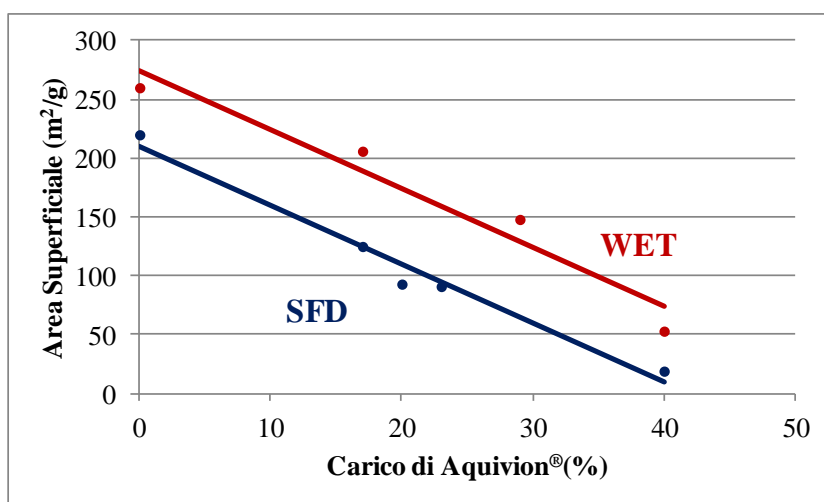


Figura 34 Andamento dell'area superficiale dei compositi WET e SFD in funzione del carico di fase attiva.

- **Analisi termogravimetrica (TGA)**

Sui compositi SFD sono state effettuate analisi termogravimetriche per confrontare il loro comportamento ad alta temperatura con quello dei compositi WET. In particolare, è stato studiato l'effetto che il carico di Aquivion[®] e il carico acido esercitano sulla temperatura di decomposizione dei catalizzatori. I risultati ottenuti sono illustrati nei termogrammi in **Figura 35**.

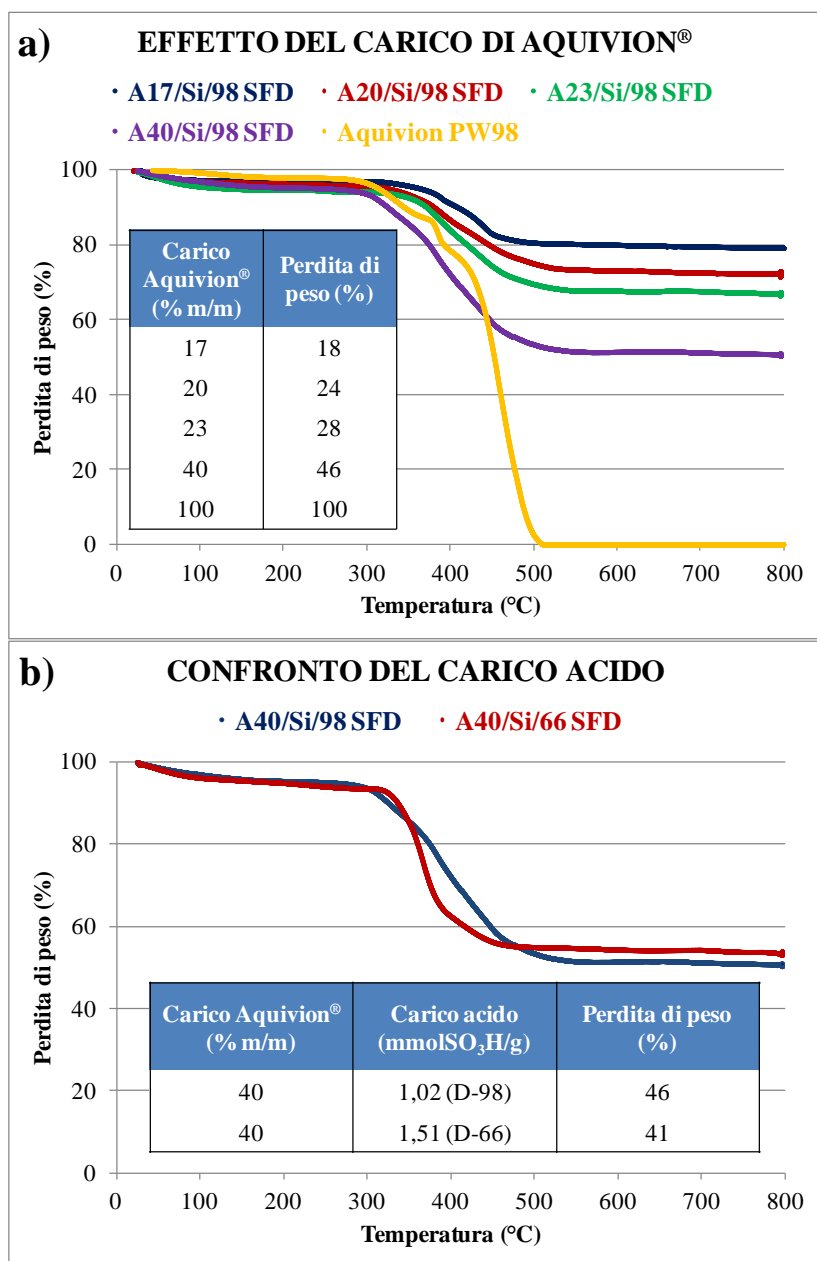


Figura 35 Effetto del carico di fase attiva (a) e del carico acido (b) sulla temperatura di decomposizione dei composti A17/Si/98 SFD, A20/Si/98 SFD, A23/Si/98 SFD, A40/Si/98 SFD e A40/Si/66 SFD e dell'Aquivion® tal quale PW98.

Osservando i risultati ottenuti si nota che, coerentemente con i composti WET, l'aumento del carico di fase attiva porta alla diminuzione della temperatura di decomposizione del catalizzatore (**Figura 35a**). Il sistema a minor percentuale di Aquivion® (17%) inizia a decomporsi a circa 400°C, mentre i sistemi con la maggior quantità di fase attiva (40%) mostrano un comportamento del tutto simile a quello della resina tal quale, decomponeendosi a circa 280°C. Inoltre si è potuto osservare che la differenza di carico acido non influisce sulla decomposizione termica dei catalizzatori a parità di fase attiva (**Figura 35b**).

Per quanto riguarda la perdita di peso, e quindi la quantità reale di fase attiva caricata nella fase di sintesi, ogni catalizzatore sintetizzato mostra valori maggiori di quelli teorici. Come nel caso dei compositi WET questo fenomeno avviene probabilmente a causa dell'errore strumentale e della perdita di supporto in fase di sintesi.

- **Analisi XRD**

Analisi di diffrazione di raggi X sono state effettuate sui campioni SFD, calcinati a 300°C, per studiare la struttura dei catalizzatori sintetizzati con questo metodo. I risultati ottenuti sono mostrati nei diffrattogrammi in **Figura 36**.

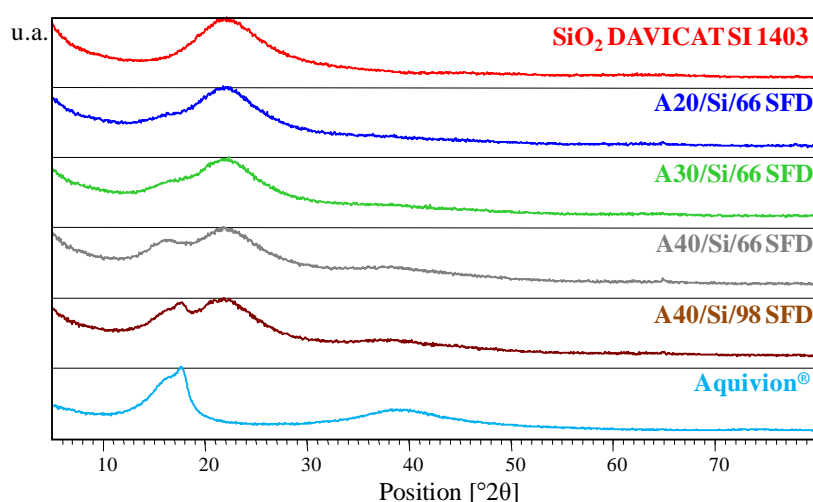


Figura 36 Diffrattogrammi relativi ai materiali compositi SFD ed ai singoli materiali di partenza, SiO₂ ed Aquivion®.

Come osservato precedentemente per i compositi WET i catalizzatori a bassa percentuale di fase attiva presentano un diffrattogramma del tutto simile a quello della silice amorfa tal quale (Ref. Code 00-029-0085). Man mano che la quantità di Aquivion® aumenta, invece, diventano sempre più visibili i segnali della resina a circa 17 e 39°2θ.

Confrontando i diffrattogrammi relativi ai compositi aventi differente carico acido si nota come i riflessi caratteristici della resina perfluorosolfonata siano più larghi e meno intensi nel catalizzatore a carico acido maggiore (A40/Si/66 SFD). Ciò potrebbe indicare che la resina dispersa sulla superficie di questo catalizzatore è decisamente più amorfa rispetto a quella presente nel composito a carico acido minore (A40/Si/98 SFD).

II. Attività catalitica dei compositi sintetizzati tramite Spray-Freeze-Drying

I compositi preparati tramite liofilizzazione sono stati utilizzati, analogamente ai compositi WET, come catalizzatori nella reazione di disidratazione dell'etanolo. Anche

in questo caso si è deciso di studiare l'effetto che il carico di Aquivion® e il carico acido esercitano sul sistema catalitico. Inoltre sono stati condotti diversi test catalitici variando il tempo di contatto e le dimensioni (mesh) dei pellet, con lo scopo di analizzare l'influenza di questi due parametri sulla reattività.

Tutti i test catalitici sono stati condotti alimentando etanolo all'1% in He. In **Tabella 10** sono elencati i test effettuati con i rispettivi catalizzatori e parametri di reazione.

Test Catalitico	Catalizzatore	m_{cat} (g)	Densità apparente (ml/g)	V_{cat} (ml)	T(°C)	Mesh	τ (s)
Test 11C	A23/Si/98 SFD	0,2380	1,8	0,43	150-300	30-40	1
Test 29C	A17/Si/98 SFD	0,2410	1,7	0,41	200	30-40	1
Test 30C	A20/Si/98 SFD	0,2303	1,8	0,41	200	30-40	1
Test 31C	A23/Si/98 SFD	0,2356	1,8	0,42	200	30-40	1
Test 16C	A40/Si/98 SFD	0,2814	1,6	0,45	200	30-40	1
Test 17C bis	A40/Si/66 SFD	0,2836	1,6	0,45	200	30-40	1
Test 25C	A40/Si/66 SFD	0,2814	1,6	0,45	120-200	30-40	1
Test 27C bis	A40/Si/66 SFD	0,4608	0,97	0,45	150	60-80	1
Test 28C	A40/Si/66 SFD	0,3017	1,5	0,46	150	40-60	1
Test 37C	A40/Si/66 SFD	0,1154	0,97	0,11	150	60-80	0,25
Test 38C	A40/Si/66 SFD	0,2302	0,97	0,22	150	60-80	0,5

Tabella 10 Test catalitici effettuati sui catalizzatori SFD e relative condizioni di reazione.

- **Effetto della temperatura**

Dapprima si è effettuata una prova incrementando progressivamente la temperatura di reazione da 150 a 300°C, con lo scopo di individuare le condizioni ottimali a cui condurre i successivi test catalitici. Tale prova è stata realizzata caricando in impianto il composito al 23% di fase attiva (A23/Si/98 SFD) con mesh 30-40, tempo di contatto τ di 1s ed alimentando etanolo all'1% in He. I risultati ottenuti sono mostrati in **Figura 37**.

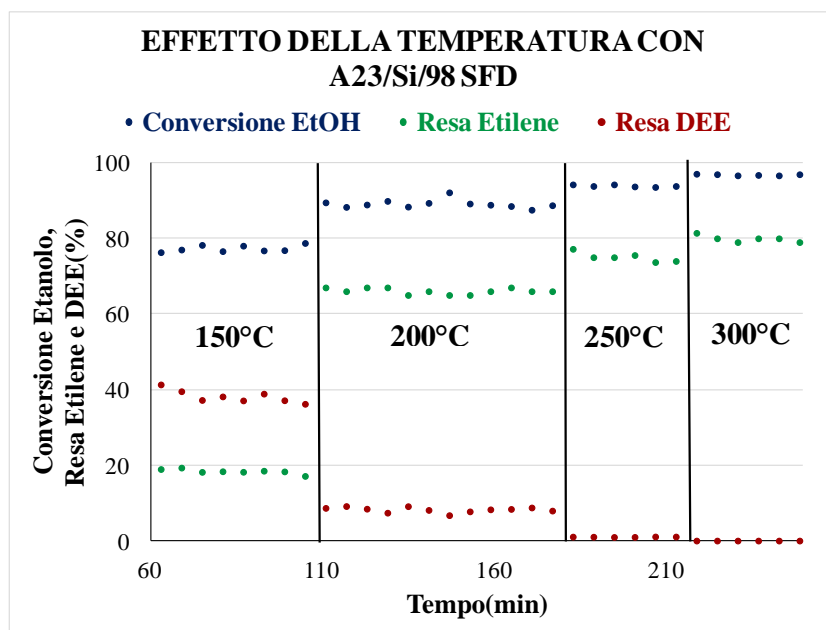


Figura 37 Conversione di etanolo e resa in etilene e dietilene in funzione di tempo e temperatura ottenute con A23/Si/98 SFD ($\tau=1s$; EtOH=1% v/v in He).

Coerentemente a quanto osservato utilizzando i composti WET, si nota come a basse temperature la produzione di DEE sia favorita rispetto a quella di etilene. Questo comportamento tende ad invertirsi aumentando la temperatura data l'endotermicità della reazione di disidratazione dell'etanolo^{6,58,59}.

La conversione di etanolo e le rese in etilene e dietilene ottenute con il composito SFD risultano stabili nel tempo a tutte le temperature studiate, proprietà che invece non si è osservata nei composti WET. Ciò dimostra che l'innovativo metodo dello Spray-Freeze-Drying permette di sintetizzare catalizzatori più stabili rispetto alla Wet Impregnation.

Al fine di poter confrontare i risultati di questi test catalitici con quelli effettuati precedentemente utilizzando i catalizzatori WET si è deciso di condurre le prove successive alla temperatura di 200°C, nonostante questi sistemi presentino elevata stabilità anche a temperature più elevate.

- **Effetto del carico di Aquivion[®]**

Per studiare l'effetto del carico di Aquivion[®] sulle prestazioni dei catalizzatori SFD sono state effettuate prove di reattività caricando in impianto catalizzatori a carico di fase attiva crescente. Ogni prova è stata condotta alla temperatura di 200°C, con tempo di contatto di 1 secondo. I catalizzatori utilizzati (A17/Si/98 SFD, A20/Si/98 SFD,

A23/Si/98 SFD e A40/Si/98 SFD contenenti rispettivamente il 17,20,23 e 40% in peso di resina) erano in forma di pellet di 30-40 mesh. (**Figura 38**).

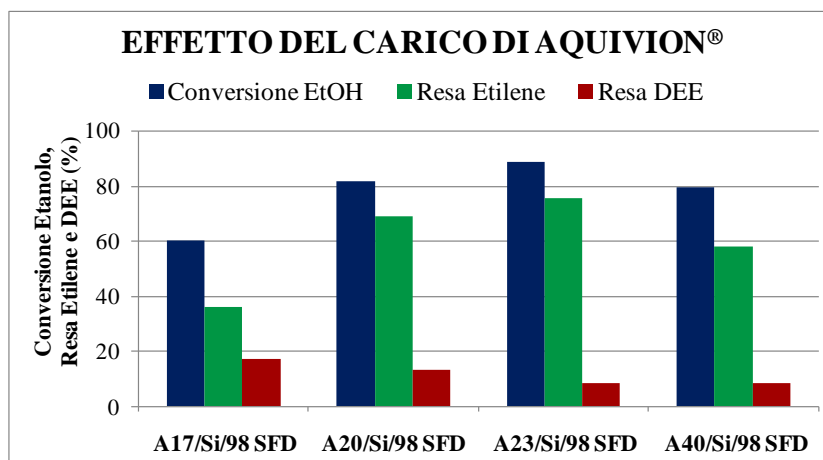


Figura 38 Valori medi di conversione di etanolo e resa in etilene e dietilene, ottenuti con A17/Si/98 SFD, A20/Si/98 SFD, A23/Si/98 SFD e A40/Si/98 SFD ($T=200^{\circ}\text{C}$, $\tau=1\text{s}$; $\text{EtOH}=1\% \text{ v/v}$ in He).

Analizzando i risultati ottenuti mediando i valori di conversione e resa relativi a tutto il tempo di reazione si osserva che il catalizzatore ad alto carico di Aquivion[®] sintetizzato per liofilizzazione presenta attività catalitica intermedia. Questo comportamento potrebbe essere riconducibile all'area superficiale; infatti, come mostrato in precedenza, le analisi BET effettuate sui catalizzatori SFD hanno evidenziato aree minori rispetto a quelle dei loro corrispettivi WET, anche a causa della minore area superficiale del supporto. Una percentuale elevata di fase attiva combinata a tale caratteristica porta all'ostruzione dei pori della silice, ad una conseguente diminuzione drastica dell'area superficiale ed all'ottenimento di compositi con minore attività catalitica. Per ottimizzare quindi le prestazioni catalitiche si dovrà trovare un compromesso tra quantità di Aquivion[®] e area superficiale del catalizzatore, soluzione non necessaria per i compositi WET che hanno minore attività e non mostrano questo andamento in funzione del carico di fase attiva.

- **Effetto del carico acido**

L'effetto del carico acido della dispersione di Aquivion[®] utilizzata per la sintesi dei catalizzatori SFD è stato studiato, analogamente ai corrispettivi WET, per comprendere come esso influisca sull'attività catalitica dei sistemi compositi. Come già detto in precedenza le due dispersioni usate in fase di sintesi sono la D-98 (1,02 mmol SO₃H/g) e la D-66 (1,51 mmol SO₃H/g). L'attività catalitica è stata quantificata caricando in impianto i catalizzatori a diverso carico acido (A40/Si/98 SFD e A40/Si/66 SFD) in pellet 30-40 mesh ed in eguale quantità, conducendo la reazione a 200°C, con tempo di

contatto τ di 1s. I risultati ottenuti mediando la conversione e le rese relative all'intero tempo di reazione sono espressi in **Figura 39**.

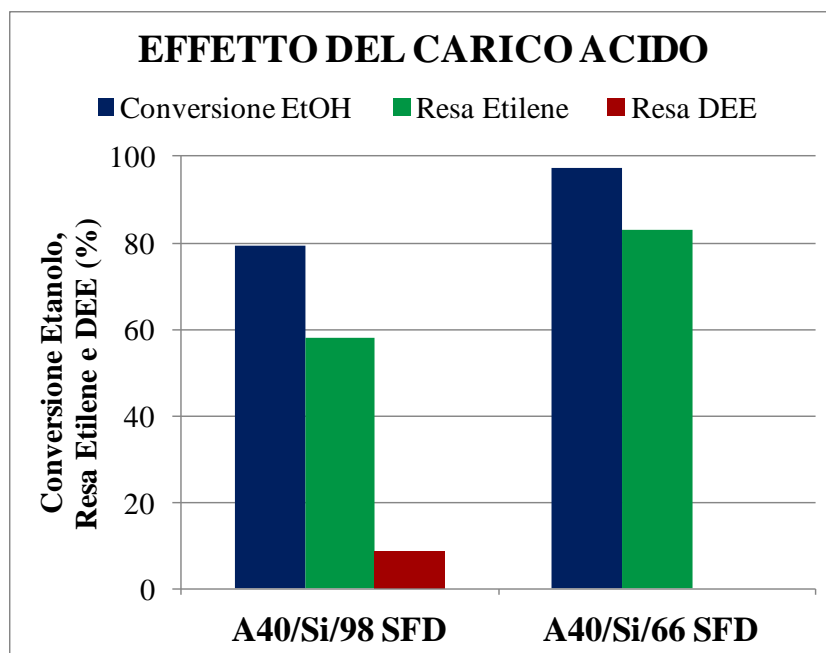


Figura 39 Valori medi di conversione di etanolo e resa in etilene e dietilene, ottenuti con A40/Si/98 SFD e A40/Si/66 SFD ($T=200^{\circ}\text{C}$, $\tau=1\text{s}$; EtOH=1% v/v in He).

Il catalizzatore a carico acido maggiore ha mostrato una netta superiorità in termini di attività catalitica, in quanto ha portato alla quasi totale conversione dell'etanolo alimentato ed alla formazione selettiva di etilene (resa 83%). Ciò è dovuto alla maggiore quantità di siti acidi presenti nel composito sintetizzato a partire dalla D-66; la maggiore acidità del catalizzatore inibisce la formazione di DEE e favorisce invece la disidratazione dell'etanolo a etilene⁶⁰.

Osservando invece gli andamenti nel tempo della conversione di etanolo e delle rese in etilene e dietilene, si nota che il catalizzatore a carico acido maggiore mostra una minore tendenza alla disattivazione, in quanto tali valori risultano pressoché costanti lungo tutto l'arco della reazione (**Figura 40**).

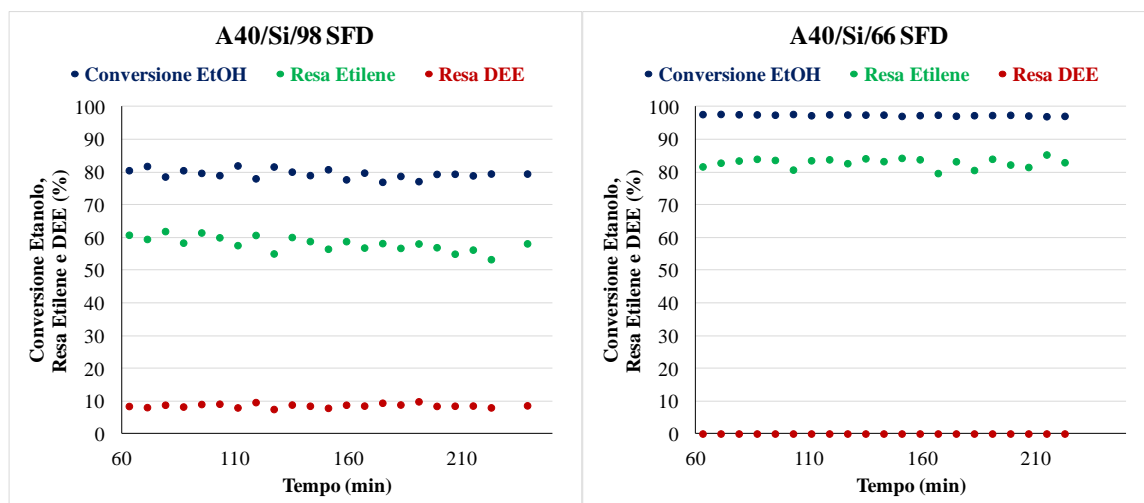


Figura 40 Conversione di etanolo e rese in etilene e dietilene in funzione del tempo, ottenute con A40/Si/98 SFD e A40/Si/66 SFD ($T=200^{\circ}\text{C}$, $\tau=1\text{s}$; EtOH=1% v/v in He).

• Effetto del metodo di sintesi

Visto il netto miglioramento che la tecnica dello Spray-Freeze-Drying ha portato in termini di stabilità del catalizzatore, è stata effettuata una prova per paragonare l'attività catalitica di due composti preparati in WET e SFD aventi lo stesso carico di fase attiva. Caricando in impianto A17/Si/ATM WET e A17/Si/98 SFD con le medesime condizioni di reazione si sono osservati i risultati mostrati in **Figura 41**.

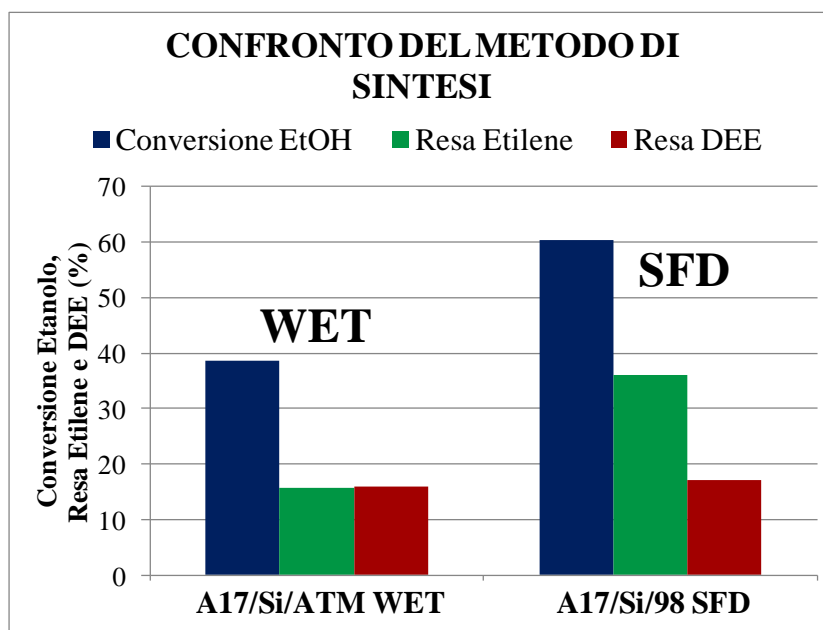


Figura 41 Valori medi di conversione di etanolo e resa in etilene e dietilene ottenute caricando la stessa quantità di A17/Si/ATM WET e A17/Si/98 SFD ($T=200^{\circ}\text{C}$, $t=1\text{s}$, EtOH=1% v/v in He).

Osservando i valori medi di conversione e rese si nota che il composito sintetizzato per liofilizzazione risulta nettamente superiore al corrispettivo WET per quanto riguarda l'attività catalitica. Infatti si osserva un incremento della conversione di etanolo (da 39 a 60%) e della resa in etilene (da 16 a 36%). La resa in DEE rimane pressappoco costante, mostrando quindi una minore tendenza alla formazione di questo sottoprodotto. Ciò conferma la superiorità del metodo dello Spray-Freeze-Drying per la sintesi dei compositi a base di Aquivion®.

- **Effetto della dimensione dei pellet**

In precedenza l'attività catalitica è stata monitorata dopo un'ora di reazione, per permettere al sistema di stabilizzarsi. La resa in etilene mostra infatti, durante le prime fasi della reazione, un andamento iperbolico discendente, il quale può essere dovuto a fenomeni di diffusione di reagenti e prodotti all'interno dei pori del catalizzatore. Per confermare questa ipotesi sono state condotte prove variando la dimensione dei pellet di catalizzatore caricati in impianto (30-40, 40-60 e 60-80 mesh), utilizzando il composito A40/Si/66 SFD. In questo caso le prove sono state effettuate mantenendo lo stesso volume di catalizzatore e lo stesso flusso di He. In **Figura 42a** sono illustrati i valori medi della conversione di etanolo e delle rese in etilene e dietilene relativi a tutto l'arco della reazione, ottenuti utilizzando i diversi mesh, mentre in **Figura 42b** è riportato l'andamento nel tempo della resa in etilene per i diversi mesh. Data l'elevata attività dei catalizzatori selezionati per queste prove si è deciso di condurre i test a bassa temperatura (150°C), con lo scopo di ottenere conversioni più basse ed apprezzare al meglio le differenze fra i campioni aventi diverse dimensioni dei pellet.

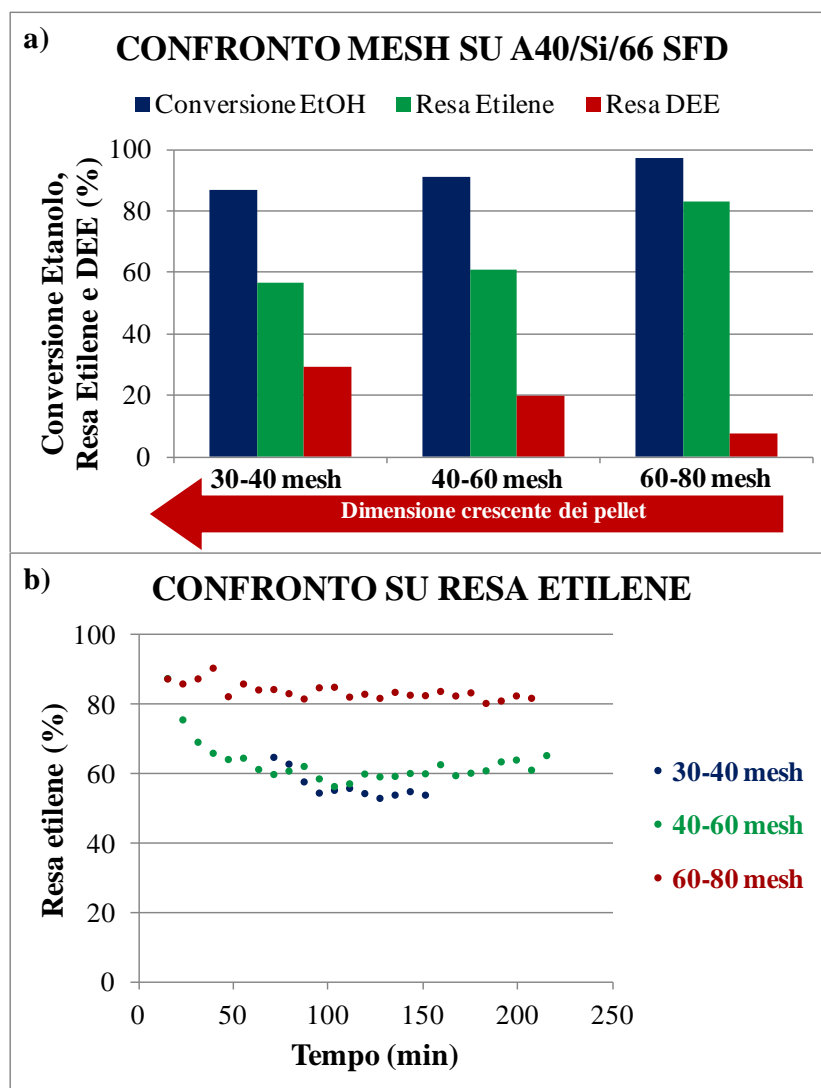


Figura 42 Valori medi di conversione di etanolo e resa in etilene e dietilere ottenute con A40/Si/66 SFD a diversi mesh (a). Confronto delle rese in etilene in funzione del tempo (b). ($T=150^{\circ}\text{C}$, $\tau=1\text{s}$; $\text{EtOH}=1\%$ v/v in He).

Per quanto riguarda l'attività catalitica si nota che, al diminuire delle dimensioni delle particelle, le prestazioni del catalizzatore migliorano. In particolare si osserva un aumento di conversione e di resa in etilene, mentre la resa in dietilere crolla. Questo comportamento può essere in parte attribuito alla scomparsa dei fenomeni di diffusione con il diminuire della dimensione dei pellet, ma probabilmente la causa principale è la quantità di catalizzatore caricata in impianto. Infatti per mantenere costante il volume di composto sono state pesate, per i composti a mesh maggiore, quantità maggiori.

È invece molto interessante l'andamento nel tempo della resa in etilene. Utilizzando il composto con mesh 60-80 si nota che l'andamento iperbolico che solitamente si osservava durante la prima ora di reazione non è più presente, confermando l'ipotesi che tale comportamento fosse dovuto alla presenza di fenomeno di diffusione interna ai pori

del composito. Alla luce di questa deduzione si è deciso di utilizzare, nei test successivi, catalizzatori compositi aventi mesh 60-80. In tal modo si evita di condurre la reazione in regime diffusivo e il sistema catalitico risulta stabile fin dai primi minuti di reazione.

- **Effetto del tempo di contatto**

L'effetto che questo parametro esercita sulla reazione è stato precedentemente indagato dal nostro gruppo di ricerca utilizzando Aquivion[®] tal quale come catalizzatore. Ora, per concludere lo studio dei sistemi compositi a base di silice, le stesse prove sono state eseguite con questi catalizzatori. Le prove sono state condotte a 150°C, alimentando etanolo all'1% in He, caricando in impianto A40/Si/66 SFD con mesh 60-80. I risultati ottenuti sono mostrati nel grafico in **Figura 43**.

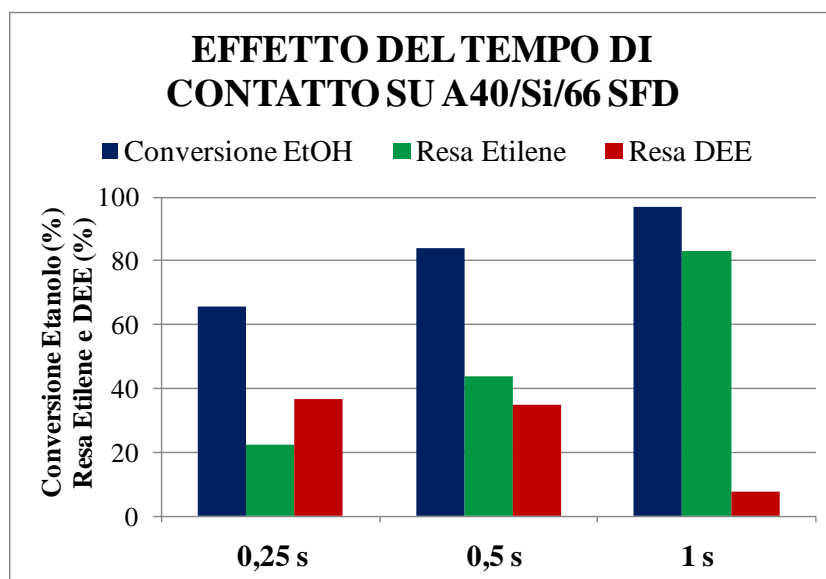


Figura 43 Valori medi di conversione di etanolo e resa in etilene e dietilere ottenute con A40/Si/66 SFD a diversi tempi di contatto ($T=150^{\circ}\text{C}$, mesh 60-80, EtOH=1% v/v in He).

Coerentemente con gli studi precedenti l'aumento del tempo di contatto porta ad un aumento di conversione di etanolo e di resa in etilene, mentre la resa in DEE cala drasticamente; quest'ultimo comportamento è dovuto alla reazione di cracking del dietilere, che in condizioni di acidità riconverte il DEE in etilene ed etanolo⁶¹.

Dopo aver studiato i vari parametri che influenzano l'attività catalitica, è stato messo a punto un composito Aquivion/SiO₂ ottimizzato, avente carico acido elevato ed in forma di pellet di 60-80 mesh. Le prestazioni catalitiche di tale sistema sono state studiate in funzione del carico di fase attiva, al fine di verificare lo stesso andamento osservato per i sistemi precedenti (**Figura 44**).

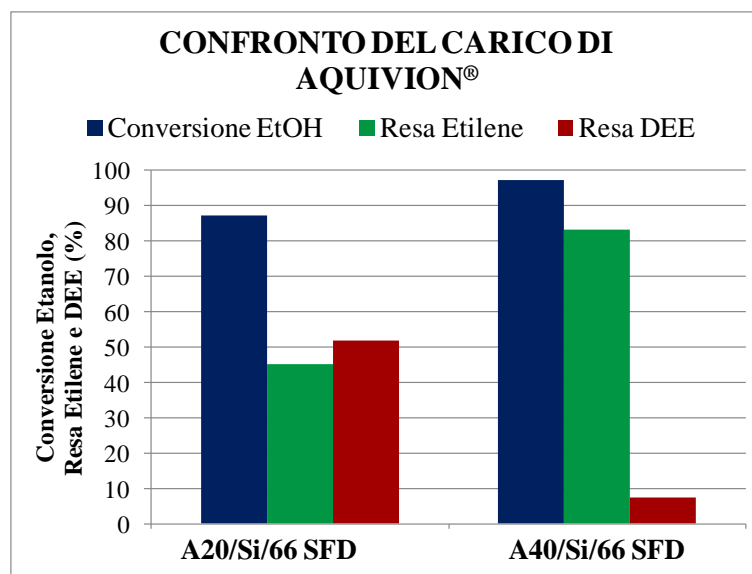


Figura 44 Valori medi di conversione di etanolo e resa in etilene e dietilene ottenuti con A20/Si/66 SFD e A40/Si/66 SFD ($T=150^{\circ}\text{C}$, $\tau=1\text{s}$, mesh 60-80, EtOH=1% v/v in He).

Contrariamente a quanto osservato sui catalizzatori a carico acido minore (serie 98), il composito al 40% in peso di Aquivion® mostra i valori più elevati di conversione e resa in etilene; tale cambiamento potrebbe essere dovuto alla dimensione dei pellet caricati in impianto. Inoltre il catalizzatore A20/Si/66 SFD porta alla produzione di DEE in quantità elevata, probabilmente a causa della temperatura a cui è stata condotta la reazione, inferiore rispetto a quella adottata nei test precedenti.

Come per i compositi WET, si è osservato che i catalizzatori SFD dopo quattro ore di reazione mostrano una colorazione più scura rispetto ai compositi freschi; ciò è probabilmente dovuto alla formazione residui carboniosi che si depositano sulla superficie del catalizzatore. Per verificare se tali depositi influiscono sull'area superficiale dei catalizzatori usati, tale parametro è stato misurato effettuando analisi BET. I risultati ottenuti sono elencati in **Tabella 11**.

Campione	Area Superficiale Fresco (m^2/g)	Area Superficiale Usato (m^2/g)
A17/Si/98 SFD	125	110
A20/Si/98 SFD	93	77
A23/Si/98 SFD	91	97
A40/Si/98 SFD	19	19
A40/Si/66 SFD	19	10

Tabella 11 Confronto tra le aree superficiali dei catalizzatori SFD freschi e usati.

Per la maggior parte dei casi le aree superficiali relative ai catalizzatori usati sono minori rispetto a quelle del composito fresco, probabilmente a causa dei depositi carboniosi che ostruiscono i pori. Per i compositi A23/Si/98 SFD e A40/Si/98 SFD l'area misurata risulta invece maggiore o uguale a quella del catalizzatore fresco. Ciò potrebbe essere dovuto all'errore strumentale, ma anche al fatto che la fase attiva, decomponendosi parzialmente durante la reazione, potrebbe liberare una porzione di porosità precedentemente ostruita.

3.2 Catalizzatori compositi a base di Al_2O_3

Dopo aver verificato l'efficacia dei sistemi supportati su silice si è pensato di preparare compositi utilizzando altri tipi di supporti, primo fra tutti l'allumina. Questi nuovi catalizzatori sono stati sintetizzati, analogamente a quelli supportati su SiO_2 , con i metodi di Wet Impregnation e Spray-Freeze-Drying.

3.2.1 Compositi Aquivion/ Al_2O_3 sintetizzati per Wet Impregnation

Il metodo utilizzato per sintetizzare i compositi WET supportati su allumina è lo stesso che si è sfruttato per i sistemi a base di silice ottimizzati. Nella prima fase della sintesi la dispersione di Aquivion[®] D-98 è stata posta sotto agitazione magnetica con allumina in polvere SASOL DISPERAL P2; successivamente la miscela è stata tirata a secco, essiccata a pressione atmosferica e calcinata. In **Tabella 12** sono elencati i catalizzatori sintetizzati utilizzando questo metodo.

Campione	Carico Acido (mmol SO_3H/g)	Carico di Aquivion [®] (% m/m)
A17/Al/98 WET	1,02 (D-98)	17

Tabella 12 Catalizzatori supportati su allumina sintetizzati tramite Wet Impregnation.

I catalizzatori sono stati poi caratterizzati e testati nella reazione di disidratazione dell'etanolo.

I. Caratterizzazione dei compositi sintetizzati con il metodo WET

- **Analisi di area superficiale (BET)**

I catalizzatori WET sono stati, per prima cosa, sottoposti ad analisi per misurarne l'area superficiale. Al fine di indagare l'effetto del carico di fase attiva su questo parametro è stata misurata anche l'area superficiale della polvere di allumina (calcinata) usata per sintetizzare i compositi. I risultati sono mostrati in **Tabella 13**.

Campione	Carico di Aquivion® (%)	Area Superficiale (m ² /g)
Al ₂ O ₃ SASOL DISPERAL P2	0	286
A17/Al/98 WET	17	204

Tabella 13 Area superficiale BET relativa ai catalizzatori WET supportati su allumina dopo calcinazione.

Analizzando i risultati ottenuti si può notare come, ponendo la fase attiva sulla superficie del supporto, il valore dell'area BET cali notevolmente; questo comportamento è osservato anche nei compositi a base di silice ed è dovuto all'ostruzione dei pori da parte delle macromolecole di resina.

- **Analisi XRD**

La struttura dei catalizzatori WET supportati su allumina (calcinati a 300°C) è stata analizzata tramite diffrazione di raggi X. I diffrattogrammi ottenuti sono mostrati in **Figura 45**.

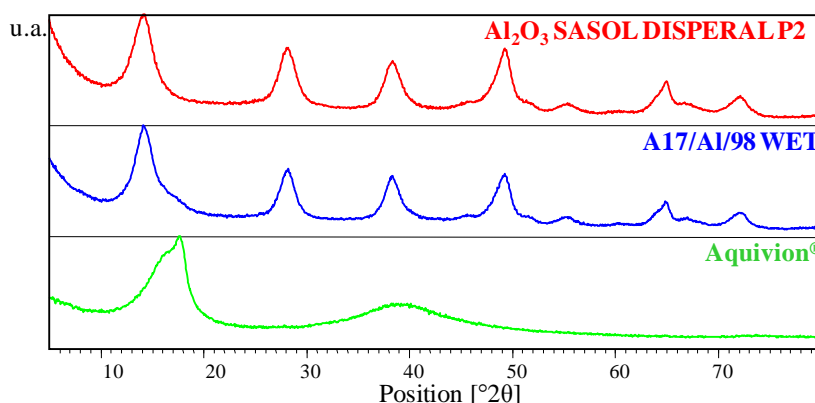


Figura 45 Diffrattogrammi relativi ai materiali compositi WET supportati su allumina ed ai singoli materiali di partenza, Al₂O₃ ed Aquivion®.

La presenza di Aquivion® nel catalizzatore sintetizzato con il metodo WET si può notare grazie ad una gobba visibile a circa 17°2θ che cade vicino al riflesso dell'allumina a 14°2θ (Ref. Code 00-049-0133); il diffrattogramma del composito non mostra ulteriori differenze da quello dell'allumina tal quale.

II. Attività catalitica dei compositi sintetizzati con il metodo WET

Come per i compositi a base di silice, l'attività catalitica dei compositi WET Aquivion/Al₂O₃ è stata studiata tramite la reazione in fase gas di disidratazione dell'etanolo. I test effettuati e le condizioni di reazione relative ad essi sono elencati in **Tabella 14**.

Test Catalitico	Catalizzatore	m_{cat} (g)	T(°C)	Mesh	τ (s)
Bianco 2C	Al ₂ O ₃ SASOL DISPERAL P2	0,3029	150-300	30-40	1
Test 10C	A17/Al/98 WET	0,3042	150-300	30-40	1

Tabella 14 Test catalitici condotti sui compositi WET supportati su Al₂O₃ e relative condizioni di reazione.

Effetto dell'allumina

Prima però di procedere con queste prove è stato effettuato un bianco caricando in impianto pellet dell'allumina utilizzata come supporto (SASOL DISPERAL P2), con lo scopo di verificarne il contributo a livello di reattività. La reazione è stata condotta con tempo di contatto (τ) di 1s, alimentando etanolo all'1% in He e aumentando la temperatura (150-200-250-300°C), al fine di studiare anche l'effetto di questo parametro. I risultati sono mostrati nel grafico in **Figura 46**.

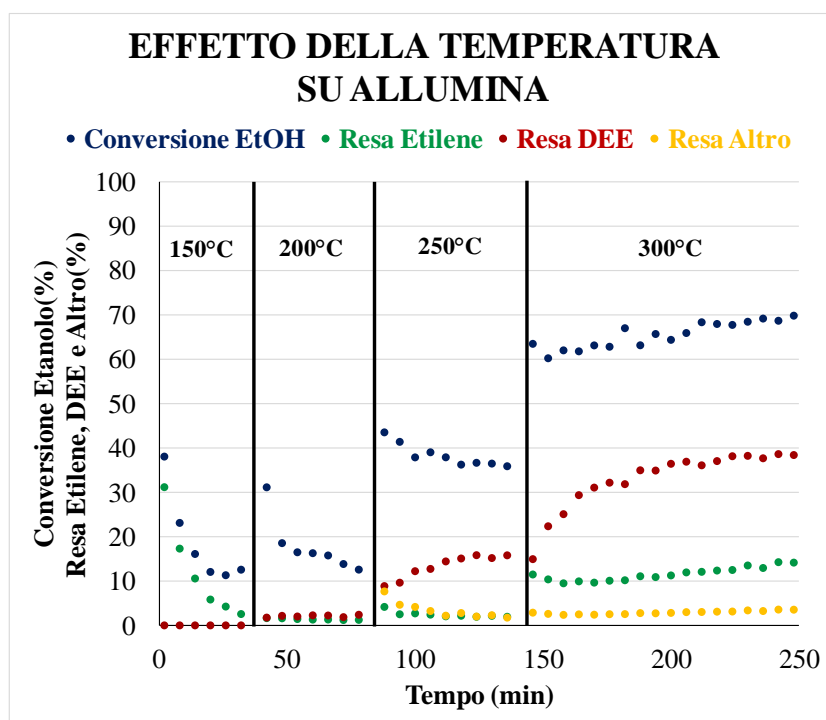


Figura 46 Conversione di etanolo e resa in etilene, di etilene ed altro ottenute con allumina SASOL DISPERAL P2 (T=150-200-250-300°C, $\tau=1s$, EtOH=1% v/v in He)

Osservando gli andamenti della conversione e delle rese si nota fin da subito che, a differenza della silice, l'allumina presenta una sua attività catalitica. Nella prima fase di reazione la conversione e la resa non sono stabili, mostrando un andamento iperbolico decrescente in modo analogo ai compositi Aquivion/SiO₂. Con l'aumentare della temperatura l'attività di Al₂O₃ si fa sempre più elevata. A 300°C si ottiene una

conversione che oscilla tra il 60 ed il 70% con la formazione preferenziale di DEE. Ciò è dovuto alla presenza di siti acidi medio-deboli sulla superficie del supporto, i quali favoriscono questa reazione⁶⁰. A partire da 250°C si è osservata la produzione di altri prodotti di reazione. Analizzando la miscela uscente dal reattore al GC-Massa si sono identificati questi prodotti come buteni, derivanti da reazioni di oligomerizzazione catalizzate da Al₂O₃.

Effetto della temperatura

Utilizzando le stesse condizioni del test bianco (EtOH all'1% in He, τ di un secondo e T da 150 a 300°C) è stata condotta una prova catalitica caricando in impianto il catalizzatore A17/Al/98 WET (**Figura 47**).

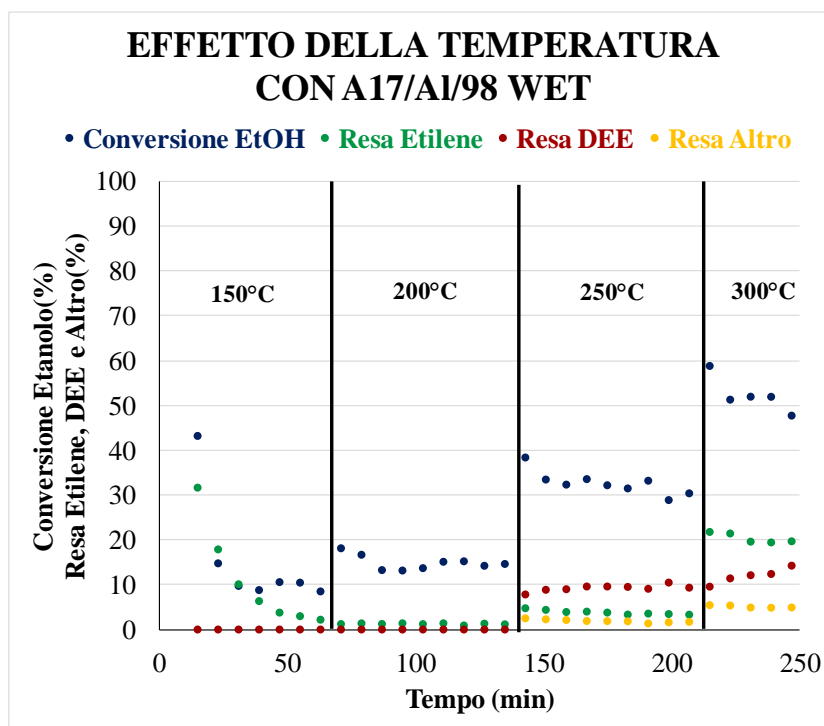


Figura 47 Conversione di etanolo e resa in etilene, dietilene ed altro ottenute con allumina A17/Al/98 WET ($T=150-200-250-300^{\circ}\text{C}$, $\tau=1\text{s}$, $\text{EtOH}=1\% \text{ v/v}$ in He).

La prova di reattività effettuata con questo catalizzatore mostra come il sistema composito WET Aquivion/Al₂O₃ porti a conversioni minori del bianco di allumina. Soprattutto ad alta temperatura si osserva un calo importante nel valore della conversione, dovuto probabilmente alla decomposizione della resina ed alla deposizione di residui carboniosi sulla superficie del composito. La presenza di Aquivion[®], però, porta ad un'inversione nella tendenza alla formazione dei prodotti principali. Coerentemente a come osservato in letteratura^{6,58,59,61} la reazione esotermica di

formazione del dietilere è favorita a bassa temperatura; al contrario la formazione di etilene è endotermica, quindi favorita a temperature più elevate. A partire da 250°C si nota, analogamente alla prova condotta con la sola allumina, la formazione di altri prodotti di reazione identificati ancora una volta come buteni alla GC-Massa. L'instabilità durante la prima ora di reazione è confermata anche in questo caso.

Confronto con i compositi Aquivion/SiO₂

Le prestazioni catalitiche relative al composito A17/Al/98 WET sono state confrontate con quelle derivanti dal corrispettivo supportato su silice A17/Si/98 WET per studiare le differenze tra i due supporti. In **Figura 48** sono riportati i valori medi di conversione e rese in etilene e DEE, ottenuti con i due catalizzatori alla temperatura di 200°C, τ di 1s e alimentando etanolo all'1% in He.

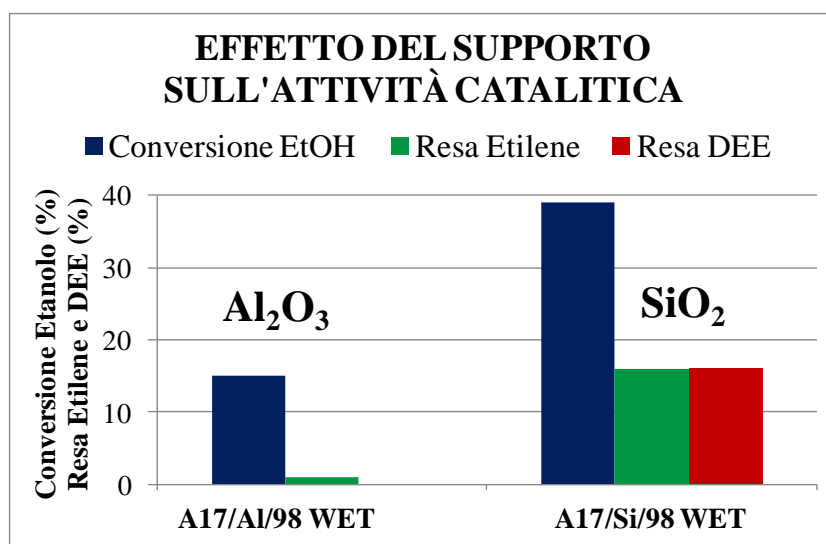


Figura 48 Valori medi di conversione di etanolo e resa in etilene e dietilere ottenute con A17/Al/98 WET e A17/Si/98 WET ($T=200^{\circ}\text{C}$, $\tau=1\text{s}$, $\text{EtOH}=1\% \text{ v/v}$ in He).

Confrontando i risultati ottenuti con A17/Al/98 WET e quelli relativi al suo corrispettivo supportato su silice si nota fin da subito che l'attività del composito Aquivion/Al₂O₃ è nettamente inferiore sotto ogni punto di vista e che, almeno per quanto riguarda il metodo WET, i catalizzatori supportati su allumina non sono adatti a questa reazione.

3.2.2 Compositi Aquivion/Al₂O₃ sintetizzati per Spray-Freeze-Drying

Per sintetizzare questi compositi si è utilizzato lo stesso metodo con cui sono stati preparati i catalizzatori a base di silice, con la sola differenza che non si è partiti da una dispersione commerciale di Al₂O₃, ma da allumina in polvere dispersa in acqua in un secondo momento. Per ottenere una dispersione stabile è stato necessario porre il sistema

in bagno di ultrasuoni per 15 minuti, dopodiché la dispersione acquosa di Aquivion® è stata aggiunta goccia a goccia e la miscela ottenuta è stata sonicata per altri 15 minuti. Dopo una notte passata al ball milling la miscela è stata spruzzata in azoto liquido e posta nel liofilizzatore per tre giorni. Le polveri sono state successivamente sottoposte agli stessi trattamenti termici dei compositi sintetizzati in precedenza (essiccamento e calcinazione).

Con questo metodo sono stati sintetizzati catalizzatori a diverso carico di fase attiva, utilizzando però sempre lo stesso carico acido (**Tabella 15**).

Campione	Carico Acido (mmol SO ₃ H/g)	Carico di Aquivion® (% m/m)
A17/Al/98 SFD	1,02 (D-98)	17
A23/Al/98 SFD	1,02 (D-98)	23

Tabella 15 Catalizzatori supportati su allumina sintetizzati tramite Spray-Freeze-Drying.

I. Caratterizzazione dei compositi sintetizzati con il metodo SFD

• Potenziale Zeta

Prima di procedere con la liofilizzazione delle miscele sono state condotte delle prove di potenziale Zeta per indagare sulle loro proprietà chimico-fisiche. Sono stati misurati i valori di potenziale Zeta in funzione del pH anche per le dispersioni di allumina ed Aquivion®, con lo scopo di confrontare i risultati ottenuti per i singoli componenti del catalizzatore con quelli delle miscele (**Figura 49**). Prima di essere analizzate le dispersioni sono state diluite 1:100.

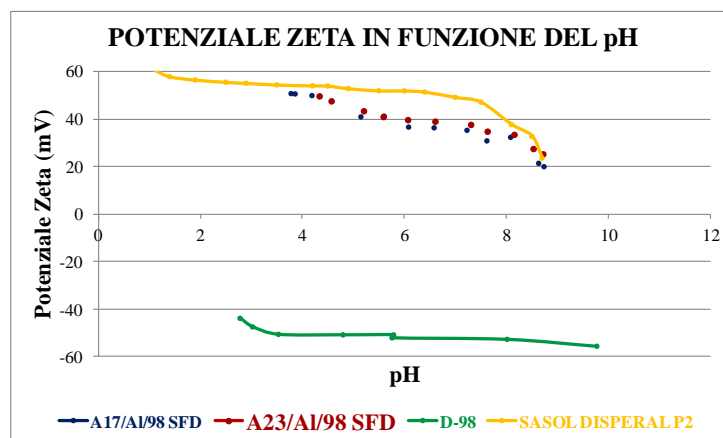


Figura 49 Andamento del potenziale Zeta in funzione del pH misurato per i compositi Aquivion/Al₂O₃.

Si osserva che la dispersione di Al_2O_3 tal quale mostra potenziali positivi in tutto l'intervallo di pH, con conseguente massimizzazione delle interazioni elettrostatiche con il campione di Aquivion[®], che invece presenta potenziale negativo in tutto l'intervallo. Osservando i dati ottenuti sperimentalmente si può notare subito come, contrariamente a quanto avviene per la silice, il potenziale Zeta delle miscele sia più simile a quello del supporto che non a quello della fase attiva. Da ciò si deduce che probabilmente le particelle di Al_2O_3 circondano quelle di Aquivion[®] formando come delle micelle inverse. Questa ipotesi è in accordo anche con il comportamento registrato dalle miscele A17/Al/98 e A23/Al/98 che, nonostante presentino un diverso carico di fase attiva, non mostrano differenze apprezzabili; infatti all'aumentare della percentuale di Aquivion[®] presente è attesa una diminuzione dei valori di potenziale Zeta verso valori negativi, che non si osserva nelle curve riportate in **Figura 49**.

- **Analisi con microscopio elettronico a scansione (SEM-FEG)**

Le polveri ottenute tramite Spray-Freeze-Drying sono state analizzate al microscopio elettronico a scansione per osservarne la struttura. Le immagini ottenute al SEM sono mostrate in **Figura 50**.

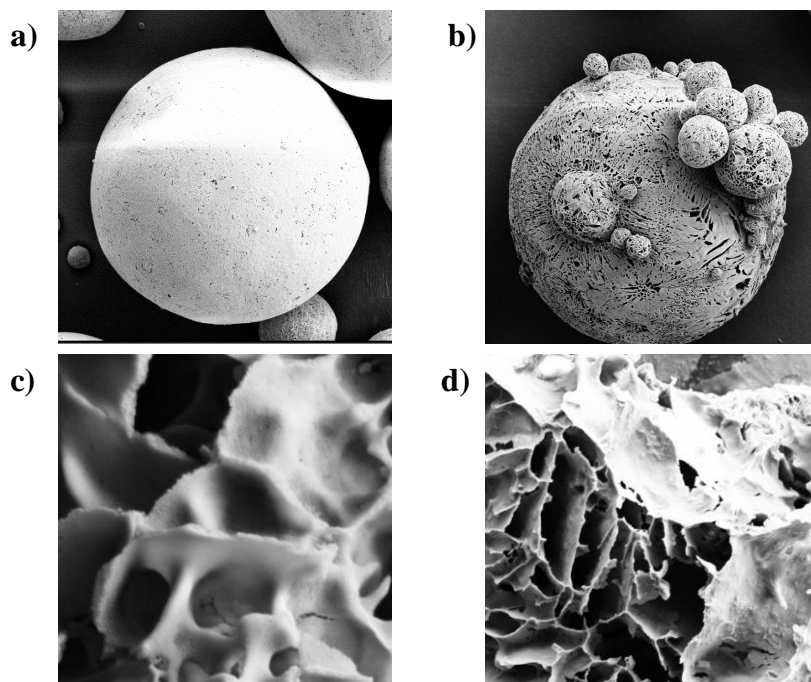


Figura 50 Immagini SEM-FEG a diversi ingrandimenti relative ad alcuni compositi a base di SiO_2 (a) e (c), e Al_2O_3 (b) e (d).

Le polveri di Aquivion/ Al_2O_3 sono costituite, come i compositi SFD supportati su SiO_2 , da particelle sferiche di dimensioni comprese tra 30 e 300 μm . Confrontando le immagini

si può notare che la superficie delle particelle dei compositi a base di allumina (b) risulta più rugosa e propensa alla formazione di agglomerati rispetto a quella dei corrispettivi a base di silice (a). Del tutto analoga risulta invece la struttura interna (c) e (d).

Effetto del carico di Aquivion®

Osservando al SEM-FEG i due catalizzatori sintetizzati A17/Al/98 SFD (a) e A23/Al/98 SFD (b) non si notano differenze sostanziali tra le due strutture. Ciò è dovuto probabilmente alla piccola differenza di carico tra i due compositi (**Figura 51**).

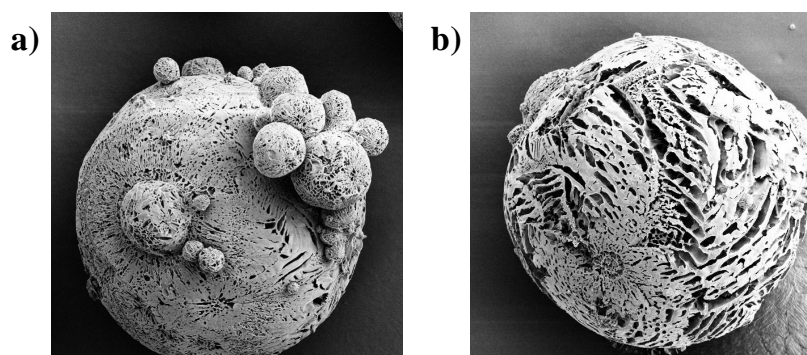


Figura 51 Immagini SEM-FEG relative ai compositi A17/Al/98 SFD (a) e A23/Al/98 SFD (b).

- **Analisi di area superficiale (BET)**

Dopo essere state essiccate e calcinate, le polveri ottenute per liofilizzazione sono state pelletizzate e sottoposte ad analisi per misurarne l'area superficiale. I valori ricavati da quest'analisi sono confrontati in **Tabella 16** con quelli relativi alla polvere di allumina utilizzata come supporto (SASOL DISPERAL P2).

Campione	Area Superficiale (m ² /g)
SASOL DISPERAL P2	286
A17/Al/98 SFD	210
A23/Al/98 SFD	167

Tabella 16 Valori di area superficiale relativi ai compositi a base di allumina e all'allumina tal quale.

Coerentemente a quanto osservato per tutti gli altri catalizzatori, l'aumento del carico di fase attiva porta alla diminuzione dell'area superficiale del composito, in quanto le macromolecole di Aquivion® ostruiscono i pori del supporto. Disponendo di un'area superficiale discretamente maggiore (286 contro 220 m²/g), Al₂O₃ porta all'ottenimento di compositi la cui area BET è maggiore di quella relativa ai compositi Aquivion/SiO₂

(210 contro 125 m²/g per il composito al 17% di fase attiva, 167 contro 91 m²/g per il composito al 23%).

- **Analisi XRD**

I compositi Aquivion/Al₂O₃ sintetizzati tramite il metodo SFD sono stati sottoposti ad analisi XRD per studiarne la struttura. In **Figura 52** sono riportati i diffrattogrammi relativi a tali catalizzatori ed ai materiali di partenza.

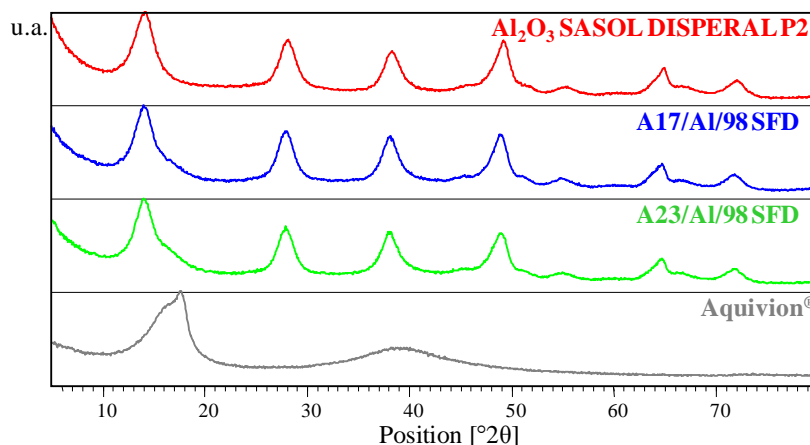


Figura 52 Diffrattogrammi relativi ai compositi SFD ed ai materiali di partenza, allumina ed Aquivion[®].

A basse percentuali di fase attiva il diffrattogramma dei catalizzatori è simile a quello del solo supporto (Ref. Code 00-049-0133). All'aumentare del carico di resina si nota, a circa 17°2θ, una gobba dovuta alla presenza di Aquivion[®] che forma una coda al riflesso dell'allumina a 14°2θ.

II. Attività catalitica dei compositi sintetizzati con il metodo SFD

Effetto della temperatura

I catalizzatori SFD supportati su allumina sono stati testati nella reazione in fase gas di disidratazione dell'etanolo. Quest'ultimo è stato alimentato all'1% in He, conducendo la reazione in rampa di temperatura con tempo di contatto (τ) di 1s. Il test catalitico effettuato e le relative condizioni di reazione sono descritti in **Tabella 17**.

Test Catalitico	Catalizzatore	m _{cat} (g)	T(°C)	Mesh	Tempo di contatto (s)
Test 8C	A17/Al/98 SFD	0,2823	150-300	30-40	1

Tabella 17 Test catalitici effettuati sui compositi SFD supportati su Al₂O₃ e relative condizioni di reazione.

I risultati ottenuti da questa prova catalitica sono illustrati nel grafico in **Figura 53**.

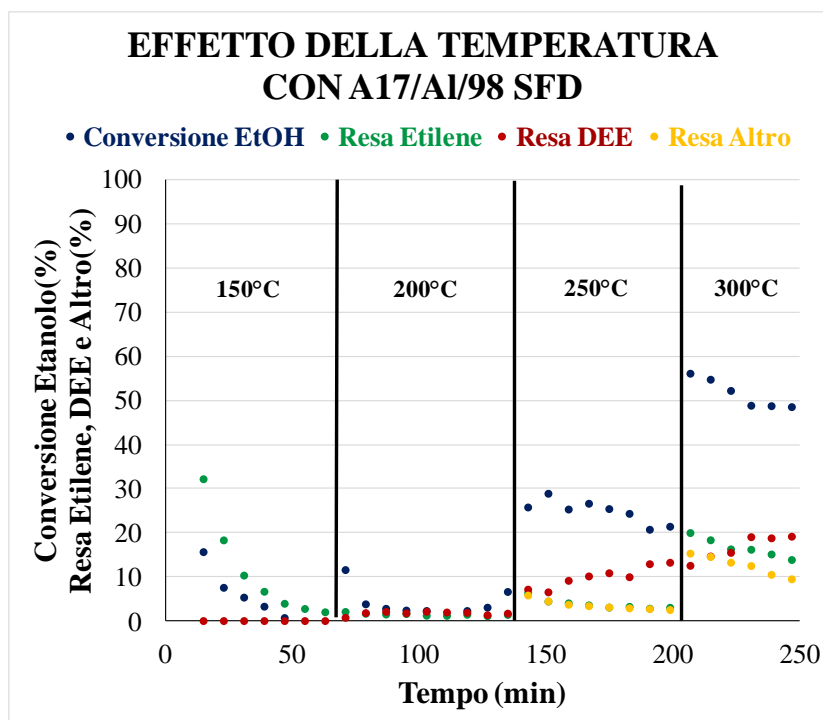


Figura 53 Conversione di etanolo e resa in etilene, dietilene ed altro in funzione del tempo e della temperatura ottenute con A17/Al/98 SFD ($\tau=1s$, EtOH=1% v/v in He).

Questo catalizzatore presenta, come il suo corrispettivo WET, conversioni e rese decisamente basse alla temperatura di interesse (200°C, ovvero la temperatura utilizzata per i test con i compositi a base di silice). Inoltre a partire da 250°C porta alla formazione di buteni e alla produzione preferenziale di DEE. È anche evidente una tendenza alla disattivazione ad alta temperatura dovuta alla deposizione di residui carboniosi sulla superficie del catalizzatore, e come per i compositi WET la reazione si stabilizza dopo circa un'ora.

Effetto del metodo di sintesi

I valori di conversione e resa ottenuti con i compositi SFD sono stati paragonati a quelli ottenuti con i catalizzatori sintetizzati per Wet Impregnation nelle medesime condizioni di temperatura e tempo di contatto. Dal grafico in **Figura 54** si nota che contrariamente a quanto osservato per i compositi supportati su silice, il metodo di Spray-Freeze-Drying non migliora le prestazioni catalitiche di tali sistemi.

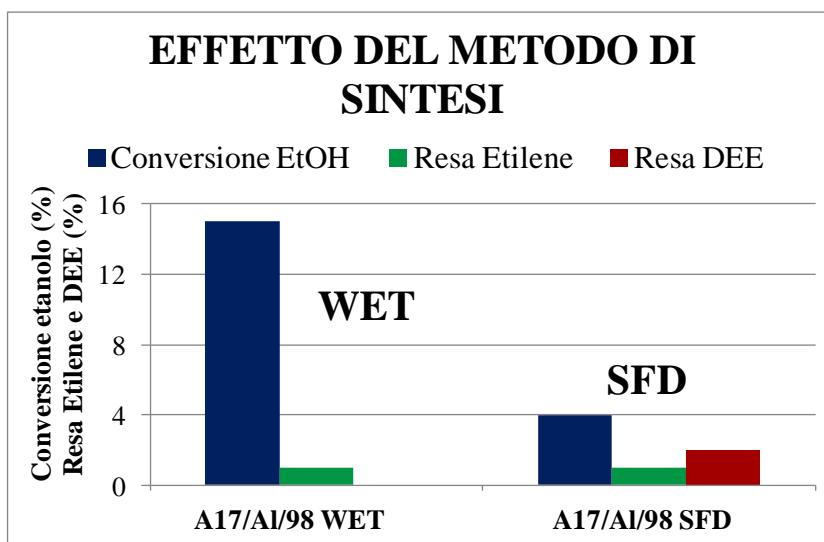


Figura 54 Conversione di etanolo e resa in etilene e dietilere ottenute caricando la stessa quantità di A17/Al/98 WET e A17/Al/98 SFD ($T=200^{\circ}\text{C}$, $\tau=1\text{s}$; EtOH=1% v/v in He).

Contro ogni previsione il composito SFD ha portato all'ottenimento di una bassissima conversione di etanolo (4%, contro al 15% ottenuto con il catalizzatore WET) e alla formazione di dietilere, non osservata utilizzando il composito WET.

Confronto con i compositi Aquivion/SiO₂

In **Figura 55** è mostrato il confronto tra i compositi A17/Al/98 SFD e A17/Si/98 SFD, effettuato nelle medesime condizioni di reazione ($T=200^{\circ}\text{C}$, $\tau=1\text{s}$, EtOH=1% in He).

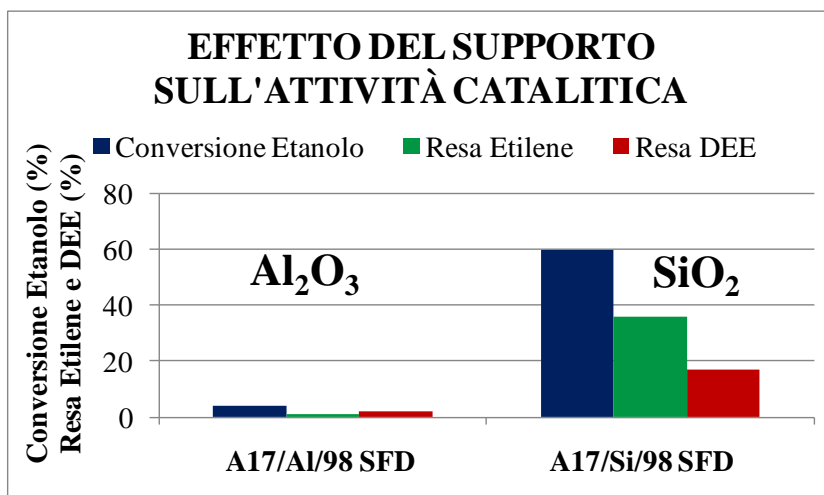


Figura 55 Conversione di etanolo e resa in etilene e dietilere ottenute caricando la stessa quantità di A17/Al/98 SFD e A17/Si/98 SFD ($T=200^{\circ}\text{C}$, $\tau=1\text{s}$, EtOH=1% v/v in He).

Se con il metodo WET la differenza tra i due compositi risultava grande, nei compositi SFD questo divario si fa ancora più grande. Infatti il composito A17/Al/98 SFD ha portato all'ottenimento di rese in etilene e conversioni bassissime, ed un leggero aumento

della resa in dietilere (conversione etanolo 4%, resa etilene 1%, resa DEE 2%). Quindi non solo si osserva una conversione nettamente inferiore rispetto a quella derivante dal composito a base di SiO₂, ma anche un'inversione nella selettività dei prodotti.

I risultati poco incoraggianti ottenuti con questi catalizzatori, sia per quanto riguarda le rese in etilene che la selettività della reazione, hanno portato all'abbandono dello studio degli stessi. Per questo motivo non sono stati condotti ulteriori test catalitici usando compositi a base di Al₂O₃ e non sono stati sintetizzati altri catalizzatori per ottimizzarne l'utilizzo.

3.3 Catalizzatori compositi a base di carbone

Data la sua elevatissima area superficiale il carbone è largamente utilizzato in catalisi, sia come catalizzatore che come supporto^{62,63}. Per questo motivo si è deciso di supportare l'ultima serie di catalizzatori a base di Aquivion[®] proprio su carbone commerciale. Vista la natura polimerica della fase attiva si è pensato di utilizzare un supporto con una certa percentuale di macroporosità (Norit PK1-3), al fine di facilitare l'inserimento della fase attiva all'interno dei pori. Il carbone macroporoso utilizzato era però in scaglie e per procedere con le sintesi WET e SFD è stato necessario macinarlo manualmente. Per quanto riguarda il metodo di Wet Impregnation l'utilizzo del carbone macinato non ha creato problemi, invece per il metodo di Spray-Freeze-Drying è stata riscontrata qualche difficoltà nella preparazione della dispersione di carbone. Infatti macinando manualmente il supporto la dimensione delle polveri ottenute risulta molto eterogenea, e le particelle più grandi tendono a sedimentare rendendo necessario filtrare la dispersione per poterla utilizzare. Alla luce di ciò si è deciso di sintetizzare nuovi compositi SFD utilizzando direttamente un carbone commerciale in polvere, anche se per la maggior parte microporoso (Norit SX 1G).

3.3.1 Compositi Aquivion/C sintetizzati per Wet Impregnation

Il carbone in scaglie Norit PK1-3 è stato macinato e miscelato alla dispersione di Aquivion[®] D-98 in eccesso d'acqua. La sintesi è stata condotta analogamente a quella ottimizzata dei compositi supportati su silice, ovvero agitando magneticamente la miscela, tirando a secco a rotavapor ed essiccando per una notte a pressione atmosferica. Successivamente il composito WET è stato calcinato e pelletizzato; la fase di pelletizzazione si è rivelata alquanto ostica. In **Tabella 18** sono raccolti i dati relativi al composito sintetizzato tramite Wet Impregnation.

Campione	Carico di Aquivion® (% m/m)	Carico acido (mmol SO ₃ H/g)
A40/C/98 WET	40	1,02

Tabella 18 Composito supportato su carbone sintetizzato tramite Wet Impregnation.

I. Caratterizzazione dei compositi sintetizzati con il metodo WET

• Analisi XRD

I compositi WET Aquivion/C sono stati sottoposti ad analisi XRD per poterne osservare la struttura (Figura 56).

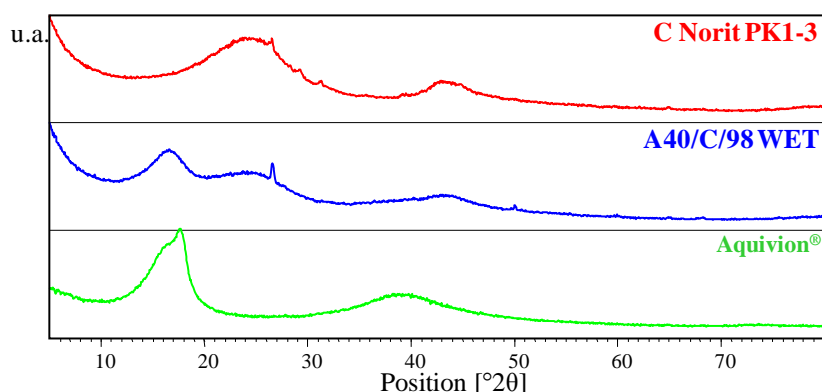


Figura 56 Diffrattogrammi relativi ai compositi WET supportati su carbone ed ai materiali di partenza.

Il carbone utilizzato come supporto presenta un diffrattogramma tipico del carbone amorfo⁶⁴. I riflessi relativi alla resina, a circa 17 e 39°2θ, sono presenti anche nel diffrattogramma del composito e ciò conferma che la sintesi è andata a buon fine.

• Analisi di area superficiale (BET)

Come già accennato all'inizio di questo paragrafo, il carbone è molto usato in catalisi proprio per la sua elevatissima area superficiale. Per verificare se, dopo l'aggiunta della fase attiva, tale parametro mantiene valori molto elevati, il composito WET in pellet ed il carbone usato nella sintesi sono stati sottoposti ad analisi BET (Tabella 19)

Campione	Area superficiale (m ² /g)
Carbone Norit PK1-3	763
A40/C/98 WET	319

Tabella 19 Aree superficiali relative al composito WET ed al carbone usato per la sintesi.

Come previsto il carbone presenta un'area superficiale molto alta, che diminuisce drasticamente nel momento in cui viene aggiunto Aquivion[®]. Il valore dell'area BET relativa al composito rimane comunque molto alto, e maggiore di quelli ottenuti fin'ora con tutti gli altri compositi.

II. Attività catalitica dei compositi sintetizzati con il metodo WET

Il catalizzatore WET supportato su carbone è stato a sua volta testato nella reazione di disidratazione dell'etanolo in fase gas alimentando etanolo all'1% in He. I test catalitici effettuati sono elencati in **Tabella 20**.

Test Catalitico	Catalizzatore	m_{cat} (g)	T(°C)	Mesh	τ (s)
Bianco 5C	Carbone Norit PK1-3	0,2317	150-300	30-40	1
Test 22C	A40/C/98 WET	0,2825	200	30-40	1

Tabella 20 Test catalitici effettuati sul composito e sul carbone a diverse temperature.

Per prima cosa è stato eseguito un bianco caricando in impianto pellet di carbone tal quale per indagare sulla sua attività catalitica a diverse temperature (**Figura 57**).

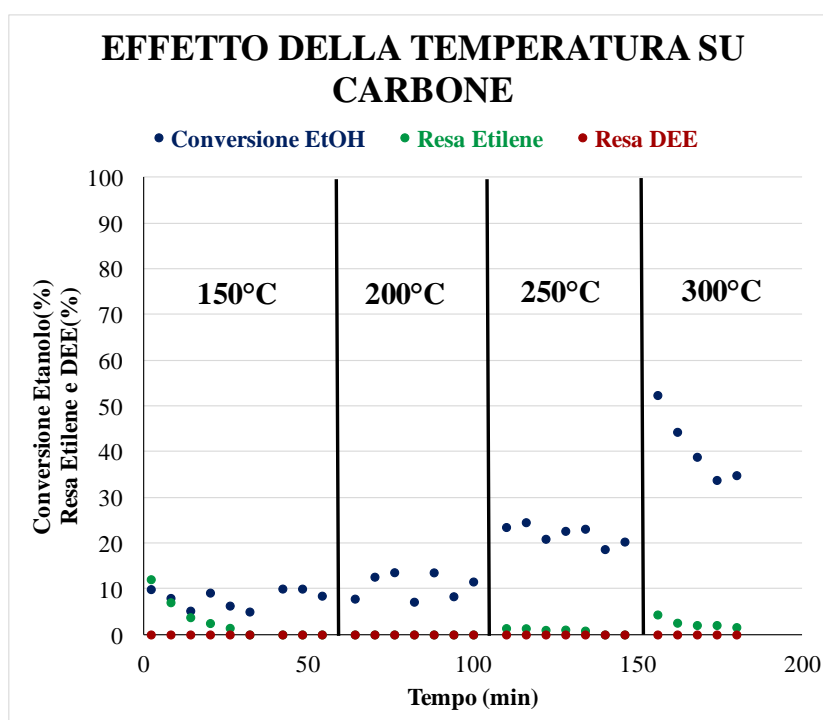


Figura 57 Conversione di etanolo e resa in etilene e dietilene ottenute con carbone Norit PK1-3 in funzione di tempo e temperatura($\tau=1s$, EtOH=1% v/v in He).

I risultati derivanti da questa prova indicano come il solo carbone non porti alla formazione di etilene e DEE in tutto l'intervallo di temperatura preso in considerazione.

È tuttavia interessante l'andamento della conversione di etanolo, che presenta valori relativamente alti nonostante la mancanza di prodotti rilevati dal GC. Ciò potrebbe derivare dall'adsorbimento di etanolo sulla superficie porosa del carbone, fatto che porta al rilevamento di una minor quantità di reagente residuo, e quindi ad una conversione maggiorata rispetto a quella reale.

Stabilità del catalizzatore

Dopo aver verificato che il carbone è inerte nei confronti della formazione di etilene, è stata condotta una prova catalitica caricando in impianto pellet del composito A40/C/98 WET, conducendo la reazione a 200°C, con tempo di contatto di 1s ed alimentando etanolo all'1% in He. I risultati ottenuti di conversione e resa sono espressi, in funzione del tempo, nel grafico in **Figura 58**.

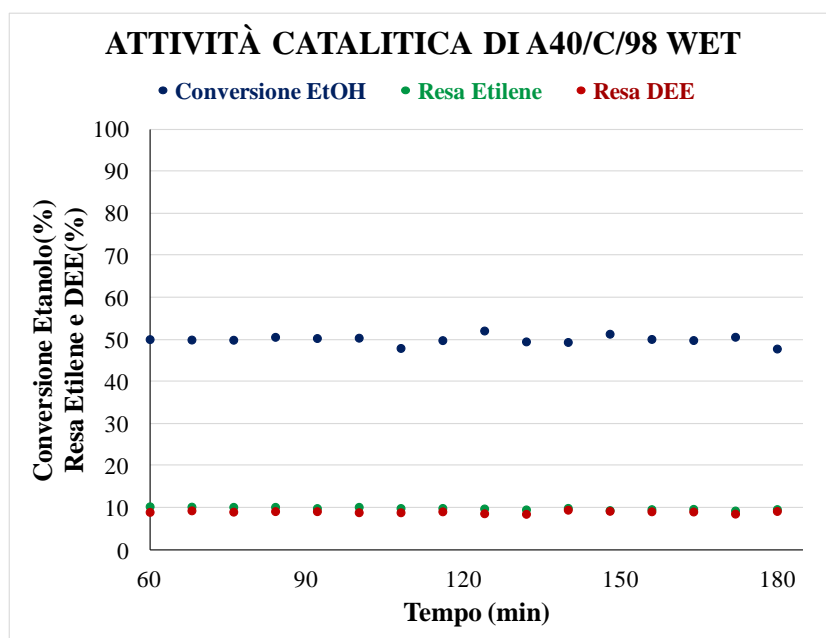


Figura 58 Conversione di etanolo e resa in etilene e dietilene in funzione del tempo, ottenute con A40/C/98 WET ($T=200^{\circ}\text{C}$, $\tau=1\text{s}$, $\text{EtOH}=1\% \text{ v/v}$ in He).

Analogamente a quanto osservato in precedenza per il solo carbone, la conversione di etanolo rilevata risulta troppo grande per la quantità di prodotti ottenuti. Anche in questo caso, tale comportamento è probabilmente dovuto a fenomeni di adsorbimento di etanolo sulla superficie del catalizzatore che falsano il calcolo della conversione. Per quanto riguarda la formazione dei prodotti, questo composito si è rivelato un pessimo catalizzatore, incapace di fornire quantità apprezzabili di etilene. Inoltre si è osservata la formazione di dietilene in quantità paragonabile a quella dell'etilene.

Confronto con i compositi Aquivion/SiO₂

L'attività catalitica del composito A40/C/98 WET è stata studiata alla temperatura di 200°C e confrontata con quella dei compositi a base di silice (**Figura 59**).

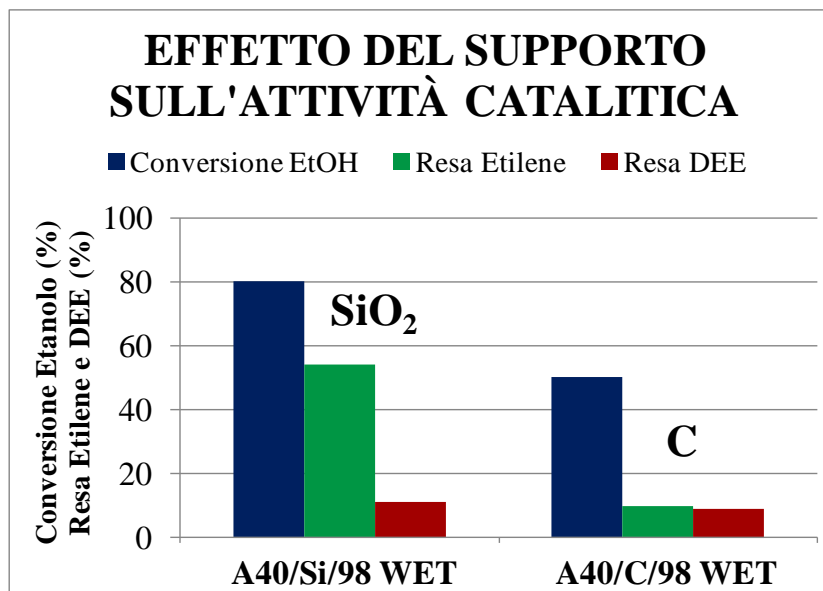


Figura 59 Valori medi di conversione di etanolo e resa in etilene e dietilene ottenute con A40/Si/98 WET e A40/C/98 WET ($T=200^{\circ}\text{C}$, $\tau=1\text{s}$, $\text{EtOH}=1\% \text{ v/v}$ in He).

Osservando i risultati ottenuti con A40/C/98 WET si nota che la resa in etilene è molto bassa (10%) e che la reazione non è selettiva, in quanto si forma DEE in quantità quasi uguale a quella dell'etilene. Come nel caso del bianco la conversione risulta essere molto alta per la scarsa quantità di prodotti osservata, probabilmente sempre a causa dell'impossibilità di rilevare alcuni prodotti di reazione o per fenomeni di adsorbimento.

3.3.2 Compositi Aquivion/C sintetizzati per Spray-Freeze-Drying

Per la sintesi dei catalizzatori SFD supportati su carbone è stata inizialmente preparata la dispersione di carbone utilizzando il Norit PK1-3 macinato, ma viste le già accennate difficoltà riscontrate si è pensato di prepararne anche un'altra partendo da carbone in polvere (Norit SX 1G). Le dispersioni di carbone sono state poi sottoposte a 15 minuti di trattamento con ultrasuoni per garantire l'omogeneizzazione del sistema. Successivamente sono state poste sotto agitazione magnetica, sgocciolando al loro interno le dispersioni di Aquivion, D-98 e D-66 a diverso carico acido (D-98 nella dispersione di PK1-3 e D-66 in quella di SX 1G). Infine le miscele ottenute sono state lasciate una notte al ball milling, spruzzate in azoto liquido e poste all'interno del

liofilizzatore per tre giorni. I composti sintetizzati con questo metodo sono elencati in **Tabella 21**.

Campione	Carico di Aquivion® (%)	Carico acido (mmol SO ₃ H/g)	Supporto Utilizzato
A40/C/98 SFD	40	1,02	Norit PK1-3
A40/C/66 SFD	40	1,51	Norit SX 1G

Tabella 21 Compositi sintetizzati per liofilizzazione supportati su carbone.

Una volta estratte dal liofilizzatore le polveri sono state trattate termicamente e pelletizzate (a differenza dei composti WET Aquivion/C questa operazione non ha creato problemi con i composti SFD). Infine i catalizzatori sono stati caratterizzati e testati nella reazione di disidratazione in fase gas dell'etanolo.

I. Caratterizzazione dei composti sintetizzati con il metodo SFD

• Potenziale Zeta

Le miscele ottenute e le dispersioni di partenza a base di carbone e Aquivion® sono state sottoposte a misure di potenziale Zeta in funzione del pH, con lo scopo di studiare la carica superficiale e di acquisire informazioni sul modo in cui i componenti del sistema si dispongono nella dispersione composita. I risultati ottenuti sono illustrati nel grafico in **Figura 60**. Il carbone, essendo una polvere di colore nero, rende le dispersioni troppo torbide, le quali per essere analizzate necessitano di essere diluite 1:1000.

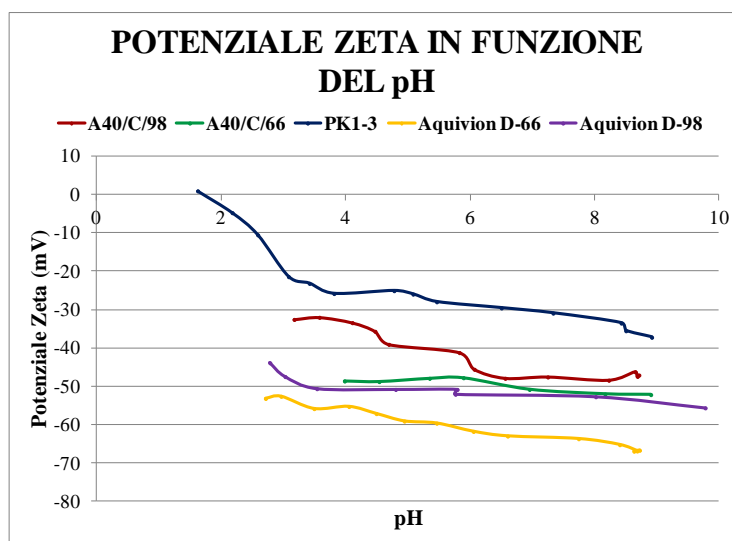


Figura 60 Valori di potenziale zeta in funzione del pH, relativi alle miscele composite A40/C/98 SFD e A40/C/66 SFD e alle dispersioni di partenza di PK1-3, Aquivion® D-98 e Aquivion® D-66.

Osservando gli andamenti del potenziale Zeta in funzione del pH si può osservare come, in questo caso, le miscele composite mostrino valori intermedi tra quelli delle dispersioni di partenza, rendendo impossibile determinare se una delle due si dispone attorno alle particelle dell'altra. Probabilmente questo comportamento indica un arrangiamento casuale dei componenti della miscela. Coerentemente a quanto si osserva per le dispersioni di Aquivion® a differente carico acido, la miscela Aquivion/C a carico acido maggiore mostra valori più negativi di potenziale Zeta, derivanti dalla maggior quantità di gruppi funzionali SO_3^- presenti.

- **SEM-FEG**

I compositi A40/C/98 SFD e A40/C/66 SFD sono stati analizzati al microscopio elettronico a scansione. Osservando le immagini SEM-FEG ottenute è stato possibile studiare la struttura delle polveri ottenute (**Figura 61**).

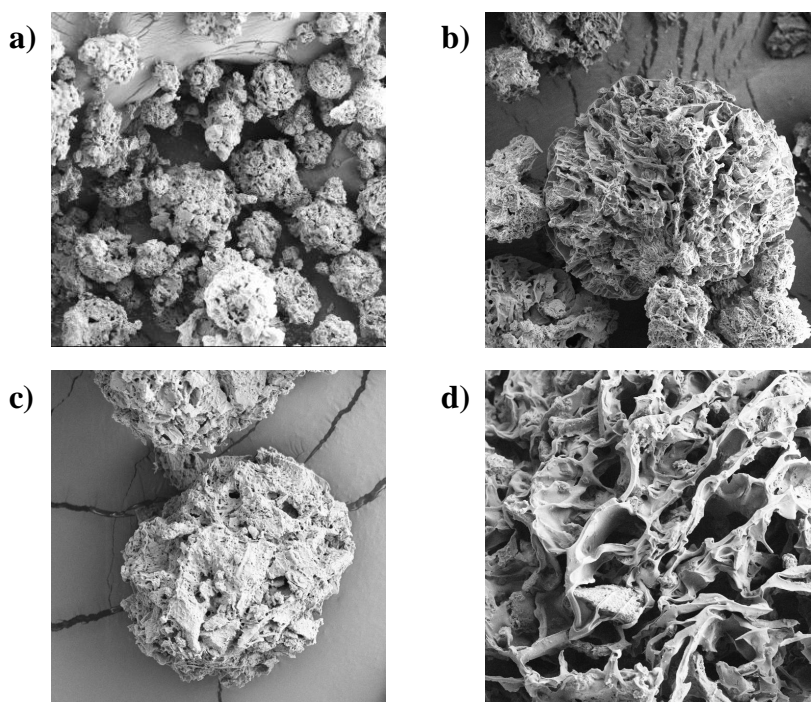


Figura 61 Immagini SEM relative ai compositi A40/C/66 SFD (a), (b) e (d) e A40/C/98 SFD (c) a diversi ingrandimenti.

Le polveri del composito Aquivion/C sono composte da particelle non perfettamente sferiche, ma abbastanza irregolari. Ciò è dovuto probabilmente alla natura del carbone, ma anche alla stabilità della dispersione spruzzata. Infatti mettendo a confronto le immagini (b) e (c), rispettivamente A40/C/66 SFD e A40/C/98 SFD appare evidente come il composito a carico acido più alto presenti una forma più regolare. È probabile

però che questo comportamento non dipenda dal carico acido, bensì dalla stabilità della dispersione. Infatti in tutti i catalizzatori sintetizzati in precedenza la differenza di carico acido non ha mai influito sulla struttura e sulla forma delle particelle. La maggior regolarità del composito A40/C/66 SFD dipende dal fatto che è stato sintetizzato a partire da carbone in polvere (Norit SX 1G), con il quale è stata ottenuta una dispersione più stabile rispetto al carbone in scaglie macinato (Norit PK1-3), utilizzato invece per sintetizzare A40/C/98 SFD. La struttura porosa interna si è rivelata molto differente da quelle di tutti gli altri compositi (che invece erano tutte simili tra loro). Ciò è probabilmente dovuto alla grande differenza tra la natura del carbone e quella degli ossidi metallici.

- **Analisi di area superficiale (BET)**

Dopo essere state calcinate le polveri sono state pelletizzate e sottoposte ad analisi BET per misurarne l'area superficiale. I valori misurati sono raccolti in **Tabella 22**.

Campione	Area superficiale (m ² /g)
Carbone Norit PK1-3	763
Carbone Norit SX 1G	955
A40/C/98 SFD	376
A40/C/66 SFD	194

Tabella 22 Aree superficiali BET relative ai compositi Aquivion/C SFD e ai supporti utilizzati per sintetizzarli.

I valori di area superficiale dei compositi risultano minori di quelli relativi ai supporti tal quali, coerentemente a quanto è stato osservato per tutti gli altri catalizzatori.

- **Analisi XRD**

Anche i compositi SFD supportati su carbone sono stati infine analizzati tramite diffrazione di raggi X (**Figura 62**).

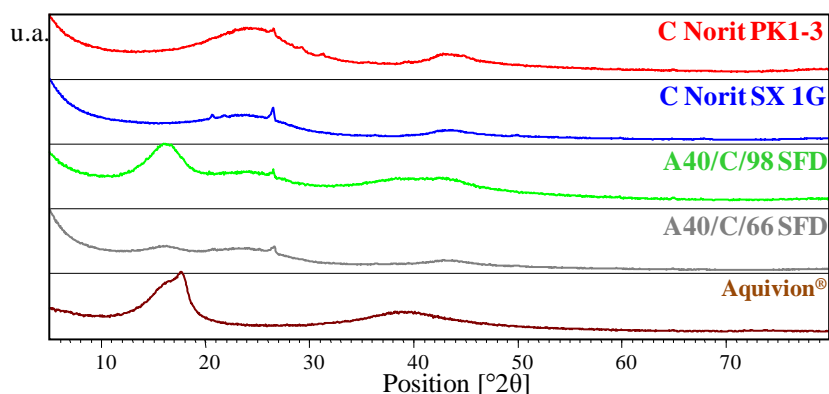


Figura 62 Diffrattogrammi relativi ai composti SFD supportati su carbone a diverso carico acido ed ai materiali di partenza.

In entrambi i composti analizzati si nota la presenza di Aquivion[®] grazie alla presenza dei riflessi caratteristici della resina. Nel caso del catalizzatore a carico acido maggiore (A40/C/66 SFD) i riflessi associati all'Aquivion[®] (17 e 39°2θ) risultano molto più larghi e meno intensi rispetto ad A40/C/98 SFD. Ciò potrebbe derivare dal maggior carattere amorfo della resina a carico acido più elevato, come già osservato per gli altri catalizzatori. Inoltre piccole differenze nel diffrattogramma dei due composti sono causate dal diverso carbone utilizzato come supporto per i due campioni.

II. Attività catalitica dei composti sintetizzati con il metodo SFD

I catalizzatori supportati su carbone sono stati testati nella reazione di disidratazione dell'etanolo in fase gas, con tempo di contatto di 1s e alimentando etanolo all'1% in He. Le prove effettuate, affiancate dalle relative condizioni di reazione sono elencate in **Tabella 23**.

Test Catalitico	Catalizzatore	m _{cat} (g)	T(°C)	Mesh	τ (s)
Test 18C	A40/C/98 SFD	0,2836	200	30-40	1
Test 33C	A40/C/98 SFD	0,2796	120-200	30-40	1

Tabella 23 Test catalitici effettuati sui composti SFD a diverse temperature.

Effetto della temperatura

Il composito A40/C/98 SFD (pellet 30-40 mesh) è stato testato in impianto a diverse temperature, per studiare appunto l'influenza di tale parametro sull'attività catalitica dei composti Aquivion/C. La prova è stata condotta con τ di 1s, alimentando etanolo all'1% in He. I risultati ottenuti sono mostrati in **Figura 63**.

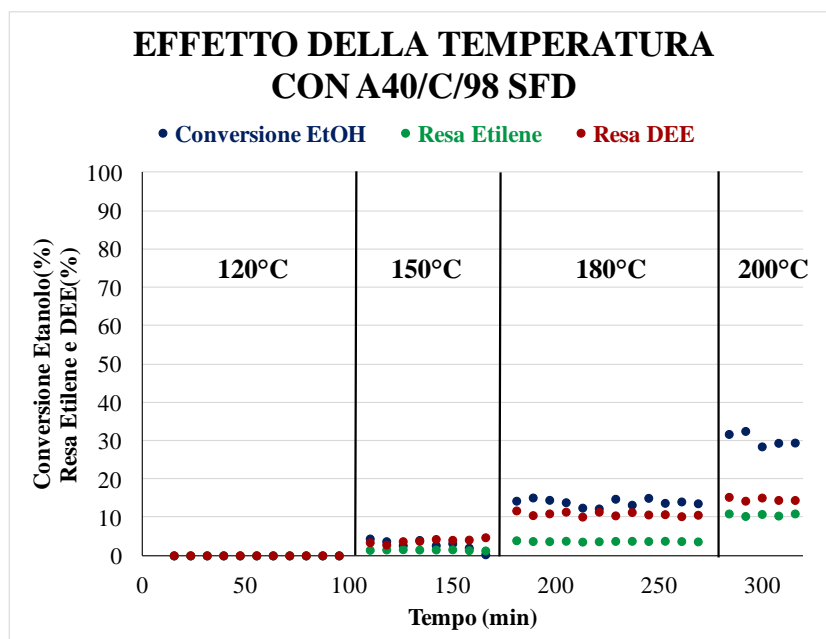


Figura 63 Conversione di etanolo e resa in etilene e dietilene ottenute con A40/C/98 SFD in funzione di tempo e temperatura ($\tau=1s$, EtOH=1% v/v in He).

Il composito SFD si è rivelato totalmente inerte a 120°C, ma mantiene attività catalitica molto bassa anche a temperature più elevate. A 200°C tocca conversioni del 30% circa, ma come per i compositi WET la conversione non è coerente con le quantità ottenute di etilene e DEE, per cui si suppone la formazione di prodotti che non vengono visti dal rivelatore dello strumento. È inoltre probabile, anche in questo caso, l'adsorbimento di etanolo sulla superficie del catalizzatore, fatto che genera un aumento di conversione apparente.

Effetto del metodo di sintesi

Il composito A40/C/98 SFD è stato messo a confronto con il suo corrispettivo WET per studiare gli effetti che il metodo di sintesi esercita sulle proprietà catalitiche. La prova è stata condotta alla temperatura di 200°C, con tempo di contatto di 1s e alimentando etanolo all'1% in He (**Figura 64**).

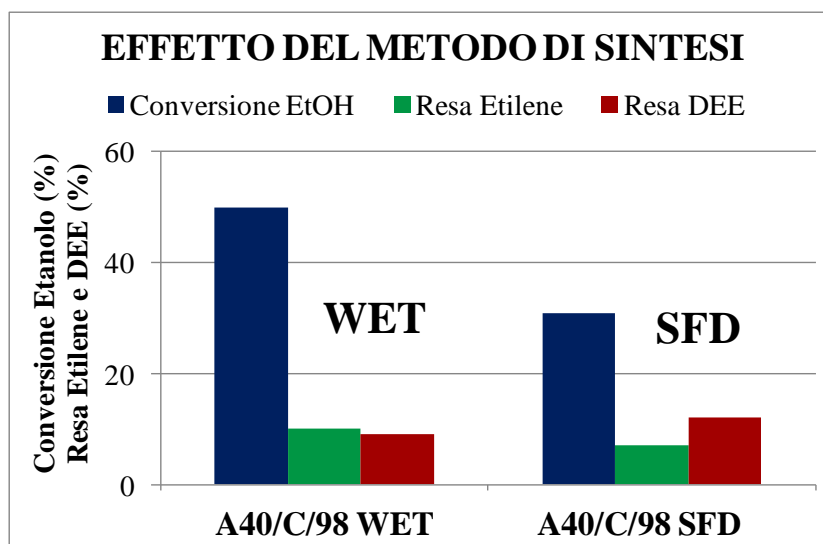


Figura 64 Valori medi di conversione di etanolo e resa in etilene e dietilene ottenute con A40/C/98 WET e A40/C/98 SFD ($T=200^{\circ}\text{C}$, $\tau=1\text{s}$, $\text{EtOH}=1\% \text{ v/v}$ in He).

Confrontando i risultati ottenuti con i due catalizzatori si osserva che quello sintetizzato per liofilizzazione presenta valori minori di conversione e resa in etilene, mentre si riscontra un aumento nella resa in DEE. Come nel caso dei compositi Aquivion/ Al_2O_3 , il metodo di Spray-Freeze-Drying non ha portato miglioramenti al sistema.

Confronto con i compositi Aquivion/ SiO_2

Infine il composito SFD supportato su carbone è stato paragonato con il composito Aquivion/ SiO_2 avente le medesime caratteristiche (carico di fase attiva e carico acido), testandoli in impianto nelle stesse condizioni di reazione ($T=200^{\circ}\text{C}$, $\tau=1\text{s}$, $\text{EtOH}=1\% \text{ in He}$). Il confronto fra i due compositi è mostrato nel grafico in **Figura 65**.

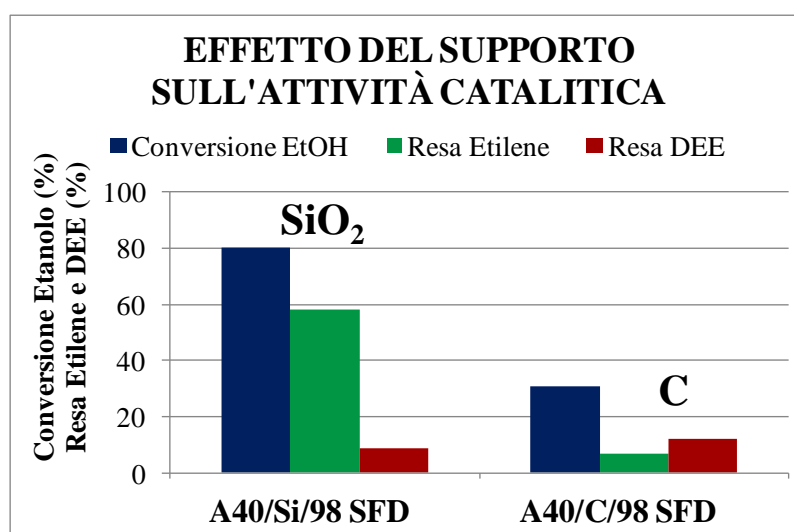


Figura 65 Valori medi di conversione di etanolo e resa in etilene e dietilene ottenute con A40/Si/98 SFD e A40/C/98 SFD ($T=200^{\circ}\text{C}$, $\tau=1\text{s}$, $\text{EtOH}=1\% \text{ v/v}$ in He).

Rispetto al composito supportato su silice, il catalizzatore A40/C/98 SFD mostra attività catalitica molto scarsa, in quanto sia la conversione (31% contro 80%) che la resa (7% contro 58%) in etilene sono sensibilmente minori di quelle ottenute con A40/Si/98 SFD. La formazione di DEE risulta inoltre favorita, per cui anche dal punto di vista della selettività il composito supportato su carbone non si è rivelato un catalizzatore ideale per l'ottenimento di etilene a partire da etanolo.

CAPITOLO 4 : Conclusioni

L'obiettivo principale di questo elaborato è stato l'ottimizzazione di sistemi catalitici compositi aventi come fase attiva la resina superacida Aquivion[®] PFSA. Per fare ciò sono stati tentati due approcci di sintesi molto diversi tra loro, il metodo della Wet Impregnation (WET) ed il metodo innovativo dello Spray-Freeze-Drying (SFD), conosciuto anche con il nome di liofilizzazione. Inoltre sono stati messi a punto diversi sistemi utilizzando matrici differenti (SiO₂, Al₂O₃ e C) per supportare la fase attiva. I catalizzatori sono stati poi testati nella reazione in fase gas di disidratazione catalitica dell'etanolo ad etilene.

La maggior parte del lavoro è stata svolta sui sistemi supportati su silice. Sintetizzando tali compositi con il metodo WET sono stati ottenuti catalizzatori aventi area superficiale nettamente superiore di quella della resina tal quale, area che diminuisce all'aumentare del carico di Aquivion[®]. La quantità di fase attiva presente nel composito influisce anche sulla temperatura di decomposizione della resina. Nei sistemi aventi bassa percentuale di resina, infatti, la matrice inorganica aumenta la temperatura alla quale la fase attiva inizia a decomporsi. Man mano che la quantità di Aquivion[®] diventa più elevata, la temperatura di decomposizione si sposta verso valori sempre più bassi fino a raggiungere quelli della resina tal quale.

Dal punto di vista dell'attività catalitica i compositi WET Aquivion/SiO₂ sono stati studiati variando il carico di fase attiva, il carico acido e la temperatura di reazione. I risultati ottenuti sono stati alquanto promettenti, in quanto la conversione di etanolo e la resa in etilene aumentano coerentemente con l'aumento di tutti e tre i parametri presi in considerazione. Inoltre la resa nel sottoprodotto dietilere (DEE) mostra il comportamento opposto, indicando quindi un aumento della selettività in etilene.

Le aree superficiali dei compositi sintetizzati con il metodo SFD si sono rivelate a loro volta molto più elevate rispetto a quella della resina tal quale e, confrontate con le aree dei compositi WET hanno mostrato lo stesso andamento in funzione del carico di fase attiva. Lo stesso vale per la temperatura di decomposizione, che diminuisce all'aumentare della percentuale di Aquivion[®].

I catalizzatori liofilizzati a base di silice hanno presentato prestazioni catalitiche superiori rispetto ai corrispettivi WET, probabilmente a causa di una migliore dispersione della

fase attiva sulla superficie del supporto e ad una maggiore accessibilità dei siti attivi della resina. Analisi di potenziale Zeta eseguite sulla miscela contenente la fase attiva ed il supporto hanno mostrato che il polimero superacido si dispone sulla superficie delle particelle di silice, rivestendole completamente.

Testando tali compositi nella reazione di interesse, si è osservato che la conversione di etanolo e la resa in etilene non aumentano linearmente all'aumentare del carico di Aquivion®. Il catalizzatore avente la quantità maggiore di fase attiva, infatti, non è quello che porta ai risultati migliori. Questo potrebbe essere dovuto all'ostruzione dei pori del supporto da parte della resina ed alla diminuzione dell'area superficiale del catalizzatore. L'effetto della temperatura e del carico acido, invece, mostrano lo stesso andamento riscontrato utilizzando i compositi WET, ovvero un aumento di tali parametri porta ad un incremento dell'attività catalitica.

Infine si è deciso di studiare l'effetto della dimensione dei pellet e del tempo di contatto. Per quanto riguarda il primo parametro, l'utilizzo di pellet di dimensioni minori ha portato ad un incremento della stabilità nel tempo del catalizzatore, nonché ad un miglioramento delle prestazioni catalitiche in termini di conversione, resa e selettività in etilene. Variando il tempo di reazione si sono potute raccogliere informazioni utili per l'interpretazione del meccanismo di reazione. Infatti si è osservato che aumentando il tempo di contatto la resa in DEE diminuisce, mentre aumentano la conversione di etanolo e la resa in etilene. Ciò sta a significare che il dietilene formato a partire dall'etanolo si converte in etilene tramite la reazione di *cracking*.

Alla luce degli ottimi risultati ottenuti con i catalizzatori supportati su silice sono stati messi a punto sistemi supportati su allumina con il metodo WET. Nonostante l'area superficiale molto elevata (superiore a quella dei compositi a base di silice) la loro attività catalitica si è rivelata decisamente scarsa, portando a conversioni molto basse ed alla produzione di numerosi sottoprodotti derivanti da reazioni di oligomerizzazione.

Anche utilizzando il metodo SFD, i risultati ottenuti sono stati simili. Effettuando analisi di potenziale Zeta sulla miscela Aquivion/Al₂O₃ si è dedotto che la fase attiva viene incapsulata all'interno del supporto, rendendo i siti attivi della resina non disponibili. Questo è probabilmente il motivo per cui i compositi supportati su allumina tramite SFD hanno mostrato attività catalitica così scarsa.

Infine sono stati preparati catalizzatori compositi supportati su carbone. I carboni utilizzati per la sintesi di tali sistemi presentavano aree superficiali molto elevate, ma essendo principalmente microporosi l'aggiunta della fase attiva ha ostruito i pori e ridotto sensibilmente la superficie totale dei catalizzatori. L'area superficiale dei catalizzatori Aquivion/C WET risulta comunque la più elevata tra tutti i sistemi catalitici sintetizzati. Il carbone si è rivelato però un supporto ostico da trattare, in quanto ha creato problemi in fase di sintesi e pellettizzazione. Per quanto riguarda l'attività catalitica, i compositi supportati su carbone hanno portato a valori di resa in etilene molto bassi, mostrando comunque una conversione relativamente elevata. Questo comportamento potrebbe essere dovuto all'adsorbimento dell'etanolo alimentato sulla superficie porosa del catalizzatore, la quale lo trattiene falsando il dato di conversione.

Gli stessi problemi sono stati riscontrati durante la sintesi dei compositi SFD, per i quali è stato difficile preparare la dispersione acquosa di partenza e pellettizzare le polveri liofilizzate. Le relative prove catalitiche hanno mostrato rese molto basse e conversioni apparentemente elevate, falsate probabilmente dall'adsorbimento di etanolo sulla superficie.

Visti i risultati promettenti ottenuti con i compositi, nel prossimo futuro sarà interessante concentrarsi sull'ulteriore incremento delle prestazioni catalitiche di tali sistemi, mirando all'ottenimento di catalizzatori a maggiore area superficiale e minore carico di fase attiva.

Ringraziamenti

“Bravo Ricky, alla fine ce l’hai fatta a diventare uno scienziato”.

Ecco le parole che, qualche giorno fa, mi sono sentito dire da mio padre. È strano, fino a quel momento non l’avevo neanche mai pensato. Eppure adesso sto facendo i conti proprio con questo. Mi sono detto a voce alta “Cazzo, sono uno scienziato”. Se ci penso è quello che ho sempre desiderato fin da bambino, quando guardando *Jurassic Park* sognavo di fare il paleontologo per ricreare in laboratorio i miei dinosauri preferiti. No, alla fine non è la strada che ho scelto di intraprendere, ma non ho sbagliato mira di tanto. Papà ha ragione, sono uno scienziato.

Ma cos’è che fa uno scienziato? Gli anni di studio, le ore passate in laboratorio, le bestemmie che scaturiscono dall’ennesimo esperimento fallito (e credetemi, gli esperimenti riusciti sono veramente rari), la conoscenza delle leggi dell’universo? Sì e no. Tutte queste cose sono indispensabili per il nostro mestiere, ma prima di tutto uno scienziato è una persona, e ciò che fa una persona sono le persone che la circondano.

“Stringi” direte voi, “Abbiamo capito che vuoi allungare il brodo per darti delle arie. Fa’ questi ringraziamenti e basta, lo sappiamo che stai solo perdendo tempo perché non hai ancora finito la tesi e, come al solito, stai procrastinando”.

Verissimo, ma in tutti questi anni spesi a diventare scienziato non ho trascurato il mio lato artistico, poetico e romantico, quindi i ringraziamenti sono miei e li faccio come voglio io. Ooooooh.

Stavo dicendo... le persone. In vita mia di persone ne ho conosciute parecchie. Sono un tipo socievole, non faccio fatica a fare amicizia e scambio due chiacchiere con chiunque molto volentieri. Ho avuto la fortuna di farmi molti amici fin dall’asilo, gli stessi amici che ancora oggi sono i compagni delle mie serate e delle mie vacanze (e gli stessi bastardi che fra qualche giorno mi faranno ubriacare come non mai, ma prima o poi vi laureerete anche voi eh, che Dio vi strafulmini). Una vita di ignoranza, risate ed affetto genuino. Senza peli sulla lingua, secondi fini e menate varie. Amicizia bella e buona. Il primo ringraziamento va a voi, quindi cari i miei Gialli, stimatevi.

Ma non sono solo gli Amici di Sempre quelli che ti cambiano la vita, anzi il più delle volte loro servono per ricordare i tempi andati e distrarsi da una vita che non è più come

prima. Quelli che ti accompagnano durante il cambiamento, durante la crescita diciamo, sono gli Amici di Scuola. Amici di Scuola che per me sono poi diventati gli Amici dell'Università (scienziati anche loro eh, mica cazzate). Con voi è diverso, perché mentre con gli altri, quelli di prima voglio dire, staccavo da tutto e mi distraevo da quella che era diventata la mia vita, con voi imparavo poco a poco ad affrontarla e a gestirla. I compiti in classe, gli intervalli, le gite scolastiche, i primi esami, le feste di facoltà, la laurea triennale, e così via. È addirittura probabile che ci si incontri sul lavoro e, credetemi, essendo cresciuto con *Camera Café* non potrei desiderare di meglio. Ci sarebbero anche alcune menzioni d'onore da fare, ma evitiamo per non creare tensioni interne al gruppo.

Proseguendo per ordine, un ringraziamento speciale deve essere fatto alle donne che mi hanno permesso di laurearmi per ben due volte, Erica e Sara. Grazie a voi ho imparato a conoscere le gioie ed i dolori di un chimico. Mi avete insegnato quanto più avete potuto, ed io ho appreso al massimo delle mie possibilità (quasi sempre). Vi ringrazio soprattutto perché non vi siete comportate solo da tutor, ma anche da amiche. Da sorelle maggiori, oserei dire. Siete state indispensabili per la mia formazione accademica, ma il vostro dono più grande sono state le risate. Grazie di cuore.

E come dimenticare tutti i ragazzi del laboratorio, la grande famiglia di catalisi! Sfido chiunque a trovare un posto di lavoro in cui regni un clima sereno e festoso come nel dipartimento di catalisi della facoltà di Chimica Industriale. Veramente, se ci riuscite vi do dei soldi. Ringrazio quindi tutti coloro che hanno reso la mia permanenza in questo posto un piacere e non un dovere. Tra tutti spicca Mattia, che un bel giorno ha deciso, da bravo papà, di prenderci e portarci a Mirabilandia. Gran figata.

Ringrazio infinitamente anche il professor Giuseppe Fornasari e la professoressa Stefania Albonetti. Questa tesi è soprattutto merito vostro, quindi tanto di cappello.

Siamo giunti, infine, al premio per il miglior ringraziamento protagonista. And the Winner is... la mia Famiglia. Loro non mi hanno supportato solo per il periodo di tesi, o dell'università. No, questi poveri diavoli mi sopportano (con la O, non con la U) da più di ventiquattro anni e, fidatevi, non è facile. Da fuori sembra tanto simpatico, gentile, intelligente, affascinante, educato e modesto (soprattutto modesto), ma loro sanno che in realtà sono un po' una merda. Come tutti alla fine, solo che di solito si fatica ad ammetterlo. Quindi grazie, grazie ed ancora grazie a madre, padre, sorella, vecchia,

fratelli acquisiti, nonni, zii, cugini, cani, gatti, tartarughe, pesci rossi e compagnia bella. Non sarei niente senza di voi.

Ah, quasi dimenticavo, il ringraziamento finale va a te Ele. Non ti ho messo tra i membri della famiglia perché meritavi una dedica personale, ma credo di avere iniziato a considerarti come tale ormai da tempo. Non mi dilungherò tanto, perché probabilmente ti ho già detto tutto dall'alto della mia ripetitività cronica. In ogni caso, per me sei un'amica, un esempio da seguire ed una tra le mie principali fonti di ispirazione. Se ho raggiunto dei risultati nella mia vita lo devo anche a te, spero che vorrai continuare a spronarmi così per gli anni a venire perché, lasciatelo dire, sproni proprio bene.

E basta, dovevano essere due righe, ma come al solito tendo a perdermi e a dire minchiate. In fondo quando non parlo da scienziato, sono un gran chiacchierone.

Bibliografia

- ¹ P. Gupta, S. Paul, *Catal. Today* **236** (2014) 153-170.
- ² M. Lancaster, *Green Chemistry: An Introductory Text*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2002
- ³ Huang, L. D. Ethylene and its industry status. *China Chlor-Alkali*. 2005, **5** (5), 1-5.
- ⁴ Wang, S. H.; He, X. O. *Ethylene Process and Technology*; China Petrochemical Press: Beijing, 2000.
- ⁵ George, W.H.; Sara, I.; Avelino, C. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chem. Rev.* 2006, **106** (9), 4044-4098.
- ⁶ A. Galadima, O. Muraza, *J. Ind. and Chem.* **31** (2016) 1-14.
- ⁷ Chen, Y. *Simulation and Synthesis of Heat Exchange Networks for Producing Ethylene from Ethanol*. Tianjin University: Tianjin, China, 2007.
- ⁸ Sundaram, K.M.; Shreehan, M.M.; Olszewski, E. F. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: Ethylene*; Wiley and Sons: New York, 2010
- ⁹ M. Zhang, Y. Yu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, **52**, 9505-9514
- ¹⁰ P. T. Anastas, M. M. Kirchoff, T. C. Williamson, *Appl. Catal. A: Gen.* **221** (2001) 3-13.
- ¹¹ M. A. Harmer, Q. Sun, *Appl. Catal. A: Gen.* **221** (2001) 45-62.
- ¹² G. Busca, *Chem. Rev.* **107** (2007) 5366-5410.
- ¹³ G. A. Olah, G. K. S. Prakash, A. Molnar, J. Sommer, *Superacid Chemistry*, Wiley, Hoboken, 2009.
- ¹⁴ N. Ozbay, N. Oktar, N. A Tapan, *Fuel* **87** (2008) 1789-1798.
- ¹⁵ P. K. Paakkonen, A. O. I Krause, *Appl. Catal. A: Gen.* **245** (2003) 289-301.
- ¹⁶ Y. Feng, B. He, Y. Cao, J. Li, M. Liu, F. Yan, *Bioresour. Technol.* **101** (2010) 1518-1521.
- ¹⁷ P. F. Siril, D. R. Brown, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **252** (2006) 125-131.
- ¹⁸ V. Arcella, T. Troglia, A. Ghielmi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 7646-7651.
- ¹⁹ S. R. Samms, S. Wasmus, R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1498-1504.
- ²⁰ G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, *Science* **206** (1979) 13-20.
- ²¹ M.A. Harmer, W.E. Farneth, Q. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 7708-7715.
- ²² Q. Sun, M. A. Harmer, W. E. Farneth, *Chem. Commun.* (1996) 1201-1202.
- ²³ M. A. Harmer, W. E. Farneth, Q. Sun, *Adv. Mater* **10** (1998) 1255-1257.
- ²⁴ A. Ghielmi, P. Vaccarone, C. Troglia, V. Arcella, *J. Power Sources* **145** (2005) 108-115.
- ²⁵ K. Prater, *J. Power Sources* **29** (1990) 239-250.
- ²⁶ M. Apostolo, V. Arcella, (Ausimont S.p. A.). European Patent No. 1 172 382 A2, 2002.
- ²⁷ A. Karam, N. Sayoud, K. D. O. Vigier, J. Lai, A. Liebens, C. Oldani, F. Jerome, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **422** (2016) 84-88.
- ²⁸ W. Fang, S. Wang, A. Liebens, F. De Campo, H. Xu, W. Shen, M. Pera-Titus, J. M. Clacens, *Cat. Sci. Technol.* **5** (2015) 3980-3990.
- ²⁹ R. Tassini, V. D. Rathod, S. Paganelli, E. Balliana, O. Piccolo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **411** (2016) 257-263.
- ³⁰ C. D'urso, C. Oldani, V. Baglio, L. Merlo, A. S. Aricò, *J. Power Sources* **272** (2014) 753-758.
- ³¹ A. Donnadio, M. Pica, S. Subianto, D. J. Jones, P. Cojocar, M. Casciola, *ChemSusChem* **7** (2014) 2176-2184.
- ³² L. Bianchi, E. Ballerini, M. Curini, D. Lanari, A. Marrocchi, C. Oldani, L. Vaccaro, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **3** (2015) 1873-1880.
- ³³ M. A. Harmer, Q. Sun, A. J. Vega, W. E. Farneth, A. Heidekum, W. F. Hoelderich, *Green Chem.* **6** (2000) 7-14.
- ³⁴ Q. Sun, M. A. Harmer, W. E. Farneth, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 5541-5544.
- ³⁵ C. B. Campbell, A. Onopchenko, D. C. Young, *Ind. Eng. Chem. Res.* **29** (1990) 642-647.
- ³⁶ A. Chauvel, B. Delmon, W. F. Hoelderich, *Appl. Catal. A* **115** (1994) 173-217.
- ³⁷ G. K. S. Prakash, I. Bychinskaya, E. R. Martinez, T. Mathew, G. A. Olah, *Catal. Lett.* **143** (2013) 303-312.
- ³⁸ G. K. S. Prakash, H. Lau, C. Pania, I. Bychinskaya, S. K. Ganesh, B. Zaro, T. Mathew, G. A. Olah, *Catal. Lett.* **144** (2014) 2012-2020.
- ³⁹ H. Zou, S. Wu, J. Shen, *Chem. Rev.* **108** (2008) 3893-3957.
- ⁴⁰ X. Zhang, F. Su, D. Song, S. An, B. Lu, Y. Guo, *Appl. Catal., B* **163** (2015) 50-62.
- ⁴¹ W. Fang, Z. Fan, H. Shi, S. Wang, W. Shen, H. Xu, J.-M. Clacens, F. De Campo, A. Liebens, M. Pera-Titus, *J. Mater. Chem., A* **4** (2016) 4380-4385.
- ⁴² M. M. Titirici, M. Antonietti, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 103-116.
- ⁴³ L. Qian, H. Zhang, *J Chem Technol Biotechnol* **86** (2011) 172-184.

-
- ⁴⁴ M. C. Gutiérrez, L. Ferrer, F. del Monte, *Chem Mater*, **20** (2008) 634-648.
- ⁴⁵ H. Zhang, I. Hussain, M. Brust, M. F. Butler, S. P. Rannard, A. I. Cooper, *Nat Mater*, **4** (2005) 787-793
- ⁴⁶ C.M. Gutiérrez, Z. Y. Garcia-Carvajal, M. Jobbágy, F. Rubio, L. Yuste, F. Rojo, *Adv Func Mater*, **17** (2007) 3505-3513.
- ⁴⁷ H. Nishihara, S. Iwamura, T. Kyotani, *J Mater Chem*, **18** (2008) 1137-1140.
- ⁴⁸ T. L. Rogers, J. Hu, Z. Yu, K. P. Johnston, R. O. Williams, *Int J Pharm*, **242** (2002) 93-100.
- ⁴⁹ N.J. Zuidam, E. Shimoni, *Springer*, **2010**.
- ⁵⁰ G. Busca, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999) 723
- ⁵¹ M. Trombetta, G. Busca, S. Rossini, V. Piccoli, U. Cornaro, A. Guercio, R. Catani, R. J. Willey, *J. Catal.* **179** (1998) 581.
- ⁵² K. Wefers, C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Alcoa: Pittsburgh, PA (1987).
- ⁵³ H. Pines, J. Manassen, *Adv. Catal. Relat. Subj.* **16** (1966) 49.
- ⁵⁴ F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon* **36** (1998) 159.
- ⁵⁵ G. Centi, S. Perathoner, D.S. Su, *Catal Surv Asia* **18** (2014) 149-163.
- ⁵⁶ M. Bonoli "Ingegnerizzazione di materiali nanostrutturati fotocataliticamente attivi" *Tesi di Laurea Magistrale in Chimica Industriale AA 2015-2016*, Università degli studi di Bologna.
- ⁵⁷ H.P. Klug, *XRD Procedures*, Wiley, NY (USA), **1982**.
- ⁵⁸ T. T. Nguyen, V. Ruaux, L. Massin, C. Lorentz, P. Afanasiev, F. Mauge, V. Belliere-Baca, P. Rey, J. M. Millet, *Appl. Catal., B* **166-167** (2015) 432-444.
- ⁵⁹ D. Varisli, T. Dogu, G. Dogu, *Chem. Eng. Sci.* **62** (2007) 5349-5352.
- ⁶⁰ K. A. Tarach, J. Tekla, W. Makowski, U. Filek, K. Mlekodaj, V. Girman, M. Choi, K. Gora-Marek, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 3568.
- ⁶¹ T. K. Phung, G. Busca, *Chem. Eng. J.* **272** (2015) 92-101.
- ⁶² P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal. A* **253** (2003) 337-358.
- ⁶³ D. S. Su, S. Perathoner, G. Centi, *Chem. Rev.* **113** (2013) 5782-5816.
- ⁶⁴ Z. Li, Y. Fu, M. Jiang, T. Hu, T. Liu, Y. Xie, *J. Catal.* **199** (2001) 155-161.