

**Università degli Studi di Cagliari**

**DOTTORATO DI RICERCA**

**Scienze e Tecnologie Chimiche**

**Ciclo XXIV**

***PROCESSI DI DESOLFORAZIONE  
MEDIANTE L'UTILIZZO DI ADSORBENTI E  
CATALIZZATORI SOLIDI***

Settore scientifico disciplinare di afferenza  
**CHIM/04**– Chimica Industriale

Tesi di dottorato di:

Dott.ssa Sarah Lai

Supervisor

Dott.ssa Elisabetta Rombi



## **Capitolo 1**

<b><i>Il problema dello zolfo nei combustibili diesel</i></b>	<b>1</b>
<b><i>1.1 Premessa</i></b>	<b>1</b>
<b><i>1.2. Verso combustibili a bassissimo tenore di zolfo</i></b>	<b>2</b>
<i>1.2.1 Nuovo assetto delle raffinerie</i>	7
<b><i>1.3. I composti solforati nei gasoli</i></b>	<b>9</b>
<b><i>1.4. Strategie per la rimozione dei composti solforati dal gasolio</i></b>	<b>13</b>
<i>1.3.1. Rimozione catalitica dei composti solforati (HDS)</i>	14
<i>1.3.2. Adsorbimento in fase liquida dei composti solforati</i>	17
<b><i>1.4. Linee di indagine del presente lavoro</i></b>	<b>20</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>21</b>

## **Capitolo 2**

<b><i>Idrodesolforazione (HDS) del tiofene su catalizzatori Co (Ni)-Mo supportati</i></b>	<b>22</b>
<b><i>2.1 Catalizzatori per la reazione di idrodesolforazione</i></b>	<b>22</b>
<i>2.1.1. Struttura dei catalizzatori</i>	24
<i>2.1.2. Catalizzatori per la reazione di idrodesolforazione: stato dell'arte</i>	28
<b><i>2.2. Preparazione dei sistemi catalitici</i></b>	<b>31</b>
<i>2.2.1. <u>Supporti</u></i>	31
<i>2.2.1.1. SBA-15 e Al-SBA-15</i>	31
<i>2.2.1.2. MAS-5</i>	33
<i>2.2.2. <u>Impregnazione dei supporti</u></i>	35

2.2.2.1. Deposizione degli ossidi metallici per incipiente bagnatura (IWI)	35
2.2.2.2. Deposizione degli ossidi metallici con la tecnica two solvent (TS)	35
<b>2.3. Catalizzatori Co(Ni)-Mo preparati con il metodo IWI (Incipient Wetness Impregnation)</b>	<b>36</b>
2.3.1. Caratterizzazione	36
2.3.2. Test Catalitici	39
<b>2.4. Catalizzatori Co(Ni)-Mo preparati con il metodo TS (Two Solvents)</b>	<b>43</b>
2.4.1. Caratterizzazione	43
2.4.2. Test catalitici	45
<b>2.4. Conclusioni</b>	<b>49</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>50</b>

### **Capitolo 3**

#### **Adsorbimento in fase liquida di 4,6 DMDBT su zeoliti e allumino- silicati mesoporosi**

<b>3.1. Adsorbimento in fase liquida di composti solforati: Stato dell'arte</b>	<b>53</b>
<b>3.2. Adsorbenti utilizzati: struttura e sintesi</b>	<b>56</b>
3.2.1. Zeolite Y	56
3.2.2. Zeolite Beta	57
3.2.3. MAS-5	59
3.2.4. Al-SBA-15	59
<b>3.3. Caratterizzazione</b>	<b>59</b>
3.3.1. Adsorbimento-desorbimento di N <sub>2</sub> a -196 °C	59
3.3.2. Diffrazione dei raggi X	62
<b>3.4. Adsorbimento in fase liquida del 4,6 DMDBT</b>	<b>63</b>

<b>3.5. Conclusioni</b>	<b>67</b>
-------------------------	-----------

<b>Bibliografia</b>	<b>68</b>
---------------------	-----------

<b>Capitolo 4</b>	
<b>Adsorbimento in fase liquida del 4,6-DMDBT su composti metallo organici</b>	<b>70</b>

<b>4.1 MOF: descrizione, caratteristiche e sintesi</b>	<b>71</b>
4.1.1 Descrizione e caratteristiche dei MOF	71

<b>4.2 MOF: stato dell'arte</b>	<b>75</b>
4.2.1 Adsorbimento selettivo e separazione di gas	76
4.2.2 Purificazione di gas e liquidi	77
4.2.3 Stoccaggio di gas	78
4.2.4 Catalisi eterogenea	79
4.2.5 Adsorbimento, stoccaggio e rilascio di farmaci	80
4.2.6 Fisica applicata	81
4.2.7 Adsorbimento in fase liquida di composti solforati	82

<b>4.1 Sintesi, struttura, morfologia e tessitura dei MOF usati come adsorbenti</b>	<b>84</b>
---	-----------

4.3.1 Sistemi Cu-BTC	87
----------------------	----

4.3.4.1 Composizione chimica	87
4.3.4.2 Struttura	88
4.3.4.3 Analisi termogravimetrica	90
4.3.4.4. Acidità Superficiale	90
4.3.4.5 Misure di adsorbimento	92

4.3.5. Sistemi Fe-BTC	95
-----------------------	----

4.3.5.1. Composizione chimica	95
4.3.5.2 Struttura	95
4.3.5.3 Tessitura e morfologia	96
4.3.5.4 Analisi termogravimetrica	97
3.3.5.5 Acidità Superficiale	98

4.3.5.6 Misure di adsorbimento	99
4.3.6 Considerazione dei sistemi MOF nell'adsorbimento del 4,6-DMDBT	100
<b>4.3. Rigenerazione dei MOF</b>	<b>104</b>
<b>4.4. Conclusioni</b>	<b>106</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>109</b>

## **Appendice A Tecniche Sperimentali**

<b>1. Adsorbimento-desorbimento di N<sub>2</sub> a -196 °C</b>	<b>113</b>
1.1 Cenni teorici	113
1.2 Procedura sperimentale	115
<b>2. Spettroscopia di emissione atomica al plasma ad accoppiamento induttivo (AES-ICP)</b>	<b>114</b>
2.1 Cenni teorici	114
2.2 Procedura sperimentale	116
2.2.1 Preparazione dei campioni per la determinazione della concentrazione di Na, Al, Co, Ni e Mo	118
2.2.2. Preparazione dei campioni per la determinazione della concentrazione di Cu	118
2.2.3. Preparazione dei campioni per la determinazione della concentrazione di Fe	118
<b>3. Diffrazione di raggi X (XRD)</b>	<b>118</b>
3.1 Cenni teorici	118
3.2. Procedura sperimentale	119
<b>4. Microcalorimetria di adsorbimento di ammoniaca</b>	<b>121</b>
4.1. Apparecchiatura	121
4.2. Procedura	121
4.3. Trattamento dei dati	122

<b>5. Reazione di idrodesolforazione del tiofene: impianto</b>	<b>124</b>
5.1. Descrizione dell'impianto.	124
5.2. Condizioni di analisi	126
5.3. Pretrattamento dei campioni	126
5.4. Condizioni di reazione	126
<b>6. Misure di adsorbimento in fase liquida del 4,6-DMDBT</b>	<b>127</b>
6.1. Procedura	127
6.2. Analisi	127
6.3. Recupero ed analisi dei prodotti adsorbiti	128
<b>Bibliografia</b>	<b>128</b>

# **Capitolo 1**

## ***Il problema dello zolfo nei combustibili diesel***

In questo capitolo verranno trattate le motivazioni che spingono le raffinerie verso la produzione di combustibili a bassissimo tenore di zolfo, con particolare riguardo agli aspetti normativi e agli effetti che i composti organici dello zolfo, contenuti principalmente nel gasolio, hanno sui dispositivi di riduzione di sostanze inquinanti e sulla salute umana. Verranno infine trattate le strategie di rimozione dello zolfo dai combustibili principalmente utilizzati nelle raffinerie, concentrando l'attenzione sulla desolfurazione catalitica in presenza di idrogeno e sulla desolfurazione per adsorbimento.

### ***1.1 Premessa***

Da diversi anni nel mondo industrializzato sono state intraprese importanti iniziative nell'area del trasporto sostenibile che hanno riguardato soprattutto il miglioramento della qualità dei carburanti e delle tecnologie motoristiche.

Nel settore petrolifero, in particolare, gran parte degli sforzi economici e tecnologici nell'ultimo quindicennio sono rivolti alla produzione di combustibili con impatto ambientale sempre minore. I maggiori benefici sull'ambiente determinati dal traffico autoveicolare si possono ottenere soltanto se si associa al progresso tecnologico dei propulsori e dei sistemi di post-trattamento dei gas di scarico un adeguato miglioramento delle proprietà chimico-fisiche dei combustibili.

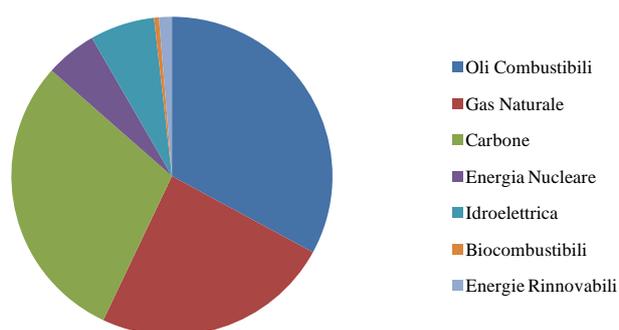
Particolare attenzione è stata posta sul contenuto di zolfo che nel corso degli ultimi trent'anni è stato abbassato di circa 800 volte [1], non solo per limitare le emissioni di anidride solforosa, responsabile della formazione di piogge acide, ma soprattutto per consentire l'applicazione di nuovi dispositivi catalitici di post-trattamento dei gas di scarico, danneggiati dalla presenza dei composti dello zolfo presenti nei prodotti di combustione.

Per soddisfare la necessità di adeguate caratteristiche qualitative dei combustibili per autotrazione è stato indispensabile sviluppare norme tecniche specifiche che costituiscono il punto di riferimento sia per le industrie motoristiche che si occupano della progettazione dei nuovi propulsori, sia per l'industria petrolifera per la formulazione di combustibili che rispettano le specifiche richieste dal mercato.

## 1.2. Verso combustibili a bassissimo tenore di zolfo

Il petrolio è una risorsa limitata e come tale deve essere sfruttata al meglio, cercando di limitarne il più possibile l'impatto ambientale dei combustibili prodotti.

In *Figura 1.1* si può osservare come gran parte dell'energia prodotta nel mondo nell'anno 2010, provenga da combustibili fossili: carbone, petrolio e gas naturale .



**Figura 1.1. Produzione globale di energia da diverse fonti energetiche. Fonte: International Energy Agency (IEA), Annual Statistical Supplement 2010.**

L'energia prodotta dal petrolio costituisce un terzo dell'energia totale e solo una piccolissima parte (minore del 2 %) è prodotta da fonti energetiche rinnovabili. Attualmente la principale applicazione dei combustibili fossili si trova nella

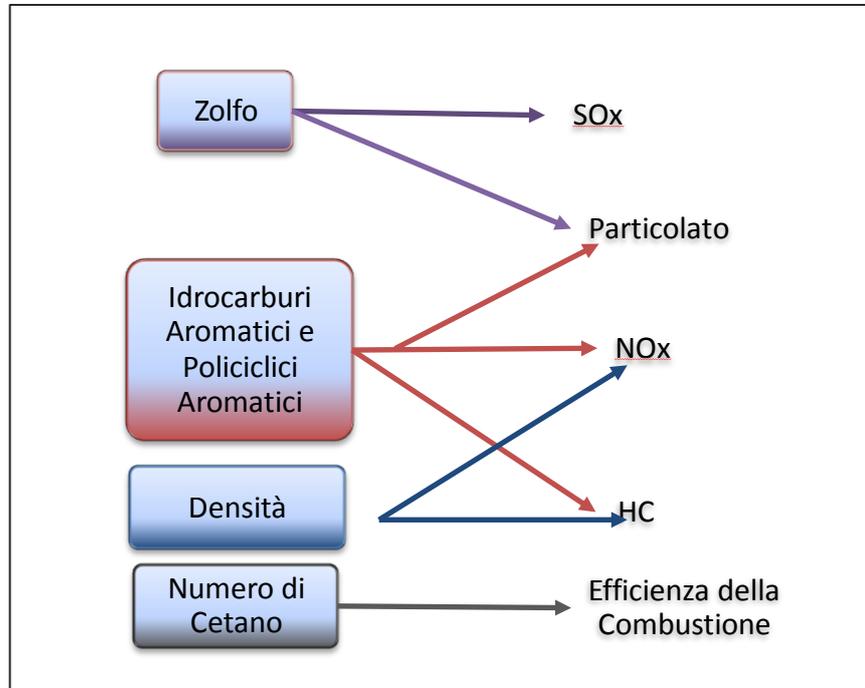
produzione di energia elettrica e nella sua trasformazione come combustibile nei veicoli a motore, quasi interamente dipendente dal petrolio (circa 95%).

I mezzi di trasporto hanno costituito una delle principali fonti di inquinamento dell'aria negli ultimi 100 anni, e i motori degli autoveicoli sono tuttora i principali emettitori di sostanze tossiche, con conseguenze avverse per la salute dell'uomo. La combustione di combustibili fossili rilascia inquinanti nell'atmosfera che impattando con gli organismi viventi causa il cosiddetto *green house effect (GHE)*.  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}_2$  e particolato atmosferico sono i principali inquinanti dell'ambiente che ci circonda. Gli  $\text{NO}_x$  e gli idrocarburi non combusti sono causa dell'aumento del livello di ozono nella troposfera, e gli  $\text{SO}_x$  causano le piogge acide e la formazione di particolato atmosferico. Oltre a questi effetti sull'ambiente, tracce di zolfo nei combustibili causano l'avvelenamento del catalizzatore ossidativo degli autoveicoli. È infatti noto ormai da quarant'anni l'influenza della qualità dei combustibili sulle emissioni inquinanti, ma solo negli anni novanta, grazie ai test condotti su motori diesel è stato possibile recepire l'evidente correlazione tra la composizione e le proprietà dei combustibili, efficienza di combustione ed emissioni.

Nella **Figura 1.2**, sono messe in relazione le proprietà dei combustibili con il tipo di emissione: si può osservare che

- il contenuto di zolfo contribuisce alla formazione degli ossidi di zolfo ( $\text{SO}_x$ ) e a quella del particolato. All'interno dei motori avviene l'ossidazione dello zolfo, con formazione di anidride solforosa. Una parte di questa può dar luogo alla formazione di solfati, che in contatto con l'acqua, danno origine al particolato. La formazione di particolato è favorita dalla presenza di un catalizzatore ossidante nel sistema di scarico degli autoveicoli, il quale a sua volta, favorisce l'ossidazione dell'anidride solforosa a solfato.
- La concentrazione degli idrocarburi aromatici e policiclici aromatici è responsabile della formazione del particolato e degli ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ). Soprattutto in condizioni di basso carico del motore, gli idrocarburi policromatici intervengono sulla quantità e sulla qualità del particolato emesso.
- La densità influenza la temperatura di combustione e di conseguenza la formazione degli  $\text{NO}_x$ .

- Il numero di cetano fornisce indicazioni sulle caratteristiche della combustione.



**Figura 1. 2. Relazione tra le principali caratteristiche dei gasoli e le emissioni di inquinanti.**

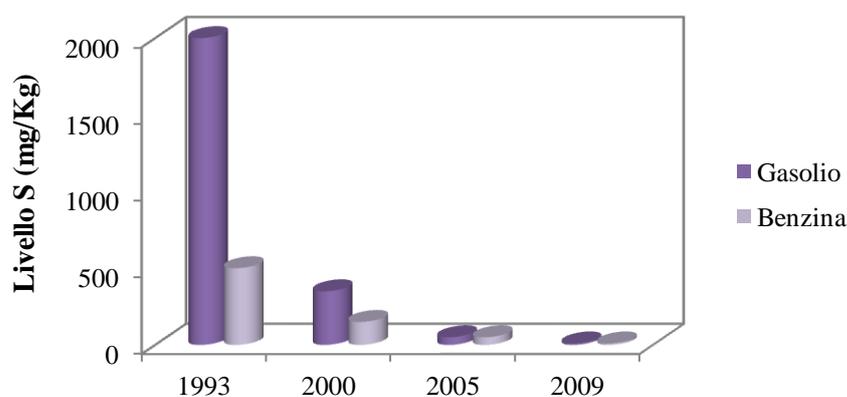
Al fine di limitare e ridurre gli effetti delle emissioni inquinanti sull'ambiente e sulla salute umana, sono state emanate negli ultimi vent'anni regolamentazioni ambientali, via via sempre più stringenti. Unitamente alle regolamentazioni ambientali sono state introdotte norme tecniche (EN 228 e EN 590) le quali riportano i requisiti minimi di qualità (limiti di specifica) che i combustibili devono possedere per adattarsi al meglio ai propulsori. Oltre ai requisiti minimi di qualità vengono riportate le metodiche di prova che devono essere impiegate per la determinazione delle caratteristiche elencate. Nella **Tabella 1.1** si riportano le specifiche tecniche richieste per l'immissione nel mercato dei gasoli in commercio dal 1° gennaio 2009.

A partire dagli anni novanta le norme tecniche sono state emanate su scala europea, in modo tale da uniformare la qualità delle benzine e dei gasoli distribuiti sul mercato comunitario.

Specifica tecnica	Valore
Densità, max (g/cm <sup>3</sup> )	0.840
Zolfo (ppm)	5-10
Indice di cetano	>52
Numero di cetano	>55
Aromatici (% vol)	<15
Aromatici Polinucleari (% vol)	<2
T <sub>90</sub> (max °C)	320
T <sub>95</sub> (max °C)	340

**Tabella 1. 1. Specifiche tecniche richieste per la commercializzazione del gasolio dal 1° gennaio 2009.**

Tra i parametri di qualità della benzina e del gasolio, il tenore di zolfo è quello che più di tutti ha ricevuto una maggiore attenzione poiché la sua presenza nei combustibili influisce negativamente, anche se in maniera indiretta, sull'impatto ambientale degli autoveicoli. In *Figura 1.3* sono riportati le variazioni che questo parametro ha subito nel corso degli ultimi trent'anni.



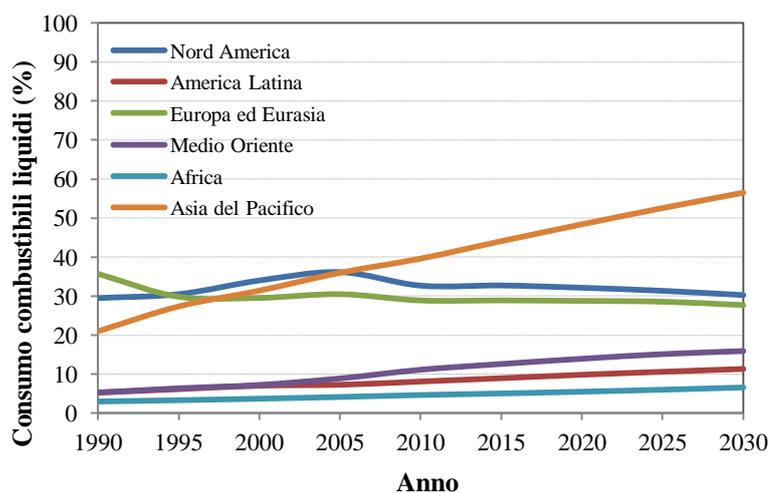
**Figura 1. 3. Evoluzione del limite di tenore di zolfo nella benzina e nel gasolio.**

Il tenore di zolfo nelle benzine è stato regolamentato alla fine degli anni ottanta su base nazionale ed era tradizionalmente più basso di quello contenuto nei gasoli. La prima regolamentazione sul contenuto di zolfo nel gasolio fu imposta da una norma europea nel 1975. Questa norma si poneva come obiettivo la riduzione delle emissioni di anidride solforosa nell'atmosfera; solo successivamente la sua riduzione aveva come target il mantenimento delle prestazioni del catalizzatore degli

autoveicoli diesel. È stato infatti osservato da studi sperimentali che la riduzione del contenuto di zolfo nei combustibili insieme all'impiego di filtri antiparticolato porta alla riduzione del 90 % le emissioni di particolato atmosferico ed una conseguente riduzione di CO e idrocarburi dai veicoli [2].

Con la direttiva europea 2003/17/CE la Commissione Europea stabilisce una maggiore restrizione del tenore di zolfo. Essa non modifica le altre proprietà dei combustibili, ma impone per la loro commercializzazione un quantitativo di zolfo inferiore ai 10 mg/Kg. [3].

Simili regolamentazioni verranno introdotte anche per i veicoli *non-on-road* (locomotive, imbarcazioni e mezzi agricoli), secondo le quali, il contenuto di S nei combustibili diesel sarà ridotto a 15 ppm entro il 2013.



**Figura 1.4. Consumo combustibili liquidi nelle principali aree del mondo. Fonte: International Energy Agency (IEA), Annual Statistical Supplement 2010.**

Secondo una recente stima dell'Agenzia Internazionale dell'Energia (**Figura 1.4**), i distillati (gasolio, jet fuel, cherosene e altri distillati più leggeri) continueranno ad essere la forza trainante della domanda di derivati dal petrolio per i prossimi anni. Per ragioni di mercato le raffinerie stanno aumentando la produzione di distillati medi scontrandosi con specifiche tecniche sempre più restrittive e raffinando grezzi di qualità sempre più bassa. Fra i distillati medi, il gasolio è quello che nei prossimi anni continuerà a vedere un aumento della richiesta per ragioni di mercato (**Figura 1.5**). È infatti a causa di questa forte richiesta che nel corso degli ultimi anni

le raffinerie hanno modificato l'assetto dei loro impianti, improntando la produzione verso la conversione di una maggiore quantità di gasolio.

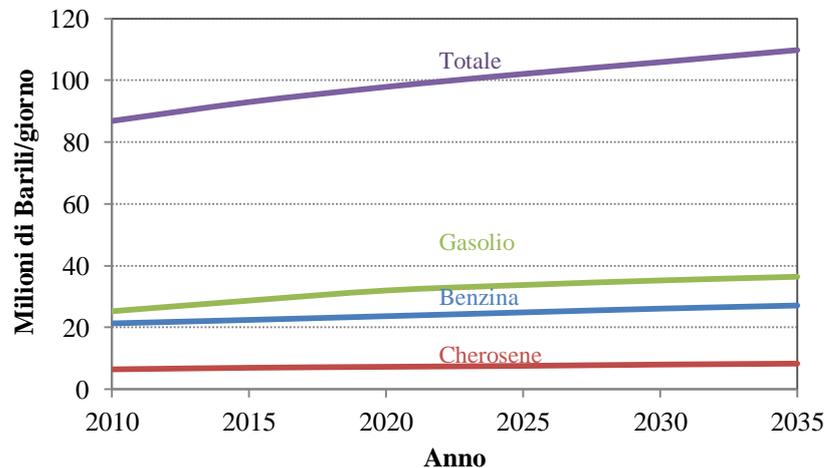


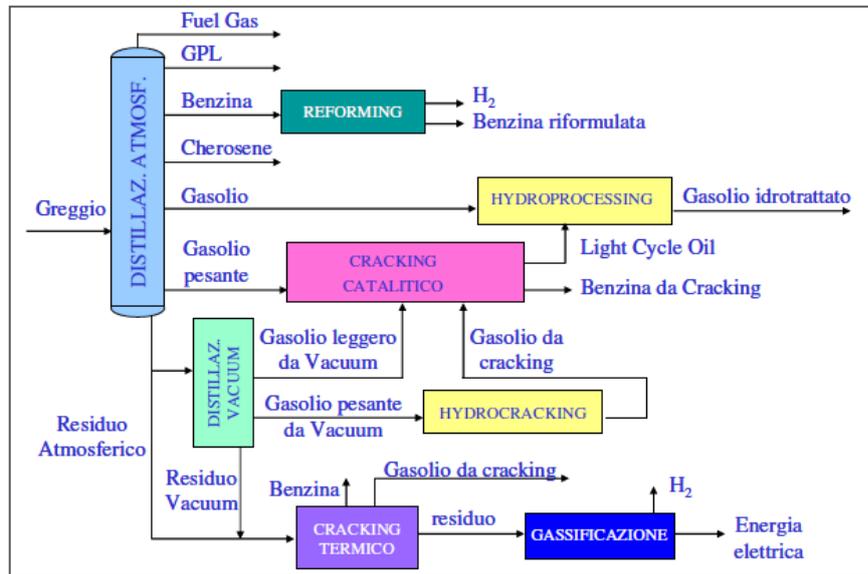
Figura 1. 5 Previsioni consumo globale di combustibili leggeri e medi per i prossimi 25 anni. Fonte: OPEC, World Oil Outlook 2011.

### 1.2.1 Nuovo assetto delle raffinerie

I *crude oil* attualmente processati nelle raffinerie sono sempre più pesanti (elevate densità e viscosità) e più acidi, quindi con un più alto contenuto di zolfo; inoltre le proprietà dei combustibili dipendono essenzialmente dalle proprietà del grezzo iniziale e queste determinano anche le condizioni operative del processo di raffinazione. Tali condizioni saranno tanto più severe quanto più stringenti saranno le specifiche tecniche richieste per l'immissione sul mercato dei combustibili prodotti. Tra le specifiche richieste, il contenuto di zolfo è la specifica tecnica più importante, sia per le condizioni operative richieste per il processo di raffinazione, sia per la qualità del prodotto che si ottiene: il 70-80 % dello zolfo contenuto nel grezzo finisce nel distillato o nel residuo.

In passato l'assetto delle raffinerie era improntato principalmente verso la produzione delle benzine piuttosto che di gasolio, e pertanto erano dotate essenzialmente di impianti per il *cracking* termico (per frazionare le molecole più pesanti contenute nei residui e ottenere gasolio da *cracking* e benzina) e di *cracking*

catalitico (per trasformare il gasolio pesante, proveniente dalla distillazione primaria e sotto vuoto, in benzina e *Light Cycle Oil*).

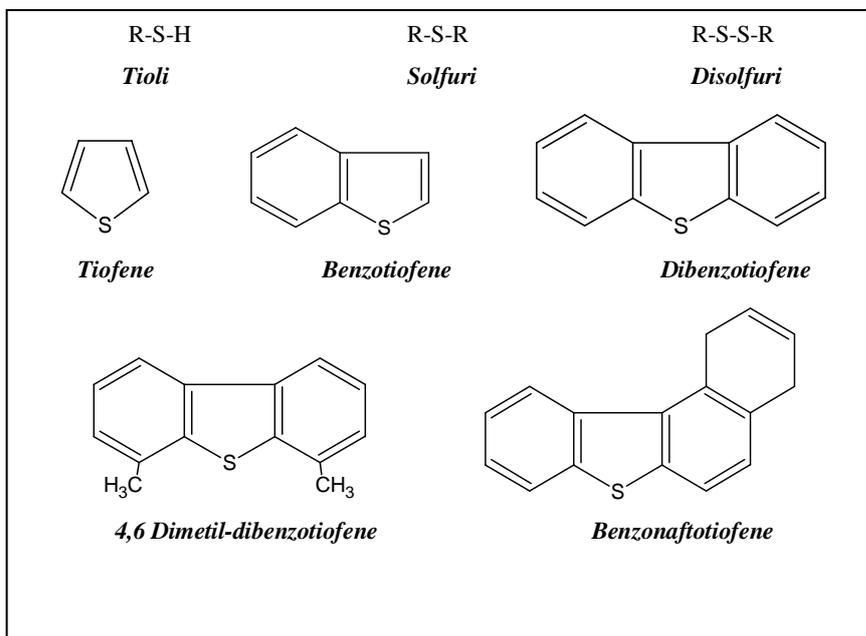


**Figura 1. 6. Schema di un impianto di raffinazione del petrolio.**

Per queste motivazioni le raffinerie hanno migliorato le infrastrutture di cui erano dotate, introducendo unità di *hydrocracking*, le quali permettono la trasformazione dei gasoli pesanti provenienti dalla distillazione sotto vuoto, nel cosiddetto gasolio da *cracking*, incrementando la quantità di gasolio complessivamente prodotta nel processo di raffinazione. Per fronteggiare il problema delle specifiche imposte sui carburanti e per migliorare la qualità dei gasoli provenienti dal *cracking* termico e catalitico, le raffinerie hanno introdotto le unità di *hydroprocessing*. Queste unità sono in grado di migliorare le qualità dei gasoli, favorendo la conversione dei composti aromatici e solforati presenti e modificando di conseguenza le densità, il numero di cetano e la curva di distillazione delle miscele. L'introduzione di queste unità ha permesso di utilizzare anche prodotti con specifiche ben superiori ai limiti prescritti per ottenere gasoli di ottima qualità. In **Figura 1.6** si riporta uno schema di una moderna raffineria.

### 1.3. I composti solforati nei gasoli

I composti organici solforati presenti nei gasoli da trattare nelle unità di *hydrotreating* sono prevalentemente costituiti da tiofene, benzotiofene (BT), dibenzotiofene (DBT) e dai corrispondenti prodotti alchilati e polialchilati (**Figura 1.7**). Composti come tioli (mercaptani), solfuri, disolfuri, tiantreni, benzonaftotiofene sono presenti solo in tracce.



**Figura 1. 7. Principali composti solforati nei gasoli.**

La facilità di rimozione dei composti solforati dalle alimentazioni dipende principalmente dalla loro struttura: la velocità di rimozione dei composti solforati può variare di alcuni ordini di grandezza (**Tabella 1.2**).

Generalmente i composti dello zolfo aciclici, come tioli e disolfuri, sono altamente reattivi e possono essere rimossi in condizioni piuttosto blande. I composti come quelli ciclici saturati e aromatici nei quali lo zolfo è presente in un anello a sei membri sono ugualmente reattivi. Invece, i composti in cui lo zolfo è incorporato in un anello aromatico a cinque membri (tiofene) sono molto meno reattivi e la reattività decresce all'aumentare del grado di condensazione. Per strutture ad anello

altamente condensate (4 o più anelli), l'andamento si inverte e la reattività tende ad aumentare all'aumentare delle dimensioni, come si evince dalla **Tabella 1.2**.

<b>Composto Solforato</b>	<b>Velocità di Reazione (HDS)</b>	<b>Punto di ebollizione (°C)</b>
Tiantrene	Molto veloce	345
Dietilsolfuro	600	92
Tiofene	100	85
Benzotiofene	30	220
Dibenzotiofene	30	260
Alchil-dibenzotiofene	5	316-327
Dialchil-dibenzotiofene	1	366

**Tabella 1. 2. Velocità di reazione e punti di ebollizione dei principali composti organici solforati presenti nei gasoli**

Un'ulteriore complicanza si osserva nella reattività dei gruppi alchilici in prossimità dell'atomo di zolfo nella struttura aromatica. Generalmente la reattività diminuisce all'aumentare dell'affollamento di gruppi alchilici adiacenti all'atomo di zolfo. La reattività dei composti solforati presenti nei gasoli dipende anche dal numero di anelli aromatici presenti nelle molecole. Contrariamente ai composti aromatici senza eteroatomi, la reattività decresce nell'ordine:

tiofeni>benzotiofeni> dibenzotiofeni

La desolforazione del tiofene procede attraverso due reazioni in parallelo, anche se il meccanismo non è ancora ben conosciuto. Alcuni studiosi [5] suggeriscono la formazione del butadiene come principale prodotto secondario intermedio (**Figura 1.8**). Tra i prodotti primari si ha la produzione di 1-butene e di cis/trans-butene, con possibile formazione di butano per successiva idrogenazione.

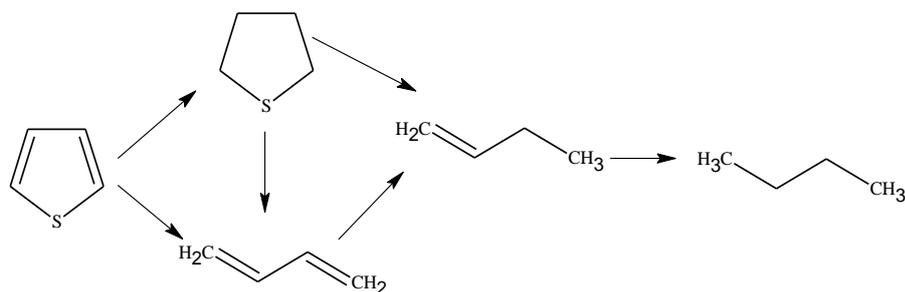


Figura 1. 8. Schema di reazione del tiofene.

I prodotti principali della desolforazione del benzotiofene sono etil-benzene e idrogeno solforato. Il meccanismo proposto da Van Parijs nel 1986 (*Figura 1.9*) prevede una reazione di idrogenazione, che parallelamente alla idrogenolisi, porta alla formazione del diidrobenzotiofene, successivamente convertito in etilbenzene [6]. La reattività del benzotiofene decresce al crescere dei gruppi metilici e varia in modo rilevante in relazione alla posizione del gruppo metilico. In particolare la presenza di gruppi metilici nell'anello del tiofene, soprattutto se nelle posizioni 3,2 e 7, riduce significativamente la reattività delle molecole.

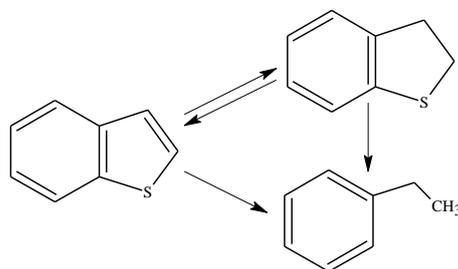
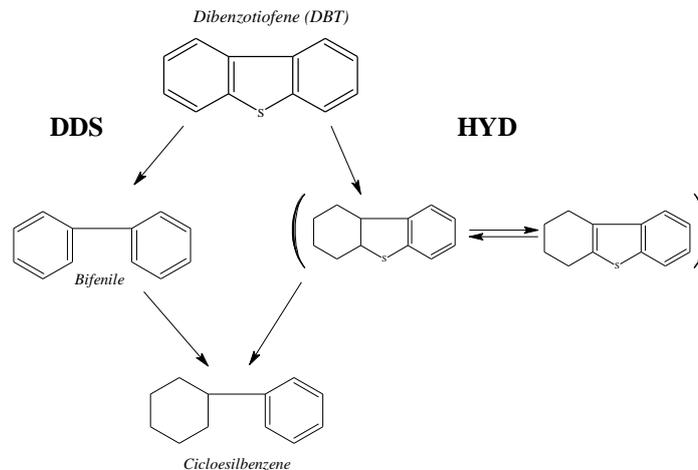


Figura 1. 9. Schema di reazione del benzotiofene.

Mentre per tiofene, solfuri e disolfuri, non si ha alcuna limitazione termodinamica, per benzotiofene (BT) e dibenzotiofene (DBT) possono subentrare delle limitazioni legate all'equilibrio, in relazione alla temperatura alla quale si conduce il processo. Infatti per queste molecole, ed in particolare per il DBT, la reazione di idrodesolforazione può avvenire attraverso due meccanismi: diretto (DDS) e indiretto (HYD), come si osserva nella *Figura 1.10*.



**Figura 1. 10. Cammino di reazione del dbenzotiofene (DBT).**

Nella desolforazione diretta lo zolfo viene rimosso dalla struttura e rimpiazzato dall'idrogeno, senza l'idrogenazione di un qualunque altro legame carbonio-carbonio. La via indiretta segue la via dell'idrogenazione e assume che un anello aromatico adiacente all'anello contenente l'atomo di zolfo venga idrogenato prima della rimozione dello zolfo e della sua sostituzione con l'atomo di idrogeno.

La via di rimozione dello zolfo indiretta può risentire di limitazioni legate all'equilibrio, in virtù del fatto che in esso ha luogo una reazione di idrogenazione reversibile. Questa via di rimozione è preferita quando il composto è stericamente ingombrato, e quindi presenta maggiori difficoltà ad adsorbirsi sul sito attivo del catalizzatore in modo analogo agli altri composti solforati. La desolforazione del dibenzotiofene non sostituito avviene preferenzialmente attraverso la rimozione diretta dello zolfo. Quando invece sono presenti sostituenti alchilici, si osserva un duplice effetto sulla reazione di idrodesolforazione del dibenzotiofene: la presenza dei sostituenti alchilici riduce la reattività della reazione di HDS e cambia il rapporto tra le velocità dei due cammini di reazione. La via indiretta diventa predominante quando i sostituenti sono disposti nelle posizioni 4 e/o 6 della molecola di DBT. È stato osservato che la parziale saturazione cambia la configurazione spaziale della molecola, rendendo lo zolfo stericamente impedito più accessibile per l'adsorbimento sul sito attivo prima della reazione [6].

Il cammino della idrogenazione è inibito dalla presenza di composti organici azotati presenti nell'alimentazione, i quali si adsorbono molto più facilmente sulla superficie del catalizzatore, e dal solfuro di idrogeno prodotto nella reazione stessa. La reazione di deidroazotazione segue un cammino simile e richiede uno stadio di pre-idrogenazione prima della rimozione dell'etero-atomo. Questi composti competono con i dibenzotiofeni alchilati, impediti stericamente, per lo stesso sito attivo del catalizzatore, inibendo così la reazione di idrodesolforazione di quei composti solforati refrattari che subiscono la desolforazione indiretta.

L'isomerizzazione dei gruppi alchilici nelle posizioni 4 e 6 del DBT in altre posizioni lontane dall'atomo di zolfo può ridurre l'ingombro sterico della molecola e migliorare la reattività dei composti solforati attraverso la desolforazione diretta. L'uso di catalizzatori con funzioni acide, come le zeoliti, è risultato utile per la promozione della reazione di idrodesolforazione attraverso la via dell'isomerizzazione. Un bilanciamento tra le funzioni acide e di idrogenazione sono importanti per l'ottenimento di una buona conversione di composti solforati e per la stabilità del catalizzatore.

#### **1.4. Strategie per la rimozione dei composti solforati dal gasolio**

Non esiste un approccio universale per la classificazione dei processi di desolforazione. Generalmente, questi possono essere classificati sulla base del processo chimico-fisico utilizzato per la rimozione del composto solforato (*Figura 1.5*). La tecnologia più comunemente usata è la rimozione mediante reazione catalitica in presenza di idrogeno.

Il secondo tipo di tecnologie include tutti quei processi diversi dalla trasformazione catalitica degli organo-solforati. Queste tecnologie includono la distillazione, l'alchilazione, l'estrazione, l'ossidazione, la precipitazione, l'adsorbimento o combinazioni di questi processi.



Figura 1. 11. Tecnologie di desolforazione classificate sulla natura del processo di rimozione dello zolfo.

In *Tabella 1.3* sono riportate le principali tecnologie di rimozione dei composti solforati e le condizioni operative che li caratterizzano.

Processo	Commento	Condizioni operative	Proprietà dei prodotti
<i>Hydrotreating</i>	Idrogenazione di distillati medi; nuovi catalizzatori hanno portato alla riduzione del volume del reattore e di consumo di idrogeno; medio- alto investimento	Pressione: 32-54 bar Temperatura: 350-400 °C Elevato consumo di H2 Volumi reattori da elevati a moderati	Numero di cetano derivante: 4-7
<i>Adsorbimento</i>	Uso di adsorbenti in reattori a letto fluidizzato	Pressione: 34 bar Temperatura: 370-420 °C Nessun consumo di H2 Volumi contenuti dei reattori	Nessun cambiamento nel numero di cetani
<i>Hydrocracking</i>	Alternativa al processo FCC per la rimozione dello zolfo da porzioni di grezzo pesanti	Pressione: 90-180 bar Temperatura 320-410 °C Elevati consumi di H2	Aumento del numero di cetani
<i>Tecnologie emergenti</i>	Biodesolforazione mediante enzimi; Ossidazione chimica dello zolfo con catalizzatori acidi	Processi ancora in fase di studio (studi in laboratorio e piccoli impianti pilota)	Per raggiungere il livello di zolfo desiderato sono necessari ulteriori processi

Tabella 1. 3. Tecnologie di rimozione dei composti solforati.

### 1.3.1. Rimozione catalitica dei composti solforati (HDS)

Il termine ‘*hydrotreating*’ viene spesso utilizzato come sinonimo di idrodesolforazione (HDS), poiché la rimozione dello zolfo è il principale obiettivo del processo di *hydrotreating*. All’interno dei reattori, grazie all’utilizzo dei

catalizzatori di *hydroprocessing* (Co(Ni)-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), alla presenza di elevate temperature (350-380 °C) ed elevate pressioni parziali di idrogeno (90-120 bar), avvengono i processi di desolforazione, di idrogenazione degli idrocarburi aromatici e di rimozione dei composti azotati e ossigenati. La conversione dei composti aromatici ed eterociclici è direttamente proporzionale alla pressione parziale di idrogeno; si può dedurre pertanto che il processo risulterà più spinto all'aumentare di tale pressione, portando alla produzione di un gasolio di più alta qualità.

Un impianto di *hydroprocessing* è solitamente costituito da due sezioni principali: una sezione di desolforazione, che comprende in genere uno o due reattori catalitici, e una sezione di frazionamento, nella quale il gasolio viene depurato dai gas (H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub>) prodotti durante le reazioni.

Le frazioni petrolifere sottoposte all'*hydroprocessing* possono essere differenti in relazione alle esigenze dell'impianto ed al tipo di greggio processato. Generalmente viene trattato lo *Straight Run Gasoil (SRGO)* proveniente dall'unità di distillazione primaria, in miscela con *Light Cycle Oil (LCO)*, gasolio proveniente dall'unità di *cracking* catalitico a letto fluidizzato (*FCC, Fluid Catalytic Cracking*). In funzione del tipo di greggio processato, possono essere aggiunte alla miscela anche piccole percentuali di gasolio da *visbreaking (VSBGO)*.

La miscela liquida, convogliata all'interno di un accumulatore di carica, viene preliminarmente miscelata con il flusso di gas ricco di idrogeno e quindi inviata a un treno di scambiatori, in modo che si preriscaldi prima dell'ingresso nel forno. Una volta introdotta all'interno del forno, la carica (miscelata e preriscaldata) raggiunge la temperatura di reazione prevista per la miscela trattata (350÷380 °C) e può quindi

essere inviata al reattore (o al primo dei due reattori disposti in serie) per la desolforazione dei composti solforati, per l'idrogenazione degli idrocarburi aromatici e per la denitrificazione delle molecole azotate.

Il letto catalitico, presente all'interno dei reattori, viene solitamente suddiviso in diverse zone di reazione, tra le quali sono interposti dei sistemi di redistribuzione del flusso, in modo da garantire una distribuzione uniforme del liquido all'interno dei letti catalitici. Inoltre, essendo le reazioni di *hydroprocessing* a carattere esotermico,

tra una zona e l'altra è prevista l'introduzione di correnti di gas di *quench* (costituiti da gas di riciclo e di reintegro), al fine di contenere gli aumenti di temperatura all'interno dei reattori e ripristinare l'idrogeno consumato dalle reazioni.

Il prodotto in uscita dai reattori fluisce nuovamente verso il treno di scambiatori di calore, dove subisce un parziale raffreddamento, per essere poi inviato a un accumulatore caldo, dove avviene una separazione del gas dalla miscela liquida.

Il liquido, prelevato dal fondo dell'accumulatore caldo, viene convogliato in una colonna di *stripping*, dove avviene l'eliminazione dell' $H_2S$ , dell' $NH_3$  e degli eventuali prodotti leggeri formati durante le reazioni, mediante una corrente di vapore d'acqua a media pressione. Una parte del prodotto liquido separato nell'accumulatore caldo può anche essere riciclato all'interno dei reattori e utilizzato per il controllo della temperatura nei letti catalitici, in alternativa al gas di *quench*.

I prodotti vaporizzati prodotti nell'accumulatore caldo vengono invece raffreddati, condensati e raccolti all'interno di un accumulatore freddo ad alta pressione. Il gas ricco di idrogeno che si libera nell'accumulatore freddo viene aspirato dal compressore di riciclo e addizionato alla carica, unitamente al gas di reintegro. Il prodotto liquido, prelevato dal fondo dell'accumulatore freddo, viene invece inviato a un successivo accumulatore a media pressione, dove subisce una seconda separazione dalla fase gassosa in esso ancora disciolta.

All'interno dell'accumulatore a media pressione, avviene la separazione di un prodotto liquido (destinato all'accumulatore di testa della colonna di *stripping*) e di una corrente gassosa, inviata successivamente a una colonna di lavaggio a media pressione. Il gas, ricco di  $H_2$ , viene depurato dall' $H_2S$  mediante una soluzione acquosa di metildietanolammina e confluisce quindi a una rete gas a media pressione, dalla quale può essere opportunamente compresso e inviato al compressore di reintegro, unitamente al gas liberato dall'accumulatore freddo.

In **Figura 2.5** è riportato uno schema semplificato del processo (con singolo reattore) che include sia la sezione di reazione che la sezione di frazionamento ad alta pressione.

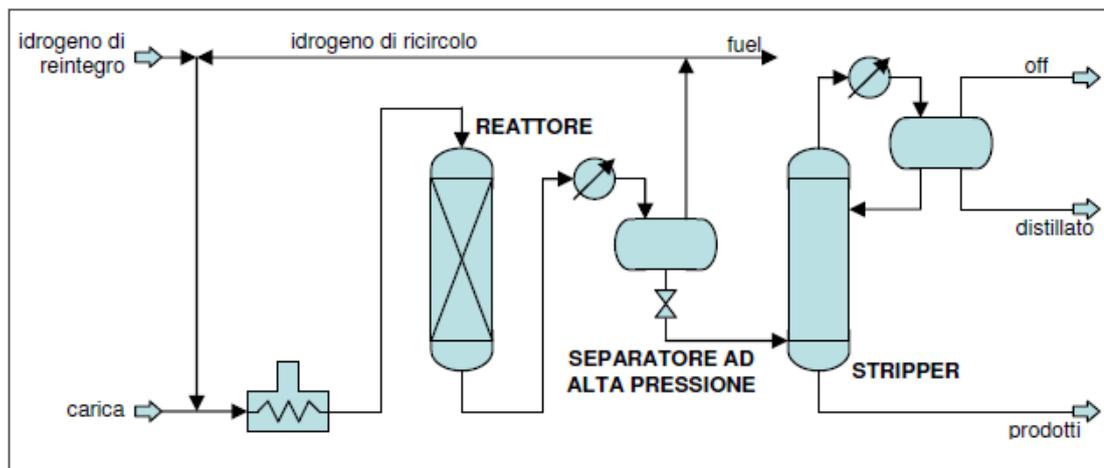


Figura 1. 12: *schema semplificato di un'unità di hydroprocessing con singolo reattore.*

In vista delle attuali e sempre più pressanti esigenze di produrre gasolio di alta qualità, già da diversi anni hanno riscosso ampio successo nelle raffinerie gli impianti di *hydrotreating* a doppio stadio.

Il metodo più diffuso per produrre diesel a basso contenuto di zolfo è un processo a due stadi che utilizza catalizzatori al Ni-Mo su supporto di allumina nel primo stadio e catalizzatori al metallo nobile nel secondo. Mentre metalli come il nichel hanno la capacità di reagire con lo zolfo per formare NiS, pur con una certa riduzione della loro attività, zolfo e azoto rappresentano dei veri e propri veleni per i catalizzatori ai metalli nobili. Il ricorso a processi a due stadi consente quindi di ridurre a pochi ppm il contenuto di zolfo e di azoto nella miscela durante il primo stadio e di utilizzare nel secondo stadio catalizzatori al metallo nobile, senza che questi subiscano avvelenamento.

### 1.3.2. *Adsorbimento in fase liquida dei composti solforati*

Questo tipo di approccio per la rimozione dei composti solforati è molto importante non solo per il raggiungimento di elevati livelli di desolfurazione, ma anche per le applicazioni nelle *fuel cell*. Nell'applicazione in raffinerie, una delle nuove e promettenti tecnologie è la combinazione di unità di desolfurazione per adsorbimento a quelle classiche di rimozione catalitica (HDS), per l'ottenimento di combustibili totalmente privi di zolfo.

La desolfurazione per adsorbimento si basa sull'abilità di un solido adsorbente di adsorbire selettivamente il composto organo-solfurato da una alimentazione di raffineria. Una volta individuato l'adsorbente che risponde alle necessità del processo, la tecnica presenterebbe il vantaggio di avere costi di esercizio abbastanza bassi (non richiede consumo di idrogeno) e un basso impatto sulla composizione del gasolio, pur assicurando una buona rimozione dei composti solforati.

A seconda dell'interazione adsorbente-adsorbato, il processo di adsorbimento può essere diviso in due gruppi: desolfurazione non-reattiva e desolfurazione reattiva per adsorbimento.

La desolfurazione non-reattiva si basa sull'adsorbimento fisico del composto solforato sulla superficie del solido adsorbente. La rigenerazione viene eseguita lavando il materiale con un agente desorbente.

In questa applicazione trovano impiego diverse tecnologie di rimozione dei composti solforati. Song et al. [7,8], hanno testato una serie di adsorbenti basati su complessi dei metalli di transizione supportati su materiali quali zeoliti, ossidi misti e carbone attivo, per la rimozione dei composti solforati dalle benzine, dai gasoli e dai jet fuel, in condizioni ambiente. Sulla base di questi studi, hanno riportato per alcuni adsorbenti, elevate capacità di adsorbimento, e hanno proposto un processo integrato per la rimozione dei composti solforati. Questa tecnologia combina il processo di desolfurazione per adsorbimento al recupero dei composti solforati concentrati per sottoporli a ulteriore trattamento in un reattore per la idrodesolfurazione.

Mochida et al. hanno condotto numerose ricerche sulla rimozione dei composti dello zolfo su fibre di carbonio attivate [9]. Essi proposero anche un processo di adsorbimento in due stadi, riportato in *Figura 1.13*.

Le specie refrattarie dello zolfo e i composti azotati presenti nell'alimentazione vengono rimossi con il primo stadio di adsorbimento su fibre di carbonio attivate. L'alimentazione pretrattata viene poi inviata ad un reattore per la reazione di idrodesolfurazione catalitica in condizioni blande. Successivamente, le specie non reagite dello zolfo e dell'azoto vengono rimosse in un secondo stadio di adsorbimento in un nuovo letto di fibre di carbonio. In questo modo si ottengono gasoli privi di composti azotati e con un contenuto di zolfo minore di 10 ppm.

La rimozione dei composti adsorbiti vengono rimossi per estrazione con solvente, per esempio toluene.

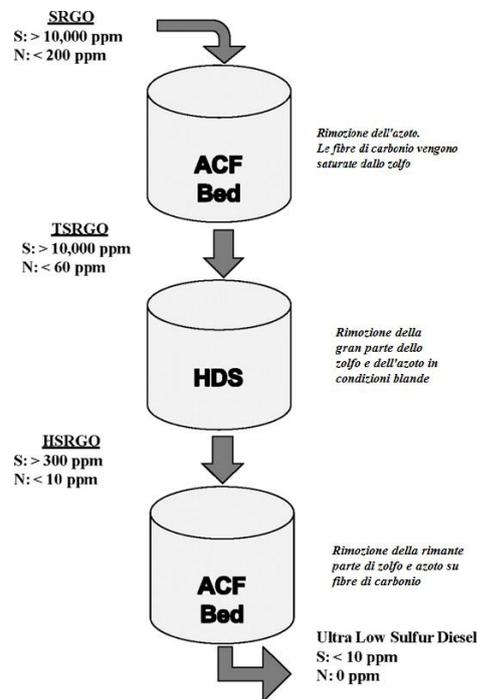


Figura 1. 13. Processo di adsorbimento a due stadi [6].

Nella rimozione reattiva dei composti solforati lo zolfo presente nell'alimentazione vengono convertiti in idrocarburi e H<sub>2</sub>S, il quale viene successivamente adsorbito sugli adsorbenti. Generalmente i materiali utilizzati nell'adsorbimento reattivo sono una combinazione tra i catalizzatori di metalli di transizione e i materiali adsorbenti. Per i gasoli, la reazione avviene in presenza di idrogeno e a temperature e pressioni relativamente elevate (300-400 °C, 34 bar). Sono stati utilizzati diverse combinazioni adsorbente-catalizzatore tra le quali Cu-ZnO, Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-ZnO, Ni/Al-SiO<sub>2</sub>, Ni-SiO<sub>2</sub>, Ni-SBA-15.

Philips Petroleum Company (oggi, Conoco Philips), ha sviluppato una nuova tecnologia denominata Z-Sorb SRT per la rimozione reattiva dei composti solforati dai gasoli. In questo processo l'alimentazione viene messa in contatto con il solido adsorbente (allumina o silice) in un reattore a letto fluidizzato in presenza di idrogeno. Lo zolfo viene trattenuto sul solido adsorbente mentre gli idrocarburi vengono desorbiti. L'adsorbente contenente il composto solforato viene rigenerato

separatamente e riutilizzato. Il contenuto di zolfo viene generalmente ridotto al di sotto dei 5 ppm da un'alimentazione che ne conteneva inizialmente 500 ppm [6].

Il metodo di rimozione via adsorbimento non-reattivo è sicuramente quello preferito tra i due metodi di desolforazione. Ciò è dovuto al basso impiego di capitali necessario per la sua messa in atto e alla suo relativamente basso costo di esercizio. Si ricorda infatti, che il metodo di rimozione per adsorbimento non-reattivo non prevede l'impiego di idrogeno e lavora in condizioni ambiente (temperatura e pressione ambiente). Per queste ragioni in questo settore si stanno effettuando numerose ricerche che riguardano sia materiali tradizionali a basso costo, sia materiali di sintesi con strutture molto ben definite da utilizzare come adsorbenti. Nei capitoli che seguiranno (*Capitolo 3 e Capitolo 4*) verrà trattato più nel dettaglio lo stato dell'arte sui materiali utilizzati nell'adsorbimento non-reattivo del composto solforato più difficile da rimuovere: il 4,6 dimetil-dibenzotiofene.

#### **1.4. Linee di indagine del presente lavoro**

Il presente lavoro di tesi ha seguito parallelamente due linee di indagine. La prima ha visto come oggetto dello studio la sintesi, la caratterizzazione e la valutazione dell'attività catalitica di catalizzatori per la reazione del tiofene in presenza di idrogeno condotta a pressione atmosferica e alla temperatura di 350°C. Per la sintesi di questi catalizzatori sono stati sintetizzati i supporti allumino-silicati con una struttura mesoporosa ordinata (SBA-15, Al-SBA-15), e con una doppia porosità (MAS-5), preparata a partire dai semi della zeolite beta. Successivamente, sui supporti sono stati depositati i precursori metallici per ottenere i catalizzatori Co-Mo e Ni-Mo.

La seconda linea di indagine è stata incentrata sulla rimozione del composto refrattario 4,6 dimetil-dibenzotiofene (4,6 DMDBT) da soluzioni modello di n-eptano su materiali allumino-silicati mesoporosi (MAS-5, Co-H-Al-SBA-15) e da materiali zeolitici (Ye BEA), opportunamente scambiati nella loro forma acida.

Una nuova classe di materiali denominata come *MOF* (*metallo-organic framework*) è stata testata nell'adsorbimento del 4,6 DMDBT.

Tutti questi materiali sono stati caratterizzati nelle loro proprietà tessiturali, strutturali e chimiche con una varietà di tecniche (diffrazione dei raggi X, Analisi ICP-AES, adsorbimento-desorbimento di azoto, microcalorimetria di adsorbimento di ammoniaca) e il loro comportamento nell'adsorbimento è stato valutato alla luce di queste caratteristiche. I dati sperimentali relativi all'equilibrio di adsorbimento su ognuno dei campioni sono stati analizzati utilizzando l'isoterme modello di Langmuir.

## **Bibliografia**

- [1] *F. Avella, D. F. (2008). I combustibili per autotrazione a bassissimo tenore di zolfo; Stazione Sperimentale per i Combustibili . San Donato Milanese*
- [2] *A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana, Catal. Today 153, (2010), 1-68*
- [3] *Direttiva Europea 2003/17/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 3-3-2003*
- [4] *G.C.A. Schuit, B.C. Gates, "Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization", AIChE Journal, Journal review, Vol. 19, No. 3 (1973). 417-438*
- [5] *I.A. Van Parijs L.H. Hosten, G.F. Froment, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25, (1986) 437-443*
- [6] *B. Paweec, R. M. Navarro, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, Catal. Sci. Technol.1, (2011), 23-42*
- [7] *X. Ma, S. Velu, J. H. Kim, C. Song, Applied Catalysis B: Environmental 56 (2005) 137-147*
- [8] *J. H. Kim, X. Ma, A. Zhou, C. Song, Catalysis Today 111 (2006) 74-83*
- [9] *Y. Sano, Ki-H. Choi, Y. Korai, I. Mochida, Appl. Catal. B: Environmental 49 (2004) 219-225*

## **Capitolo 2**

### ***Idrodesolforazione (HDS) del tiofene su catalizzatori Co (Ni)-Mo supportati***

In questo capitolo verrà trattata la reazione di idrodesolforazione (HDS) del tiofene, in continuo con un microreattore, mediante l'utilizzo di catalizzatori Co-Mo e Ni-Mo supportati su supporti silicei (SBA-15), in alcuni casi modificati con l'aggiunta dell'alluminio in struttura (Al-SBA-15). Questi materiali sono stati preparati con la tecnica dell'incipiente bagnatura (denominata IWI), metodica tradizionalmente utilizzata, e con la il metodo *two solvents* (denominata TS).

Prima di affrontare la sintesi, la caratterizzazione e i test catalitici, verranno descritte le strutture e lo stato dell'arte dei comuni catalizzatori utilizzati nella reazione di idrodesolforazione.

#### **2.1 *Catalizzatori per la reazione di idrodesolforazione***

I catalizzatori giocano un ruolo fondamentale nella purificazione di diverse alimentazioni, incluso il gasolio da trattare nelle unità di *hydrotreating* per la produzione di combustibili a più basso impatto ambientale. Il ruolo del catalizzatore è quello di aumentare la velocità del raggiungimento dell'equilibrio, promuovendo le reazioni di idrodesolforazione (HDS), idrodeazotazione (HDN) e idrogenazione (HYD) [1].

I catalizzatori comunemente utilizzati nelle unità di *hydroprocessing* sono costituiti da un supporto inerte di  $\gamma$ -allumina, sulla quale vengono depositati gli ossidi di molibdeno (o di tungsteno) e il metallo promotore (solitamente cobalto e/o nichel), successivamente trasformati in solfuri, la vera fase attiva di questi catalizzatori. L'attività catalitica dipende principalmente dal tipo e dalla quantità del metallo dispersa, dal rapporto tra i diversi metalli presenti, dal grado di dispersione e dall'interazione tra il metallo ed il supporto, oltre che dal metodo di preparazione. Un buon compromesso tra questi fattori può portare ad una maggiore attività del catalizzatore.

Il miglioramento delle proprietà dei catalizzatori per l'*hydrotreating* è possibile solo attraverso la comprensione delle proprietà chiave, quali la natura dei siti attivi e la loro struttura, l'effetto giocato dal supporto e le sue caratteristiche tessiturali, le quali hanno un'influenza significativa sulle performance del catalizzatore.

I catalizzatori convenzionali Co-Mo e Ni-Mo non hanno una sufficiente attività per la desolfurazione le alimentazioni diesel fino ai livelli richiesti, nelle normali condizioni operative. Essi richiedono condizioni operative severe, come elevate temperature, basse velocità spaziali ed elevate pressioni parziali di idrogeno. Tuttavia queste severe condizioni operative di processo portano ad una rapida disattivazione del catalizzatore. Lo sviluppo e l'applicazione di nuovi catalizzatori più attivi e più stabili è l'obiettivo che si sono poste molte compagnie produttrici di catalizzatori di tutto il mondo, e la gran parte della comunità scientifica del settore.

I catalizzatori in uso nelle unità di *hydroprocessing*, sono costituiti per il 50 % da  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (300 m<sup>2</sup>/g). Nonostante i diversi tentativi di sostituirla, la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  è il supporto tuttora più in uso. L'effetto del supporto non è solo quello di fornire una superficie resistente sulla quale depositare gli ossidi metallici, ma anche quello di aumentarne le proprietà catalitiche. L'uso di un supporto con proprietà acide, come la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , può migliorare le prestazioni catalitiche dei catalizzatori nella rimozione dei composti solforati refrattari, promuovendo le reazioni di isomerizzazione e dealchilazione.

Tra le proprietà che deve possedere un supporto, l'area superficiale gioca un ruolo fondamentale, poiché questa determina il grado di dispersione della fase attiva ed la

disponibilità dei siti attivi; per elevate aree superficiali, è possibile inoltre, depositare nel supporto una maggiore quantità di ossidi metallici. Anche il diametro medio dei pori ha un'importanza significativa nel trattamento di alimentazioni particolarmente pesanti, costituite da molecole molto grandi, incapaci di penetrare all'interno dei pori al di sotto di una certa dimensione. Se ne deduce quindi, che la scelta del supporto è funzione dell'applicazione che si vuole attuare.

La fase attiva dei catalizzatori di *hydroprocessing* è costituita da ossidi di cobalto e/o nichel e molibdeno nelle quantità riportate nella **Tabella 2.2**.

<i>Componente</i>	<i>Contenuto</i>
	<i>(wt%)</i>
<i>MoO<sub>3</sub></i>	12-24
<i>CoO (o NiO)</i>	3-6

**Tabella 2. 1. Percentuali in peso degli ossidi metallici depositati sul supporto.**

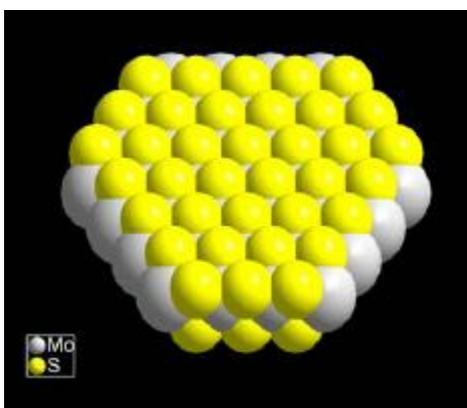
L'effetto dei promotori è quello di aumentare l'attività catalitica promuovendo la reazione, potenziando la reattività di quei composti difficili da rimuovere e quindi migliorando la conversione.

Sono state fornite diverse teorie sull'effetto dei promotori nei catalizzatori di *hydroprocessing*. Harris e Chianelli [2] propongono un modello secondo il quale l'effetto del cobalto (o del nichel) sui solfuri di molibdeno (MoS<sub>2</sub>) è legato alla donazione elettronica del Co al Mo diminuendo la forza del legame Mo-S. Questo trasferimento elettronico aumenta la densità elettronica nell'orbitale molecolare HOMO del Mo, diminuendo invece quella dell'orbitale di antilegame del Co (LOMO), consolidando il legame Co-S. Gli atomi di zolfo condivisi tra il Co e il Mo presenteranno una forza di legame metallo-S intermedia. Quest'effetto di indebolimento del legame Co (Ni) sul legame metallo-S, confermato sia da studi di calcolo teorico che da indagini sperimentali [3,4], sembra essere ottimale per la reazione di idrodesolforazione.

### **2.1.1. Struttura dei catalizzatori**

La natura delle fasi attive dei catalizzatori con e senza promotori, sono state largamente studiate e riportate in molte riviste [3,4].

Uno dei primi modelli proposti [5] per i catalizzatori di *hydroprocessing* in assenza di promotori, prevede la cristallizzazione del solfuro di molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) in strati (**Figura 2.1**). Ogni strato consiste di piani S-Mo-S, nei quali ogni atomo di molibdeno è circondato da 6 atomi di zolfo, con una coordinazione prismatica trigonale. In questa configurazione, i siti coordinativamente insaturi o gli ioni di Mo esposti agli angoli che presentano le vacanze di zolfo, sono le fasi attive nelle reazioni di idrogenolisi e di idrogenazione.



**Figura 2. 1. Disposizione nello spazio degli atomi di Mo e S.**

Per i catalizzatori Co(Ni)-Mo sono stati proposti nel corso degli anni differenti modelli strutturali, come il modello monostrato, quello di intercalazione, il modello Co(Ni)-Mo-S, tutti atti a spiegare sia il ruolo del promotore che la disposizione degli atomi nel catalizzatore.

La configurazione più diffusa è Co-Mo-S, proposta da Topsøe [6] prevede una struttura simile a quella di  $\text{MoS}_2$ , con una configurazione in cui gli atomi di cobalto sono dislocati nei bordi del piano degli ioni molibdeno, sulla stessa superficie del  $\text{MoS}_2$ , che funge da supporto primario.

Il cobalto, ed in modo equivalente anche il nichel, è presente in diverse configurazioni (**Figura 2.2**):

- come atomo direttamente legato alla struttura dell'allumina;
- come solfuro ( $\text{Co}_9\text{S}_8$ );
- in connessione con la struttura del solfuro di molibdeno (come Co-Mo-S).

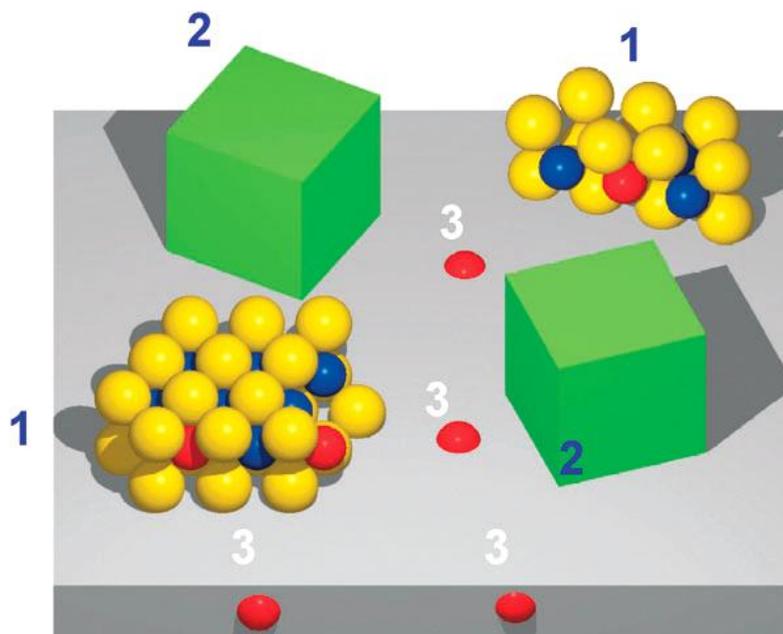


Figura 2. 2. Possibili fasi in cui è presente il cobalto nei catalizzatori di hydroprocessing. Nella fase 1 sono rappresentate nanoparticelle di CoMoS, nella fase indicata con 2, il solfuro di cobalto ( $\text{Co}_9\text{S}_8$ ) termodinamicamente stabile, nella fase 3, il cobalto è disperso nel supporto. Solo Co-Mo-S rappresentano le particelle cataliticamente attive.

Mentre gli atomi di cobalto sulla superficie del supporto di allumina, sono presenti in genere in quantità piuttosto modeste, l'elevata abbondanza della fase Co-Mo-S, è direttamente correlata all'attività nella reazione di HDS.

Al variare del rapporto atomico Co/Mo, così come al variare delle condizioni di preparazione dei catalizzatori, varia la distribuzione delle tre fasi del cobalto. Per rapporti  $\text{Co/Mo} \leq 1$ , la fase Co-Mo-S è quella prevalente, mentre per valori di molto superiori all'unità, la quantità di strutture Co-Mo-S, decresce in favore della formazione di  $\text{Co}_9\text{S}_8$ .

Ulteriori studi sulle correlazioni struttura-proprietà, hanno messo in evidenza la presenza di due tipi di strutture Co-Mo-S, le quali mostrano attività catalitica differente. Queste vengono denominate fase *tipo I* e *tipo II*. La fase di *tipo I* Co-Mo-S mostra una più bassa attività legata essenzialmente ad una incompleta sulfidazione. Questo tipo di fase mostra ancora qualche legame Mo-O-Al, tipico di forti interazioni del metallo (molibdeno) con i gruppi OH del supporto di allumina, portando alla formazione di un monostrato di ponti ossigeno, difficili da sulfidare completamente.

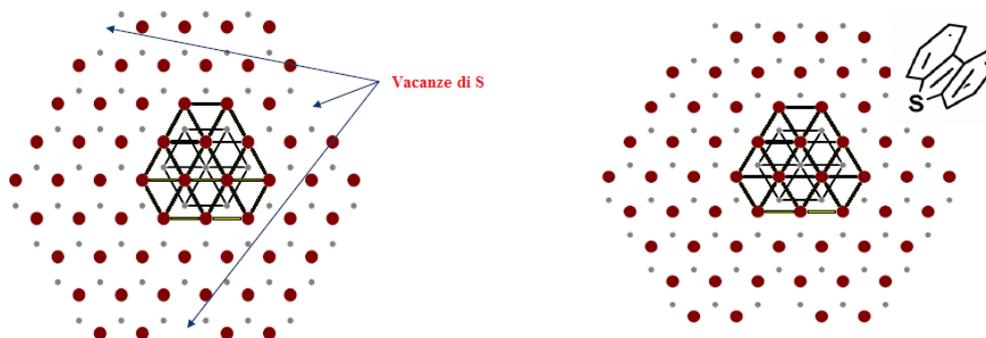


Figura 2. 3. Vacanze dello S nei catalizzatori Co-Mo supportati (sinistra), e modalità di adsorbimento dei composti solforati sulla vacanza.

Nella fase di *tipo II* Co-Mo-S, le interazioni con il supporto sono più deboli, e quindi più facilmente sulfidabili. Le underlying di MoS<sub>2</sub>, è meno dispersa ed è costituita da piani multipli, non legati al supporto. Recenti studi hanno dimostrato che il grado di impaccamento negli strati MoS<sub>2</sub> e le strutture Co-Mo-S, possono essere controllate modificando le proprietà del supporto e i parametri della preparazione. Questo porterebbe ad una migliore dispersione dei MoS<sub>2</sub> agli angoli, i quali possono ospitare più atomi di Co per formare piani singoli altamente attivi del *tipo II*.

Recentemente è stata proposta da Okamoto et al. [7] una nuova fase, detta *tipo III* Co-Mo-S. Questa fase mostra una maggiore attività intrinseca nei confronti della reazione di desolforazione, rispetto a quelli di *tipo II*. La fase di *tipo III* si forma quando un catalizzatore Co-Mo supportato su silice, viene sulfidato in una corrente al 10% H<sub>2</sub>/He. Sembra che questa struttura sia costituita da *cluster* di solfuri di cobalto dinucleari, con dimeri di zolfo tra due atomi di cobalto e particelle di MoS<sub>2</sub> situate agli angoli.

È stato stabilito che i catalizzatori Co-Mo e Ni-Mo, con la fase Co-Mo-S del tipo II, risultano particolarmente attivi nella reazione di HDS. Per questa ragioni sono stati condotti numerosi studi negli ultimi decenni per migliorare l'attività dell'allumina utilizzata come supporto, cercando di massimizzare la concentrazione dei siti del tipo II. Per raggiungere questo obiettivo, sono state studiate diverse opportunità, tra le quali lo sviluppo di nuovi materiali come supporto dei catalizzatori e il miglioramento delle tecniche di impregnazione dei metalli. Come già accennato, la rimozione dei composti solforati altamente ingombrati stericamente, richiede

l'aumento delle proprietà idrogenanti del catalizzatore, per l'idrogenazione dell'anello aromatico contenuto nel composto solforato.

### *2.1.2. Catalizzatori per la reazione di idrodesolforazione: stato dell'arte*

Il primo passo per il miglioramento dell'attività catalitica è lo sviluppo di modifiche da attuare sui supporti, la formulazione di nuovi materiali da utilizzare come supporti, il miglioramento dell'impregnazione e della tecnica di preparazione.

Come già accennato nella sezione precedente, l'allumina è tuttora il supporto più utilizzato nei catalizzatori commerciali nelle unità di *hydrotreatment*. Miglioramenti nella sua preparazione sono stati condotti mediante l'aggiunta di additivi come fluorina e fosfati.

Oltre all'allumina additivata, sono state proposte allumine modificate con zeoliti [8,9], supporti a base di ossidi quali TiO<sub>2</sub> [10], MgO [11], o miscele di ossidi come SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12], TiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13].

Recentemente, ha ricevuto una considerevole attenzione l'utilizzo di materiali allumino-silicati nano-porosi (MCM-41, Al-MCM-41, SBA-15). L'elevata area superficiale di questi materiali, rispetto all'allumina, permette di raggiungere elevati carichi dei metalli CoMo e NiMo senza limitare l'accesso dei reagenti. Per questi materiali ci si aspetta quindi, una elevata attività catalitica dovuta alle sue proprietà tessiturali e ad una elevata dispersione della fase MoS<sub>2</sub> [14] (*Tabella 2.1*).

Da tale letteratura appare evidente la grande varietà di studi eseguiti sulla sintesi, sulla caratterizzazione e sull'attività dei catalizzatori nelle reazioni di HDS. Tuttavia, sono stati condotti solo pochi studi sull'effetto del metodo di preparazione sulla attività catalitica, sebbene non siano ancora del tutto chiare le ragioni di questo miglioramento. Venezia et al. [15], ha studiato l'influenza del metodo di preparazione dei catalizzatori Co-Mo/SiO<sub>2</sub> sulla reazione di idrodesolforazione del tiofene. I catalizzatori sono stati preparati integralmente con la tecnica sol-gel o con quella per incipiente bagnatura, e sono stati confrontati con i catalizzatori supportati su silici commerciali. I risultati mostrano una migliore attività per quei catalizzatori ottenuti con la tecnica sol-gel, depositando i metalli con la metodica per incipiente bagnatura.

Per quanto riguarda i silico-alluminati amorfi (ASA), l'acidità è inferiore rispetto alle zeoliti, ma sufficientemente forte da modificare le proprietà elettroniche della fase attiva. Michaud et al. [16] un aumento di 2.5 volte dell'attività nella reazione di HDS del 4,6 DMDBT quando la silice amorfa viene miscelata con un catalizzatore Ni-Mo supportato su allumina, e conclude attribuendo questo aumento di attività alla isomerizzazione del 4,6 DMDBT a 3,6 DMDBT sui siti acidi di Bronsted dell'ASA. L'uso di zeoliti e di silici amorfe come supporti per la fase attiva dei catalizzatori di *hydroprocessing* è stato oggetto di alcuni studi. Le zeoliti sono solidi con proprietà acide molte elevate, le quali possono migliorare l'attività catalitica di questi catalizzatori, soprattutto per cariche ricche di composti refrattari ingombrati stericamente. L'acidità di Bronsted posseduta da questi supporti, può promuovere le reazioni di isomerizzazione e dealchilazione, riducendo l'ingombro dei dibenzotiofeni alchilati. La difficoltà maggiore nell'utilizzare le zeoliti come supporti si incontra nell'impregnazione e nella dispersione della fase attiva sulla superficie del supporto [17]. Le dimensioni dei pori della zeolite sono abbastanza piccole per ospitare la fase attiva e senza limitare l'accesso anche le molecole dei composti solforati.

<i>Rif.</i>	<i>Catalizzatore</i>	<i>Stream</i>	<i>note</i>
[18]	Ni-Mo(W)/MCM-41	Modello (tiofene)	IWI <sup>s</sup>
[19]	Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	diesel	IWI
[20]	Ni-Mo/SiO <sub>2</sub> Co-Mo/SBA-15	Modello (tiofene)	IWI
[21], [22]	(funzionalizzata con mercapto-propil) Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Modello	IWI
[23]	Ni-Mo/SBA-15	Modello	IWI
[24]	Ni-Mo/Al-SBA-15	Modello	IWI
[25]	Co-Mo/S	Modello (tiofene)	IWI
[26]	S: ASA, SiO <sub>2</sub> , MCM-41, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Co-Mo/Al-Silicati	Modello (tiofene)	IWI
[27], [28]	Co-Mo/SiO <sub>2</sub>		IWI, IWI con NTA*
[29]	Ni-Mo/SBA-16	modello	IWI
[30]	Ni-Mo/MCM-41	Modello	IWI

<sup>s</sup> IWI: Incipient Wetness Impregnation

\*NTA: Acido nitrilo-triacetico

**Tabella 2. 2. Bibliografia sui catalizzatori di *hydroprocessing*, per supporti silicei e allumino-silicati.**

Gli ossidi promotori nei catalizzatori di *hydrotreating* vengono generalmente depositati sul supporto per impregnazione degli ioni Mo e Co o Ni da soluzioni acquose. Il passaggio dell'impregnazione gioca un ruolo fondamentale nell'influenzare la struttura della fase attiva e della sua dispersione. In letteratura sono riportati diversi metodi riguardanti la preparazione dei catalizzatori Ni-Mo, Co-Mo supportati. Tra questi metodi, i più utilizzati sono i metodi per incipiente bagnatura (*incipient wetness impregnation*) e quello per equilibrio di adsorbimento. Il primo prevede il contatto tra il supporto e una soluzione contenente il sale del precursore (per esempio, ammonio eptamolibdato) in un predeterminato volume di acqua sufficiente per il riempimento dei pori. Il metodo dell'equilibrio di adsorbimento consiste nell'adsorbimento di Mo da una soluzione di ammonio eptamolibdato, fino al raggiungimento dell'equilibrio, seguita da filtrazione del liquido in eccesso.

Sono stati riportati recentemente, studi che prevedono l'utilizzo di procedure di deposizione per incipiente bagnatura modificati con aggiunta di chelanti. L'obiettivo è quello di massimizzare l'attività catalitica, grazie all'ottenimento della fase attiva Co-Mo-S del *tipo II*. L'aggiunta di chelanti quali acido citrico [31], urea [32], acido nitriloacetico (NTA) [27, 28], acido etilendiammino tetracetico (EDTA) [33], durante la fase di preparazione dei catalizzatori Ni-Mo e Co-Mo aumenta in modo considerevole l'attività catalitica. Questi agenti complessanti sono risultati essere molto efficaci nella formazione della fase Co-Mo-S del *tipo II*.

Un importante effetto degli agenti chelanti è quello di ritardare la sulfidazione del Co o del Ni. Diversi studi hanno mostrato che, i catalizzatori preparati con gli agenti chelanti ritardano la sulfidazione: il Co inizia la sulfidazione alla temperatura di 50°C e termina a 150°C, mentre il Mo è completamente sulfidato alla temperatura di 175°C. Quindi la sulfidazione dei promotori è terminata prima di quella del Mo. Per quei catalizzatori preparati in presenza di agenti chelanti, la sulfidazione dei promotori viene ritardata e il Co termina la sulfidazione a 225°C. Conseguentemente,

gli atomi sulfidati di Co possono formare con i cristalliti MoS<sub>2</sub> le fasi attive Co-Mo-S del tipo II.

## **2.2. Preparazione dei sistemi catalitici**

Data la notevole influenza della velocità di diffusione dei reagenti e dei prodotti all'interno del sistema poroso sull'efficienza complessiva del sistema catalitico, e data la necessità di dover far fronte a materie prime sempre più pesanti, si è pensato di andare studiare l'attività catalitica nella reazione di idrodesolforazione del tiofene su supporti che siano caratterizzati da una struttura porosa ordinata e con dimensioni dei pori maggiori rispetto ai supporti tradizionali che permettano un'attività catalitica superiore. Per questa ragione sono stati studiate le attività catalitiche di catalizzatori, preparati con il metodo della incipiente bagnatura, supportati su materiali silicei puri e modificati, quali SBA-15, Al-SBA15, su materiali allumino-silicati che presentano una micro-mesoporosità (MAS-5), e infine su materiali zeolitici (zeolite beta, BEA). Per alcuni di questi materiali è stato aggiunto un elemento di novità nel metodo di deposizione dei metalli e ne sono state testate le proprietà catalitiche.

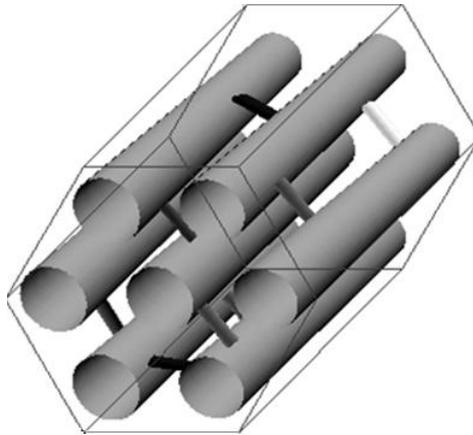
Di seguito sono descritte brevemente le caratteristiche dei supporti preparati e le modalità di sintesi (*Paragrafo 2.2.1*); successivamente verranno spiegate le procedure di deposizione degli ossidi metallici (*Paragrafo 2.2.2*).

### **2.2.1. Supporti**

#### **2.2.1.1. SBA-15 e Al-SBA-15**

L'SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous*), è stata sintetizzata per la prima volta da Stucky [34], ed è considerato un materiale molto promettente per diverse applicazioni: come catalizzatore, come supporto per catalizzatori, come assorbente per metalli pesanti o proteine, e come materiale in ottica avanzata.

L'SBA-15 presenta una mesostruttura esagonale (gruppo spaziale *p6mm*), con dimensione dei pori uniforme che si estende in due dimensioni. L'agente strutturante è un copolimero a blocchi, poli-(etilen-ossido) poli-(propilen-ossido) poli-(etilen-ossido) (Pluronic P-123) e la fonte di Si è il tetraetil orto-silicato.



**Figura 2. 4. Mesostruttura dell'SBA-15**

In seguito a calcinazione, l'SBA-15 risultante presenta dimensioni medie dei pori di 8.9 nm, un volume medio dei pori di 1.17 cm<sup>3</sup>/g e area superficiale di 850 m<sup>2</sup>/g.

Per la sintesi dell'SBA-15 è stata utilizzata la procedura riportata in [34]. La metodica di sintesi è riportata schematicamente di seguito.

In un becker di vetro si pesano:

- 4 g di Pluronic P-123,
  - 120 g di HCl 2 M,
  - 30 g di H<sub>2</sub>O distillata.
- La miscela risultante viene posta in agitazione per 16 ore alla temperatura di 35°C.
  - Si aggiungono 8.5 g di TEOS (tetra-etil-orto-silicato) in circa due ore e si lascia in agitazione per altre 24 ore a 35 °C.
  - La miscela viene trattata a 100 °C per 24 ore in autoclave, in cui avviene la cristallizzazione.
  - Si filtra sotto vuoto lavando il solido con un volume di H<sub>2</sub>O distillata pari a 10 volte il volume dell'autoclave, quindi si essicca in stufa per qualche ora a 40 °C.
  - Infine si calcina a 550 °C per 5 ore.

L'SBA-15 può essere modificata introducendo in struttura l'Al e conferendo al materiale un carattere acido. Il materiale che ne deriva, denominato Al-SBA-15,

possiede le stesse caratteristiche dell'SBA-15. Di seguito si riportano i dettagli della preparazione.

La sintesi dell'Al-SBA-15 viene condotta con la metodica cosiddetta pH-adjusting, come riportato in letteratura [35]. Di seguito si riportano brevemente i passaggi chiave.

In un becker di vetro si pesano:

- 4 g di Pluronic P-123,
- 6.71 g di NaCl,
- 126 mL di HCl 1 M.
- La miscela risultante viene posta in agitazione per 16 ore alla temperatura di 40 °C.
- Si aggiungono 8.5 g di TEOS (tetra-etil-orto-silicato) in circa un'ora e si lascia la miscela in agitazione per altre 6 ore a 40°C.
- Si aggiungono 0.12 g di NaAlO<sub>2</sub> e si lascia ancora sotto agitazione per altre 24 ore, sempre a 40°C.
- La miscela si trasferisce in autoclave per 48 ore a 100°C.
- Si modifica il pH aggiungendo goccia a goccia NH<sub>3</sub> 28 % sino a raggiungere pH= 5
- Si trasferisce di nuovo la miscela in autoclave per 48 ore a 160°C
- Si filtra sotto vuoto lavando il solido con un volume di H<sub>2</sub>O distillata pari a 10 volte il volume dell'autoclave, quindi si essicca in stufa per qualche ora a 100 °C.
- Infine si calcina a 550 °C per 5 ore.

La forma protonica si ottiene trattando per tre volte il campione con 25 mL di NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 2M per grammo di solido a 80 °C per 1 h. Dopo lo scambio il campione viene calcinato in muffola a 500 °C (3 °C/min) per 4 h.

#### 2.2.1.2. MAS-5

La MAS-5 (*Mesoporous Alumino-Silicate*) è un alluminio silicato mesoporoso con un ordine strutturale esagonale, con un'acidità elevata, e con un'eccellente stabilità idrotermale ad elevate temperature. Questo materiale contiene sia micropori che mesopori, le cui pareti sono costituite da unità primarie e secondarie, simili a quelle dei micropori della zeolite beta. Viene preparato per auto-assemblaggio di nanocluster di alluminio-silicati con una micella templante (Tetraetil-ammonio-idrossido, TEOH), con l'ausilio di un co-templante (Cetil-trimetil-ammonio

bromuro, CTAB). Per la MAS-5 è stato proposto [36] un meccanismo di formazione secondo il quale il templante assembla inizialmente allumino-silicati per formare precursori nei quali le unità primarie e secondarie (*Primary and Secondary building units, PBSU*), sono simili a quelle delle zeoliti beta. Questo precursore viene ulteriormente auto-assemblato con le micelle del co-templante per dar luogo alla formazione della mesostruttura esagonale.

La sintesi della MAS-5 (mesoporous alumino-silicate 5) è ottenuta a partire da SiO<sub>2</sub> (Aerosil 200) e NaAlO<sub>2</sub> in presenza di co-templanti: tetraetil ammonio idrossido (TEAOH, Aldrich 40 wt %) e cetiltrimetilammonio bromuro (CTAB, Aldrich), con il seguente rapporto molare tra i reagenti: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/TEAOH/CTAB/H<sub>2</sub>O di 1/42/43/1/350. Di seguito sono riportati i dettagli sperimentali.

In un becker di plastica da 250 mL si pesano:

- 0.16 g di NaAlO<sub>2</sub>
- 0.085 g NaOH
- 6.745 mL di TEOAH al 40 wt%
- La miscela risultante si lascia sotto agitazione in condizioni ambiente.
- Quando i reagenti si sono disciolti, si aggiungono 2.5 g di SiO<sub>2</sub> e si lascia sotto agitazione per qualche ora (1-2 h). Trascorso questo tempo, la miscela si trasferisce in autoclave per 4 h a 120 °C.
- Si prepara una soluzione costituita da
  - 0.36 g di CTAB
  - 6.25 mL di H<sub>2</sub>O

e si aggiungono a 2.45 g di precursore di allumino-silicato.

- Si trasferisce nuovamente il tutto in autoclave per 48 h alla temperatura di 120°C.
- Al termine della cristallizzazione, il prodotto solido si recupera per filtrazione, si lava con H<sub>2</sub>O ed essiccato a 80°C. Per eliminare il templante e il co-templante il solido si calcina a 550 °C per 6 h (1 °C/min).

La forma protonica si ottiene trattando per tre volte il campione con 25 mL di NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 2M per grammo di solido a 80 °C per 1 h. Dopo lo scambio il campione si calcina in muffola a 500 °C (3 °C/min) per 4 h.

### *2.2.2. Impregnazione dei supporti*

#### *2.2.2.1. Deposizione degli ossidi metallici per incipiente bagnatura (IWI)*

Per una serie di catalizzatori la deposizione degli ossidi metallici è stata eseguita con il metodo dell'incipiente bagnatura. Questa tecnica prevede l'utilizzo di una soluzione acquosa di precursore metallico sufficiente al riempimento dei pori, calcolata sulla base del volume poroso ottenuto dall'analisi di adsorbimento-desorbimento di N<sub>2</sub>.

I catalizzatori sono quindi stati ottenuti dissolvendo il precursore del Mo (eptamolbato d'ammonio) e del nitrato del promotore (Co o Ni) in acqua distillata in modo da avere una quantità di MoO<sub>3</sub> del 12 wt% e di ossido del promotore (CoO o NiO) pari al 3 wt%, come riportato in [22].

L'impregnazione del supporto è stata eseguita aggiungendo al solido, goccia a goccia, la soluzione dei precursori metallici.

Dopo impregnazione i catalizzatori sono stati prima essiccati a 120 °C per 12 ore e successivamente calcinati alla temperatura di 450°C (1°C/min) per 4 ore.

#### *2.2.2.2. Deposizione degli ossidi metallici con la tecnica two solvent (TS)*

Questo metodo deriva dalla tecnica di impregnazione per incipiente bagnatura e prevede l'utilizzo di un volume di soluzione acquosa pari al volume dei pori della silice (determinato per adsorbimento di N<sub>2</sub>). Nel caso del metodo *two solvents*, invece di utilizzare il supporto asciutto, questo viene disperso in un solvente organico poco miscibile in acqua, come l'esano. I supporti come quelli utilizzati per la preparazione dei catalizzatori riportati, sono idrofilici e pertanto, la dispersione in un solvente apolare non bagna la loro superficie e l'interno dei pori. Al contrario l'utilizzo della soluzione acquosa dei precursori metallici dovrebbe portare alla deposizione all'interno dei pori in modo ottimale. Per la deposizione con il metodo *two solvents* è stato utilizzato il metodo riportato in [37], il quale prevede l'utilizzo la dispersione del supporto in 30 mL di esano per 1 g di supporto; la sospensione viene lasciata in agitazione per 15 min. Trascorso questo lasso di tempo, alla soluzione di supporto dispersa nel solvente organico si aggiunge, goccia a goccia e sotto costante

agitazione, la soluzione acquosa dei precursori metallici. Si lascia sotto agitazione per ulteriori 15 min e solo dopo aver decantato il liquido surnatante, si secca il solido in stufa per una notte alla temperatura di 100°C. Il solido così ottenuto viene calcinato alla temperatura di 450 °C (1°/min) per 4 ore.

### **2.3. Catalizzatori Co(Ni)-Mo preparati con il metodo IWI (Incipient Wetness Impregnation)**

#### **2.3.1. Caratterizzazione**

I catalizzatori sintetizzati con il metodo IWI sono stati caratterizzati nella loro fase ossidica mediante ICP-AES per la determinazione del contenuto metallico, adsorbimento-desorbimento di N<sub>2</sub> per la valutazione dell'area superficiale e del volume poroso, e diffrazione dei raggi X per caratterizzare la fase presente. Per la preparazione del campione per l'analisi, si rimanda all'Appendice A.

I catalizzatori saranno denominati (*Tabella 2.3*) riportando in pedice le percentuali in peso degli ossidi metallici seguiti dal tipo di supporto utilizzato: M<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/S (M ed N ossido dei metalli ed S supporto).

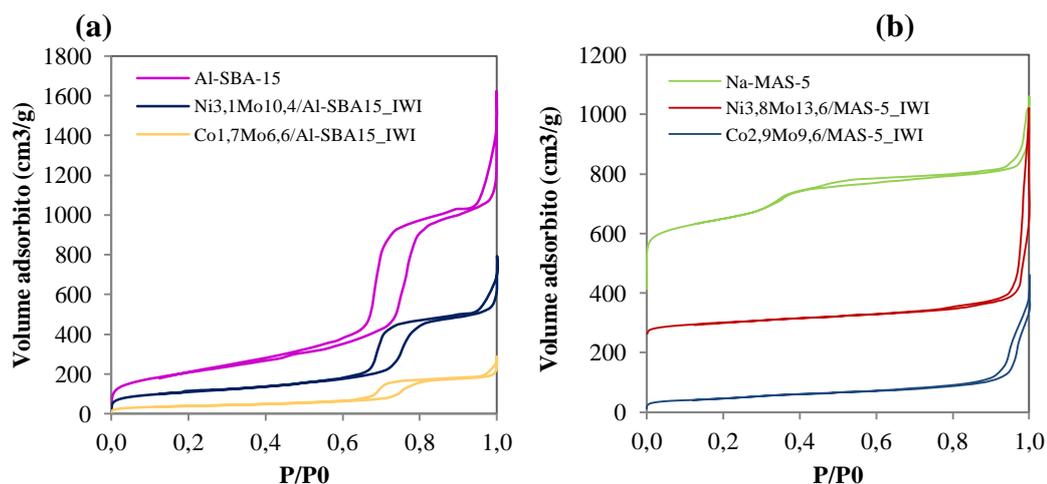
Supporto	Catalizzatori	wt% MoO <sub>3</sub>	wt%	Denominazione
			CoO o NiO	
<b>SBA-15</b>	Ni-Mo/SBA-15	8,9	3,2	Ni <sub>3,2</sub> Mo <sub>9,9</sub> /SBA-15_IWI
	Co-Mo/SBA-15	9,2	2,8	Co <sub>2,8</sub> Mo <sub>9,2</sub> /SBA-15_IWI
<b>Al-SBA-15</b>	Ni-Mo/Al-SBA-15	10,4	3,1	Ni <sub>3,1</sub> Mo <sub>10,4</sub> /Al-SBA15_IWI
	Co-Mo/Al-SBA-15	6,6	1,7	Co <sub>1,7</sub> Mo <sub>6,6</sub> /Al-SBA15_IWI
<b>MAS-5</b>	Ni-Mo/MAS 5	13,6	3,8	Ni <sub>3,8</sub> Mo <sub>13,6</sub> /MAS-5_IWI
	Co-Mo/MAS 5	9,6	2,9	Co <sub>2,9</sub> Mo <sub>9,6</sub> /MAS-5_IWI

**Tabella 2. 3. Denominazione dei catalizzatori preparati con il metodo IWI.**

I supporti e i catalizzatori sono stati caratterizzati mediante adsorbimento-desorbimento di N<sub>2</sub>, per valutare le proprietà tessiturali in seguito all'impregnazione con gli ossidi metallici.

Per i campioni supportati su SBA-15 e Al-SBA-15 mostrano isoterme del tipo IV (classificazione IUPAC), come ci si attende per i materiali mesoporosi, con un ciclo di isteresi di tipo H1, tipico di impaccamenti regolari nella struttura e nelle

dimensioni. Come si può osservare nella **Figura 2.5 (a)**, nella quale sono riportate le isoterme di adsorbimento-desorbimento di N<sub>2</sub> per i catalizzatori Ni-Mo e Co-Mo supportati su Al-SBA-15, l'introduzione degli ossidi metallici causa una diminuzione dell'area superficiale e del volume poroso. Per i catalizzatori supportati su SBA-15 (non mostrati), si rileva una più drastica diminuzione delle proprietà tessiturali.



**Figura 2. 5.** Adsorbimento-desorbimento di N<sub>2</sub> per Al-SBA-15 e rispettivi catalizzatori (Ni-Mo e Co-Mo (a) e per il supporto MAS-5 e per i relativi catalizzatori (b).

Per quanto riguarda il supporto MAS-5, si osserva (**Figura 2.5 (b)**) in corrispondenza del valore di  $p/p_0$  pari a 0.3, un gradino, indice di un doppio sistema poroso. Si osserva inoltre la presenza di un'isteresi del tipo I, ascrivibile all'adsorbimento in un sistema mesoporoso ordinato nella struttura e nelle dimensioni.. Nel caso dei catalizzatori Ni-Mo e Co-Mo, oltre ad una netta diminuzione dell'area superficiale e del volume poroso, si osserva la scomparsa del gradino e della microporosità. Permane l'isteresi ad elevati valori di  $P/P_0$ , attribuibile alla porosità originata dai vuoti interparticellari.

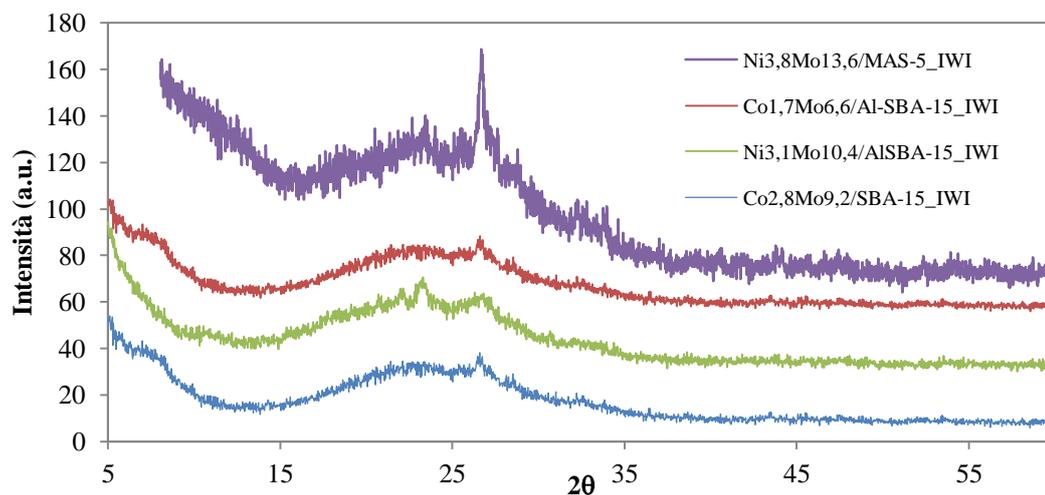
Catalizzatore	As	Vp	Dp
<b>SBA-15</b>	1075	2.1	67
<b>Ni<sub>3,2</sub>Mo<sub>9,9</sub>/SBA-15_IWI</b>	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Co<sub>2,8</sub>Mo<sub>9,2</sub>/SBA-15_IWI</b>	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Al-SBA-15</b>	450	1.4	98
<b>Ni<sub>3,1</sub>Mo<sub>10,4</sub>/Al-SBA15_IWI</b>	406	0.9	64
<b>Co<sub>1,7</sub>Mo<sub>6,6</sub>/Al-SBA15_IWI</b>	139	0.3	70

MAS-5	553	0.2	5.6-35
Ni <sub>3,8</sub> Mo <sub>13,6</sub> /MAS-5_IWI	183	0.3	40
Co <sub>2,9</sub> Mo <sub>9,6</sub> /MAS-5_IWI	161	0.4	39

**Tabella 2. 4. Proprietà tessiturali dei supporti e dei catalizzatori preparati con deposizione per incipiente bagnatura.**

I pattern di diffrazione dei raggi X (non mostrati) registrati per i supporti dopo l'impregnazione hanno evidenziato il mantenimento della simmetria esagonale  $p6mm$ .

I pattern di diffrazione per i catalizzatori preparati con la tecnica per incipiente bagnatura (IWI), sono riportati in **Figura 2.7**. Come si può osservare, in tutti i casi, i picchi giacciono al di sopra della banda della silice tra 15-40  $2\theta$ . L'attribuzione di questi segnali è risultata di difficile interpretazione poichè non è stato possibile identificare una chiara e netta presenza di tutti i segnali relativi al composto individuato. Questo, oltre all'effetto dovuto alla banda della silice, può essere attribuito alla presenza di fasi di ossidi misti (Co-Mo e Ni-Mo) presenti in stechiometrie non ben definite. Tuttavia, in letteratura [38] la riflessione osservata a 26.3  $2\theta$ , viene attribuita alla presenza della fase mista  $CoMoO_4$ .



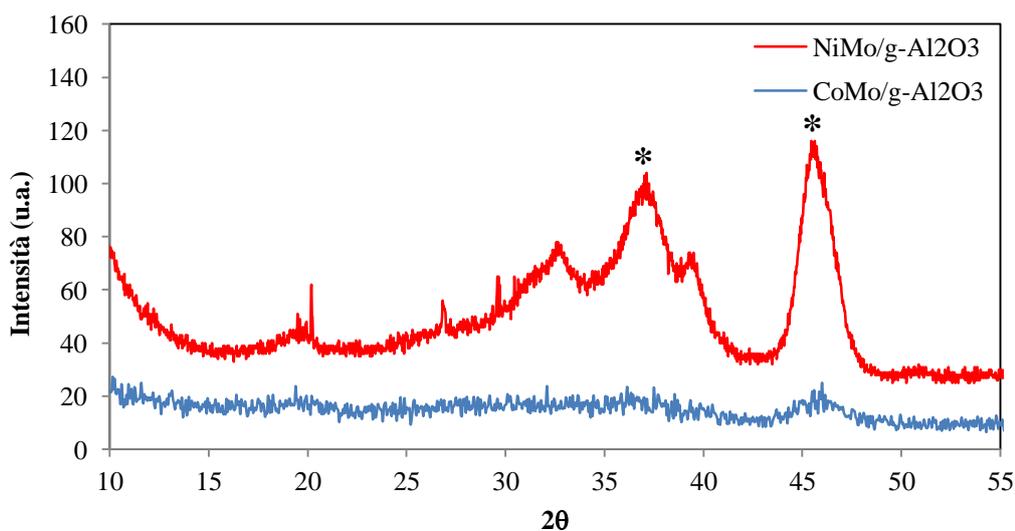
**Figura 2. 6. Pattern di diffrazione dei raggi X per i catalizzatori preparati mediante incipiente bagnatura.**

Nei pattern mostrati in **Figura 2.7**, si osserva la presenza di tale riflessione, la cui forma è indice della presenza di cristalliti di piccole dimensioni, ad esclusione del

campione Ni<sub>3.8</sub>Mo<sub>13.6</sub>/MAS-5, il quale mostra un picco stretto e intenso, indice della presenza di particelle di dimensioni maggiori.

I pattern di diffrazione dei raggi raccolti per i campioni commerciali Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Figura 2.8**). Per il catalizzatore Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si osservano dei picchi netti, le cui riflessioni a 37.1 e 45.5 di 2 $\theta$  possono essere attribuiti alla presenza della  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICDD-Card 46-1212). Le altre riflessioni sono risultate di difficile attribuzione: si ricorda che nei catalizzatori commerciali sono presenti componenti non disponibili nelle schede tecniche fornite.

Per quanto riguarda il campione commerciale Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, non si osservano picchi netti e distinguibili dal rumore di fondo. Solo a 45.5 2 $\theta$  si osserva un piccolo picco, dovuto alla presenza del supporto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



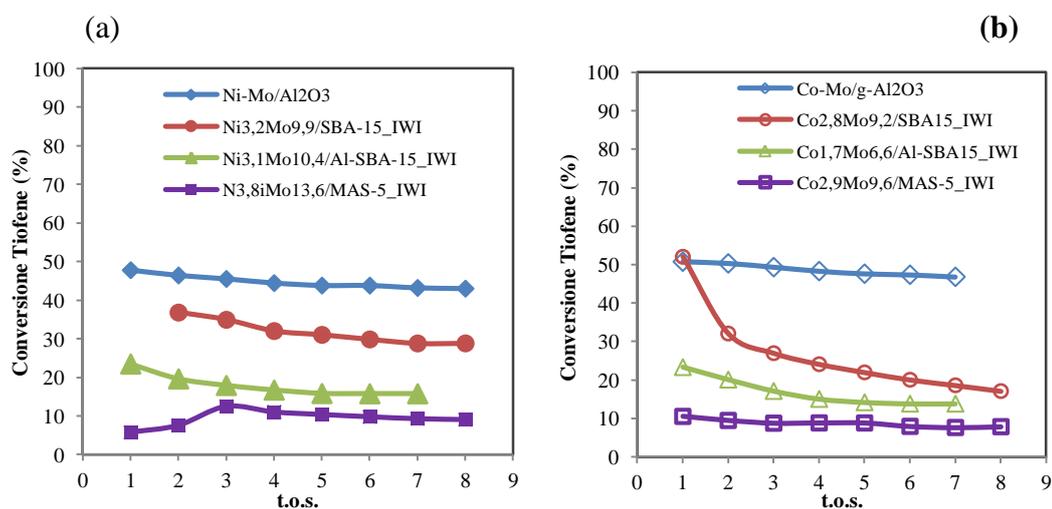
**Figura 2. 7.** Pattern di diffrazione dei raggi X per i catalizzatori commerciali Ni-Mo e Co-Mo supportati su  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (indicati con \*)

### 2.3.2. Test Catalitici

I catalizzatori sopra elencati sono stati testati, previa sulfidazione (per la procedura di sulfidazione si rimanda *all'Appendice A*), alla temperatura di 350°C e sono stati confrontati con due catalizzatori commerciali con un contenuto in peso degli ossidi metallici confrontabile, secondo quanto riportato nelle schede tecniche, ai catalizzatori preparati in questo lavoro. Per le condizioni di reazione e per quelle di analisi si rimanda *all'Appendice A, Paragrafo 5.2*.

In **Figura 2.9** sono riportate le conversioni del tiofene (%) rispetto al t.o.s. (time on stream). L'andamento della conversione in funzione del tempo, evidenzia una conversione quasi costante per tutti i catalizzatori Ni-Mo e Co-Mo, eccetto che per  $\text{Co}_{2,8}\text{Mo}_{9,2}/\text{SBA-15\_IWI}$  il quale mostra una rapida disattivazione (**Tabella 2.5**) dopo la prima ora di attività in particolare per il catalizzatore, il quale passa dal 52% di conversione al 32% per stabilizzarsi poi all'ottava ora al 17%.

In **Tabella 2.5** sono mostrati i dati catalitici per tutti i catalizzatori testati. Come si può osservare, i catalizzatori Ni-Mo mostrano valori di conversione del tiofene più elevati del corrispondente Co-Mo, eccetto che per i catalizzatori commerciali il cui ordine è invertito. Sembra quindi che l'effetto del supporto nella conversione catalitica giochi un ruolo fondamentale. Si osserva infatti che l'introduzione dell'alluminio nel supporto causa una diminuzione nella conversione del tiofene. Questo effetto è anche riportato in un lavoro di [Klimova], secondo il quale l'introduzione dell'alluminio porta ad un duplice effetto: da un lato favorisce la dispersione dei metalli in un supporto come la MCM-41, e dall'altro rende la reazione di attivazione dei catalizzatori più difficile. Analogamente si può pensare che lo stesso avvenga per il supporto SBA-15, quando viene introdotto l'alluminio.

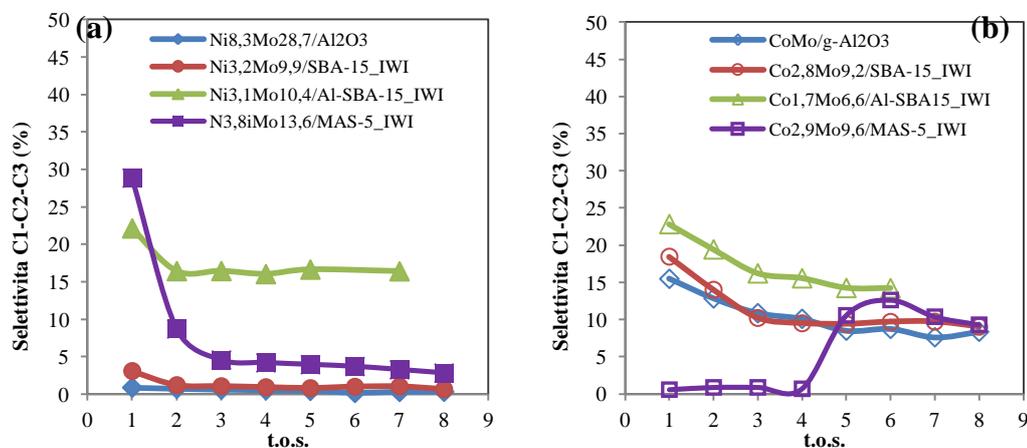


**Figura 2. 8. Conversione Tiofene % in funzione del t.o.s. per i catalizzatori Ni-Mo (a) e Co-Mo (b) supportati su SBA-15, Al-SBA-15 e MAS-5, confrontati con i rispettivi catalizzatori commerciali Ni-Mo, Co-Mo supportati su  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .**

Il catalizzatore  $\text{Ni}_{3,8}\text{Mo}_{13,6}/\text{MAS-5\_IWI}$ , il cui test catalitico è stato ripetuto, ha mostrato di necessitare di un tempo superiore per il raggiungimento di uno stato di

equilibrio. Si ricorda che questo sistema catalitico è dotato anche di micropori, i quali in seguito all'introduzione dei metalli hanno ridotto le proprie dimensioni. Si può ritenere pertanto che le differenze nella conversione per i catalizzatori contenenti MAS-5 come supporto, siano dovute a limitazioni nel trasferimento di massa dei reagenti all'interno dei pori.

L'effetto del supporto si evidenzia anche nella distribuzione interna dei prodotti di reazione (*Figura 2.10*). Si osserva che la presenza dell'alluminio porta ad una maggiore formazione di prodotti di cracking quali  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  e  $\text{C}_3\text{H}_8$ . I catalizzatori aventi come supporto MAS-5 mostrano un comportamento analogo a quello dei catalizzatori aventi come supporto Al-SBA-15, anche se la quantità di questi prodotti è relativamente più bassa. Per quanto riguarda i catalizzatori Co-Mo si osserva l'anomalia del campione  $\text{Co}_{2,9}\text{Mo}_{9,6}/\text{MAS-5\_IWI}$ , per il quale inizialmente la presenza di prodotti da cracking è trascurabile e solo successivamente tende ad aumentare.



**Figura 2.9.** Selettività a  $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-C}_3$  (somma % di  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) in funzione del t.o.s. per i catalizzatori Ni-Mo (a) e Co-Mo (b) supportati su SBA-15, Al-SBA-15 e MAS-5, confrontati con i rispettivi catalizzatori commerciali Ni-Mo, Co-Mo supportati su  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

La selettività a  $\text{C}_4$  (*Figura 2.11*) è intorno al 99 % per i catalizzatori Ni-Mo supportato su SBA-15 e per quello commerciale.

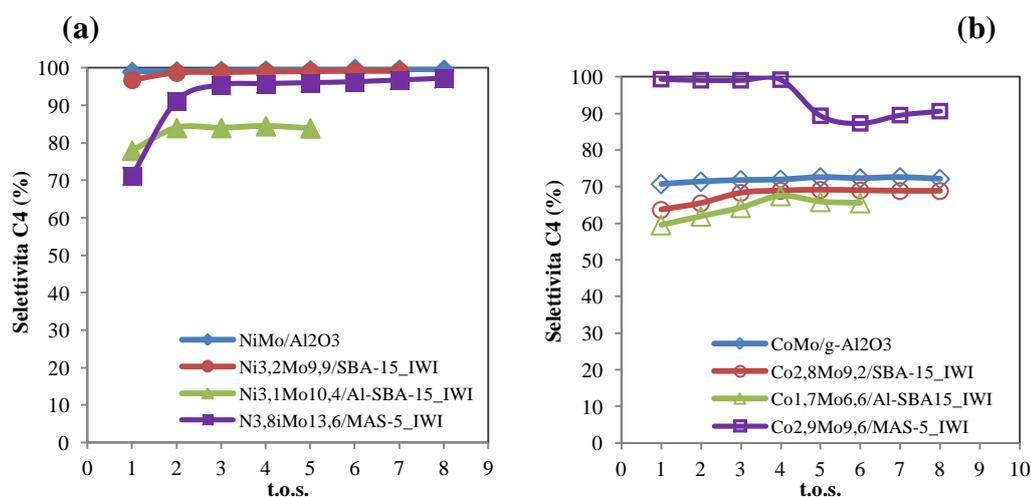


Figura 2.10. Selettività a C<sub>4</sub> (somma % C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> e C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) in funzione del t.o.s. per i catalizzatori Ni-Mo (a) e Co-Mo (b) supportati su SBA-15, Al-SBA-15 e MAS-5, confrontati con i rispettivi catalizzatori commerciali Ni-Mo, Co-Mo supportati su  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalizzatore	X <sub>ti<sup>ne</sup></sub> (%)	R <sub>c</sub> <sup>a</sup> (8h/1h)	C <sub>4</sub> <sup>=</sup> /C <sub>4</sub>		Selettività 8 h	
			1 h	8 h	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>
Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46,8	0,9	0,6	1,4	9,5	90,5
Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43,0	0,9	0,5	0,5	0,4	99,6
Ni <sub>3,2</sub> Mo <sub>9,9</sub> /SBA-15_IWI	28,8	1,6	0,6	1,3	0,7	99,2
Co <sub>2,8</sub> Mo <sub>9,2</sub> /SBA-15_IWI	17,1	0,3	0,4	0,3	11,6	88,4
Ni <sub>3,1</sub> Mo <sub>10,4</sub> /Al-SBA15_IWI	15,8	0,7	0,3	0,3	16,6	83,4
Co <sub>1,7</sub> Mo <sub>6,6</sub> /Al-SBA15_IWI	13,8	0,6	0,3	0,3	17,8	82,2
Ni <sub>3,8</sub> Mo <sub>13,6</sub> /MAS-5_IWI	12,5	33	0,1	0,5	2,8	97,2
Co <sub>2,9</sub> Mo <sub>9,6</sub> /MAS-5_IWI	10,7	0,7	1,4	1,3	9,3	90,7

<sup>a</sup>: Rapporto tra i valori di conversione all'8 h e quelli alla 1 h

Tabella 2.5. Conversione all'ottava ora, Velocità di disattivazione dei catalizzatori (R<sub>c</sub>), rapporto reazione di cracking su idrodesolforazione (Cracking/HDS), rapporto olefine/paraffine, e selettività a C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub> e a C<sub>4</sub> per l'ottava ora di reazione, per tutti i catalizzatori Ni-Mo e Co-Mo preparati per incipiente bagnatura. Confronto con i catalizzatori industriali supportati su  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 2.4. Catalizzatori Co(Ni)-Mo preparati con il metodo TS (Two Solvents)

### 2.4.1. Caratterizzazione

I catalizzatori sintetizzati con il metodo TS sono stati caratterizzati nella loro fase ossidica mediante ICP-AES per la determinazione del contenuto metallico, adsorbimento-desorbimento di N<sub>2</sub> per la valutazione dell'area superficiale e del volume poroso, e diffrazione dei raggi X per caratterizzare la fase presente. Per la preparazione del campione per l'analisi, si rimanda all'Appendice A.

I catalizzatori saranno denominati (*Tabella 2.6*) riportando in pedice le percentuali in peso degli ossidi metallici seguiti dal tipo di supporto utilizzato: M<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/S (M ed N ossido dei metalli ed S supporto).

Supporto	Catalizzatori	wt% MoO <sub>3</sub>	wt% CoO o NiO	Denominazione
SBA-15	Ni-Mo/SBA-15	11,0	3,4	Ni <sub>3,4</sub> Mo <sub>11,0</sub> /SBA-15_TS
	Co-Mo/SBA-15	11,7	3,9	Co <sub>3,9</sub> Mo <sub>11,7</sub> /SBA-15_TS
Al-SBA-15	Ni-Mo/Al-SBA-15	9,8	3,0	Ni <sub>3,0</sub> Mo <sub>9,8</sub> /Al-SBA15_TS
	Co-Mo/Al-SBA-15	9,5	2,9	Co <sub>2,9</sub> Mo <sub>9,5</sub> /Al-SBA15_TS
MAS-5	Ni-Mo/MAS 5	9,6	2,8	Ni <sub>2,8</sub> Mo <sub>9,6</sub> /MAS-5_TS
	Co-Mo/MAS 5	9,1	2,7	Co <sub>2,7</sub> Mo <sub>9,1</sub> /MAS-5_TS

**Tabella 2. 6. Denominazione dei catalizzatori preparati con il metodo TS.**

Per i campioni supportati su SBA-15 e Al-SBA-15 si osservano isoterme del tipo IV (classificazione IUPAC), come ci si attende per i materiali mesoporosi, con un ciclo di isteresi di tipo H1, tipico di impaccamenti regolari nella struttura e nelle dimensioni.

L'introduzione degli ossidi metallici all'interno dei pori del supporto causa anche in questo caso una diminuzione dei valori delle proprietà tessiturali dei catalizzatori. Ciò si osserva in particolare per quei catalizzatori preparati utilizzando come supporto l'SBA-15.

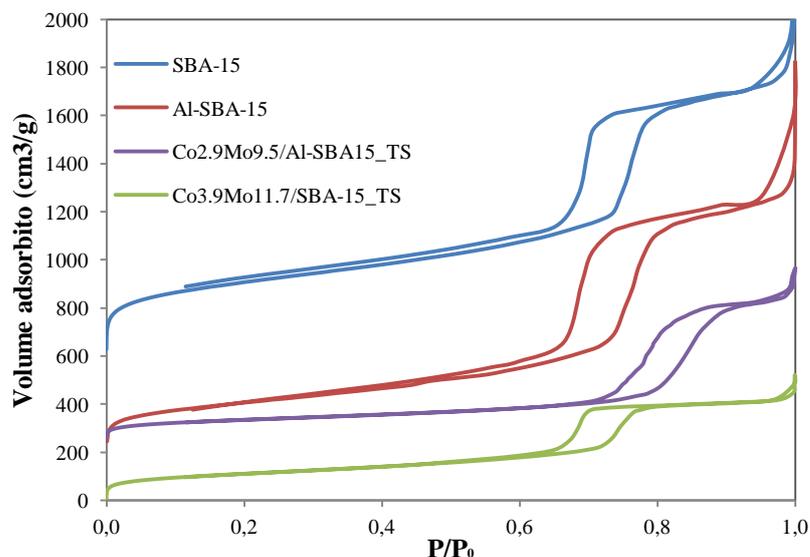
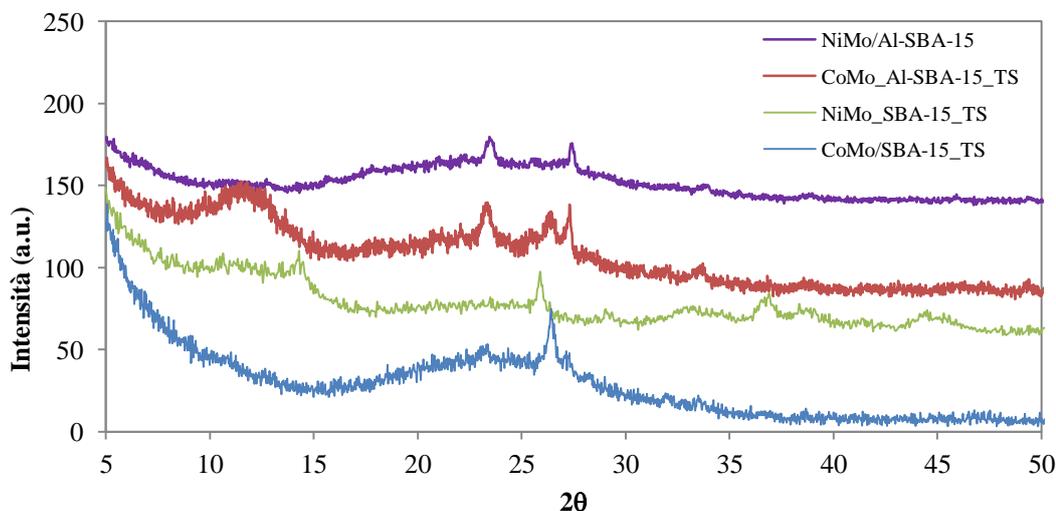


Figura 2.11. Adsorbimento-desorbimento di N<sub>2</sub> per i supporti SBA-15 e Al-SBa-15 e per i corrispondenti catalizzatori Co-Mo preparati con il metodo TS.

Catalizzatore	As	Vp	Dp
SBA-15	1075	2.1	67
Ni <sub>3,4</sub> Mo <sub>11,0</sub> /SBA-15_TS	473	0.8	64
Co <sub>3,9</sub> Mo <sub>11,7</sub> /SBA-15_TS	399	0.7	67
Al-SBA-15	450	1.4	98
Ni <sub>3,0</sub> Mo <sub>9,8</sub> /Al-SBA15_TS			
Co <sub>2,9</sub> Mo <sub>9,5</sub> /Al-SBA15_TS	305	1.0	102
MAS-5	553	0.2	5.6-35
Ni <sub>2,8</sub> Mo <sub>9,6</sub> /MAS-5_TS	n.d.	n.d.	n.d.
Co <sub>2,7</sub> Mo <sub>9,1</sub> /MAS-5_TS	n.d.	n.d.	n.d.

Tabella 2.7. Proprietà tessiturali dei supporti e dei catalizzatori preparati con deposizione per incipiente bagnatura.

I pattern di diffrazione dei raggi X per i catalizzatori Ni-Mo e Co-Mo supportati su SBA-15 e Al-SBA-15 sono mostrati in **Figura 2.13**. Per tutti i catalizzatori, eccetto che per Co<sub>2,9</sub>Mo<sub>9,5</sub>/Al-SBA15\_TS, si osserva la presenza del picco a 26.4 2θ, indice della formazione della fase mista CoMoO<sub>4</sub>, come riportato anche in letteratura [Klimova]. Anche nel caso dei catalizzatori preparati mediante TS, l'attribuzione dei segnali è risultata difficile, in parte a causa della presenza di rumore di fondo, e in parte a causa della molteplicità degli ossidi che potrebbero essere presenti.



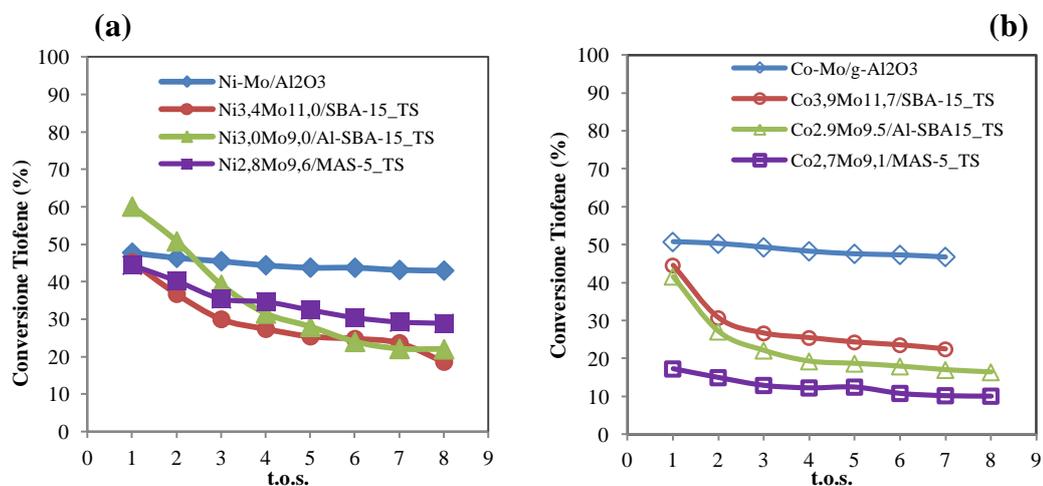
**Figura 2. 12. Pattern di diffrazione dei raggi X per i catalizzatori preparati mediante incipiente bagnatura.**

#### 2.4.2. Test catalitici

catalizzatori sopra elencati sono stati testati, previa sulfidazione (per la procedura di sulfidazione si rimanda *all'Appendice A*), alla temperatura di 350°C e sono stati confrontati con due catalizzatori commerciali con un contenuto in peso degli ossidi metallici confrontabile, secondo quanto riportato nelle schede tecniche. Per le condizioni di reazione e per quelle di analisi si rimanda *all'Appendice A, Paragrafo 5.2*.

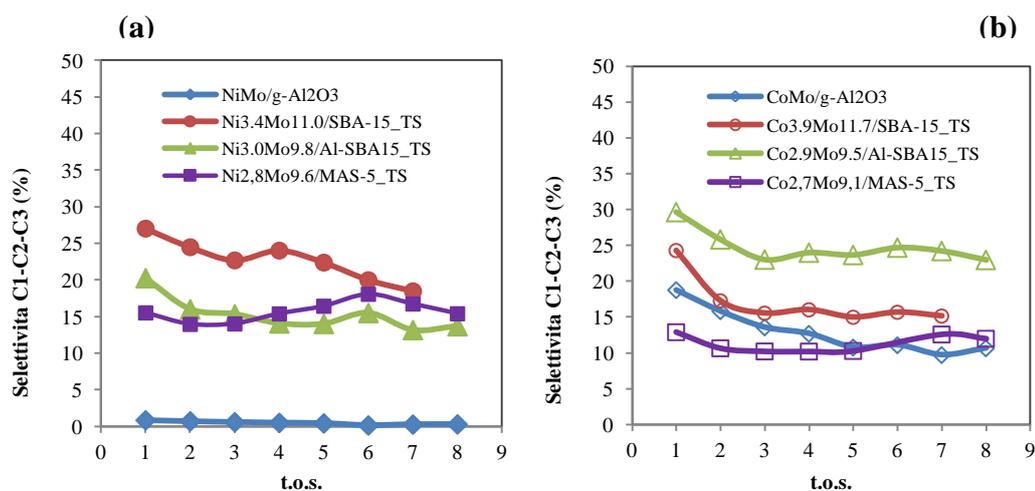
In **Figura 2.14** sono riportati i valori di conversione del tiofene (%) in funzione del *time on stream* per i catalizzatori Ni-Mo (**a**) e Co-Mo (**b**) preparati con il metodo two solvents (TS). Come si può osservare, i catalizzatori Ni-Mo\_TS partono da valori iniziali di conversione simili, e dopo una iniziale disattivazione convergono a valori non tanto diversi tra loro compresi tra il 20-30%. Per quanto riguarda i catalizzatori Co-Mo\_TS si osserva una separazione più netta tra i diversi catalizzatori e il catalizzatore commerciale.

Per quanto riguarda l'effetto del supporto sulla conversione, si osserva lo stesso andamento visto per i catalizzatori preparati per incipiente bagnatura. Ad eccezione del catalizzatore Ni<sub>2,8</sub>Mo<sub>9,6</sub>/MAS-5\_TS, si osserva che l'introduzione dell'alluminio nella struttura del supporto, provoca una diminuzione nella conversione del tiofene.

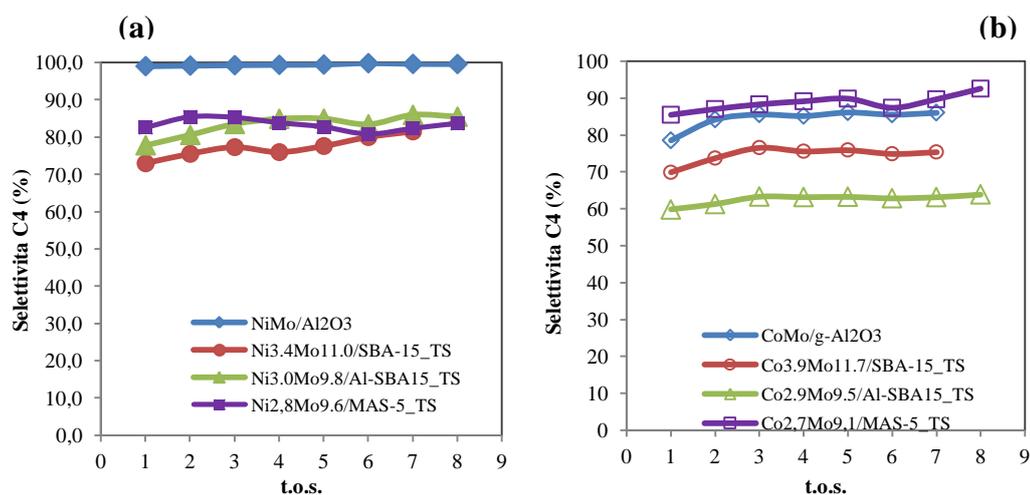


**Figura 2. 13. Conversione Tiofene % in funzione del t.o.s. per i catalizzatori Ni-Mo (a) e Co-Mo (b) supportati su SBA-15, Al-SBA-15 e MAS-5, preparati con la tecnica Two Solvents (TS) confrontati con i rispettivi catalizzatori commerciali Ni-Mo, Co-Mo supportati su  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Nonostante le conversioni convergano verso gli stessi valori, la distribuzione interna dei prodotti e quindi il comportamento catalitico è differente (**Figura 2.15**). Per i catalizzatori Ni-Mo e Co-Mo supportati su SBA-15 si osserva una maggiore produzione di prodotti derivanti dal cracking. Inizialmente si è pensato che questa differenza fosse dovuta ad una diversa acidità del catalizzatore e per questa ragione sono state eseguite su alcuni campioni nella fase ossidica, delle analisi di acidità mediante adsorbimento di NH<sub>3</sub>. Come si può osservare dalla **Figura 2.17**, i catalizzatori non sembrano avere sostanziali differenze nell'acidità. Verificando la distribuzione dei siti acidi si osserva che il catalizzatore contenente l'alluminio nel supporto, presenta una percentuale superiore di siti medio-forti rispetto al corrispondente supporto senza. Il catalizzatore Co<sub>3,9</sub>Mo<sub>11,7</sub>/SBA-15\_TS, contiene il 15 % di siti di forza intermedia (120-150 KJ/mol), contro il 41 % del catalizzatore Co<sub>2,9</sub>Mo<sub>9,5</sub>/Al-SBA-15\_TS. Questa differenza può giustificare la maggiore produzione di prodotti da cracking per i catalizzatori supportati su Al-SBA-15.



**Figura 2. 14.** Selettività a C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> (somma % di CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) in funzione del t.o.s. per i catalizzatori Ni-Mo (a) e Co-Mo (b) supportati su SBA-15, Al-SBA-15 e MAS-5, confrontati con i rispettivi catalizzatori commerciali Ni-Mo, Co-Mo supportati su  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



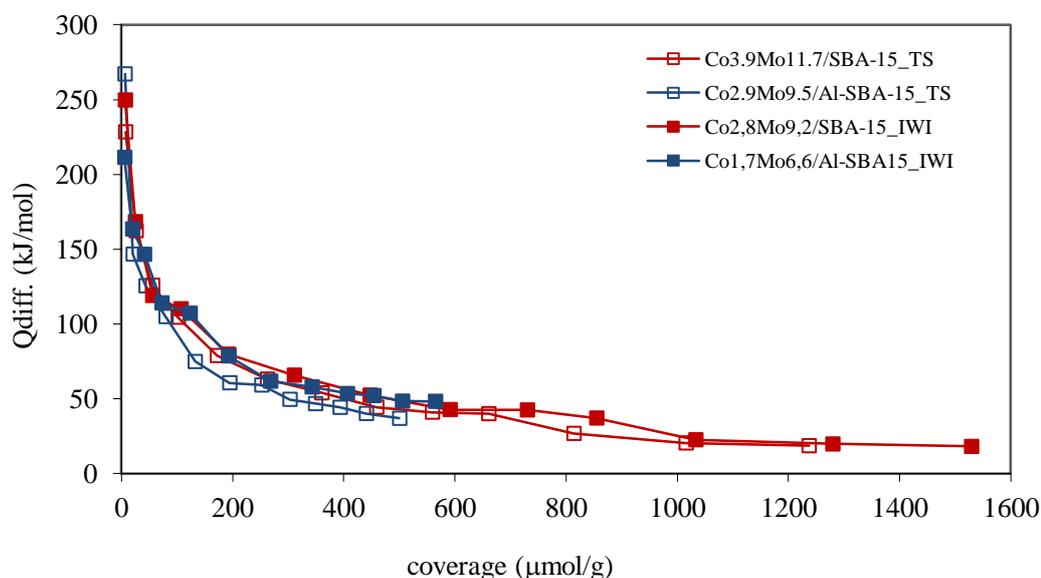
**Figura 2. 15.** Selettività a C<sub>4</sub> (somma % C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> e C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) in funzione del t.o.s. per i catalizzatori Ni-Mo (a) e Co-Mo (b) supportati su SBA-15, Al-SBA-15 e MAS-5, confrontati con i rispettivi catalizzatori commerciali Ni-Mo, Co-Mo supportati su  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Riguardo alla selettività a C<sub>4</sub>, si osserva valori molti simili tra loro per i catalizzatori Ni-Mo e Co-Mo a parità di supporto.

Osservando la **Tabella 2.9** si evince che i catalizzatori preparati con la tecnica two solvents sono più attivi nella demolizione del tiofene, dei corrispondenti catalizzatori IWI, eccezion fatta per il catalizzatore Ni<sub>3,2</sub>Mo<sub>9,9</sub>/SBA-15\_IWI. Vista la similarità nelle proprietà tessiturali e strutturali, la spiegazione di questo differente comportamento può essere ricercata nella diversa distribuzione dei siti acidi.

Catalizzatore	$X_{\text{tiofene}}$ (%)	$R_c^a$	$C_4^-/C_4$		Selettività 8 h	
			1 h	8 h	$C_1-C_2C_3$	$C_4$
Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46,8	0,9	1,4	0,6	9,5	90,5
Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43,0	0,9	0,5	0,5	0,4	99,6
Ni <sub>2,8</sub> Mo <sub>9,6</sub> /MAS-5_TS	28,9	0,7	0,2	0,4	16,3	83,7
Ni <sub>3,4</sub> Mo <sub>11,0</sub> /SBA-15_TS	23,7	0,4	0,6	0,4	15,4	84,6
Co <sub>3,9</sub> Mo <sub>11,7</sub> /SBA-15_TS	22,4	0,5	0,5	0,2	13,9	86,1
Ni <sub>3,0</sub> Mo <sub>9,8</sub> /Al-SBA-15_TS	22	0,4	0,5	0,3	14,5	85,5
Co <sub>2,9</sub> Mo <sub>9,5</sub> /Al-SBA-15_TS	16,3	0,4	0,6	0,5	23,4	76,6
Co <sub>2,7</sub> Mo <sub>9,1</sub> /MAS-5_TS	9,7	0,6	0,3	0,2	7,5	92,5

**Tabella 2. 8.** Conversione all'ottava ora, Velocità di disattivazione dei catalizzatori ( $R_c$ ), rapporto olefine/paraffine  $C_4$ , e selettività a  $C_1C_2C_3$  e a  $C_4$  per l'ottava ora di reazione, per tutti i catalizzatori Ni-Mo e Co-Mo preparati con il metodo TS. Confronto con i catalizzatori industriali supportati su  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 2. 16.** Microcalorimetria di NH<sub>3</sub> per i catalizzatori Co-Mo supportati su SBA-15 e Al-SBA-15, preparati con IWI e TS.

Confrontando la distribuzione dei siti acidi tra i catalizzatori analizzati mediante microcalorimetria di NH<sub>3</sub>, si osserva che i catalizzatori preparati per incipiente bagnatura (IWI), presentano quantità di siti acidi medio-forti inferiori rispetto ai corrispondenti preparati con il two solvents (TS). Ciò si ripercuote nella

distribuzione interna dei prodotti: i catalizzatori IWI risultano essere più selettivi nella produzione di C4.

Catalizzatore	X <sub>tiofene</sub> (%)	R <sub>c</sub> <sup>a</sup> (8h/1h)	Selettività 8 h	
			C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>
Ni <sub>3,2</sub> Mo <sub>9,9</sub> /SBA-15_IWI	28,8	1,6	0,7	99,2
Ni <sub>3,4</sub> Mo <sub>11,0</sub> /SBA-15_TS	23,7	0,4	15,4	84,6
Co <sub>2,8</sub> Mo <sub>9,2</sub> /SBA-15_IWI	17,1	0,3	11,6	88,4
Co <sub>3,9</sub> Mo <sub>11,7</sub> /SBA-15_TS	22,4	0,5	13,9	86,1
Ni <sub>3,1</sub> Mo <sub>10,4</sub> /Al-SBA15_IWI	15,8	0,7	16,6	83,4
Ni <sub>3,0</sub> Mo <sub>9,8</sub> /Al-SBA-15_TS	22	0,4	14,5	85,5
Co <sub>1,7</sub> Mo <sub>6,6</sub> /Al-SBA15_IWI	13,8	0,6	17,8	82,2
Co <sub>2,9</sub> Mo <sub>9,5</sub> /Al-SBA-15_TS	16,3	0,4	23,4	76,6
Ni <sub>3,8</sub> Mo <sub>13,6</sub> /MAS-5_IWI	12,5	33	2,8	97,2
Ni <sub>2,8</sub> Mo <sub>9,6</sub> /MAS-5_TS	28,9	0,7	16,3	83,7
Co <sub>2,9</sub> Mo <sub>9,6</sub> /MAS-5_IWI	10,7	0,7	9,3	90,7
Co <sub>2,7</sub> Mo <sub>9,1</sub> /MAS-5_TS	9,7	0,6	7,5	92,5

Tabella 2. 9. Conversione all'ottava ora, Velocità di disattivazione dei catalizzatori (R<sub>c</sub>), rapporto olefine/paraffine C<sub>4</sub>, e selettività a C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub> e a C<sub>4</sub> per l'ottava ora di reazione, per tutti i catalizzatori Ni-Mo e Co-Mo preparati con il metodo IWI e con il metodo TS.

## 2.4. Conclusioni

I catalizzatori Ni-Mo e Co-Mo supportati su SBA-15, Al-SBA-15 e MAS-5, preparati con il classico metodo per incipiente bagnatura (IWI) e con il metodo *two solvents*, sono stati testati nella reazione di idrodesolforazione del tiofene e sono stati confrontati con due catalizzatori commerciali Ni-Mo e Co-Mo supportati su g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Dai risultati dei test catalitici è emerso che i catalizzatori preparati con il metodo TS sono più attivi dei corrispondenti preparati mediante incipiente bagnatura, fatta eccezione per Ni<sub>3,2</sub>Mo<sub>9,9</sub>/SBA-15\_IWI. Quest'ultimo, insieme a Ni<sub>2,8</sub>Mo<sub>9,6</sub>/MAS-5\_TS, risultano i catalizzatori più attivi nella demolizione del tiofene, mostrando delle selettività a C<sub>4</sub> confrontabili con quelle dei catalizzatori commerciali.

## **Bibliografia**

- [1] A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana, *Catal. Today* **153** (2010) 1-68
- [2] Suzanne Harris, R.R. Chianelli, *J. Catal.* **98** (1986) 17-31
- [3] P. Ryabaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kaszetelan, H. Toulhoat, *J. Catal.* **190** (2000), 128-143
- [4] R. R. Chianelli, *Oil Gas Sci. Technol.*, **61** (2006), 503-513
- [5] Topsøe e Clausen, *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, **26** (3 & 4) (1984) 395-420
- [6] H. Topsøe, *Applied Catalysis A: General* **322** (2007) 3–8
- [7] Y. Okamoto, K. Hioka, K. Arakawa, T. Fujikawa, T. Ebihara, T. Kubota, *J. Catal.* **268** (2009) 49–59
- [8] N. Kunisada, K. Choi, Y. Korai, I. Mochida, K. Nakano, *Appl. Catal. A: General*, **269** (2004) 43
- [9] L. Ding, Y. Zheng, Z. Zhang, Z. Ring, J. Chen, *J. Catal.* **241** (2006) 435
- [10] H. Shimada, *Catal. Today* **86** (2003) 17
- [11] M. Zdrzil, *Catal. Today* **86** (2003) 151
- [12] K. S. P. Rao, G. M. Dhar, *J. Catal* **115** (1989) 277
- [13] C. Pophal, F. Kameda, K. Hoshino, S. Yoshinaka, K. Segawa, *Catal. Today* **39** (1997) 21
- [14] P. Rayo, M. S. Rana , J. Ramirez, J. Ancheyta , A. Aguilar-Elguezabal, *Catalysis Today* **130** (2008) 283–291
- [15] A.M. Venezia V.La Parola, G. Deganello, D. Cauzzi, G. Leonardi, G. Predieri, , *Applied Catal. A: General A* **229** (2002) 261-271
- [16] P. Michaud, J.L. Lemberon, G. Perot, *Appl. Catal. A: Gen.* **169** (1998) 343-353
- [17] G. Perot, *Catalysis Today* **86** (2003) 111–128
- [18] R. Silva-Rodrigo, C. Calderon-Salas, *Catal. Today* **98** (2004) 123-129

- [19] A. Duan, G. Wan, Z. Zhao, C. Xu, Y. Zheng, Y. Zhang, T. Dou, X. Bao, K. Chung, *Catalysis Today* **119** (2007) 13–18
- [20] V. La Parola, B. Dragoib, A. Ungureanu, E. Dumitriu, A. M. Venezia, *Applied Catalysis A: General* **386** (2010) 43–50
- [21] F. Sanchez-Minero, J. Ramirez, A. Gutierrez-Alejandre, C. Fernandez-Vargas, P. Torres-Mancera, R. Cuevas-Garcia, *Catalysis Today* **133–135** (2008) 267–276
- [22] G. Macias, J. Ramirez, A. Gutierrez-Alejandre, R. Cuevas-Garcia, *Catalysis Today* **133–135** (2008) 261-266
- [23] A. Sampieri, S. Pronier, S. Brunet, X. Carrier, C. Louis, J. Blanchard, K. Fajerweg, M. Breyesse, *Micr. Mes. Mater.* **130** (2010) 130-141
- [24] Tatiana Klimova, Javier Reyes, Oliver Gutierrez, Lilia Lizama, *Applied Catalysis A: General* **335** (2008) 159–171
- [25] A.M. Venezia, R. Murania, G. Pantaleo, G. Deganello, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **271** (2007) 238–245
- [26] V.La Parola, A.M. Venezia, G. Deganello, *Applied Catal. A: General A* **260** (2004) 237-247
- [27] V.La Parola, G. Deganello, C.R. Tewell, A.M. Venezia, , *Applied Catal. A: General A* **235** (2002) 171-180
- [28] A.M. Venezia V.La Parola, G. Deganello, D. Cauzzi, G. Leonardi, G. Predieri, , *Applied Catal. A: General A* **229** (2002) 261-271
- [29] T. Klimova, L. Lizama, J.C. Amezcua, P. Roquero, E. Terres, J. Navarrete, J.M. Dominguez, *Catal. Today* **98** (2004) 141-150
- [30] T. Klimova, M. Calderón, J. Ramirez, *Applied Catalysis A: General* **240** (2003) 29–40
- [31] N. Koizumi, T. Mochizuki, M. Yamada, *Catalysis Today* **141** (2009) 34–42
- [32] S. González-Cortés, T. C. Xiao, P.M.F.J Costa, B. Fontal, M. L.H Green, *Applied Catalysis A: General*, **270** (2004) 209-222
- [33] M. Sun, D. Nicosia, R. Prins, *Catalysis Today* **86** (2003) 173–189
- [34] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* **279** (1998) 548.

- [35] S. Wu, Y. Hang, Y.C. Zou, J. W. Song, L- Zhao, Y. Di, S.Z. Liu, F.S. Xiao, *Chem. Mater.* **16** (2004) 486-492
- [36] Z.Zhang, Y. Han, L. Zhu, R. Wang, Y. Yu, S. Qiu, D. Zhao, F.S.Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001), 1258
- [37] J. L. Liu , L. J. Zhu , Y. Pei, J.H. Zhuang, H. Li, H. X. Li, M-H. Qiao, K. N. Fan *a; Applied Catalysis A: General* **353** (2009) 282–287
- [38] G. Murali Dhar, G. Muthu Kumaran, M. Kumar, K.S. Rawat, L.D. Sharma, B. David Raju, K.S. Rama Rao, *Catal. Today* **99** (2005) 309-314

## **Capitolo 3**

### ***Adsorbimento in fase liquida di 4,6 DMDBT su zeoliti e allumino- silicati mesoporosi***

In questo capitolo verrà trattata la rimozione del composto refrattario (4,6 DMDBT) da soluzione modello. Inizialmente, verrà fatta una breve descrizione dello stato dell'arte dei materiali utilizzati nella rimozione per adsorbimento. Successivamente verranno descritte le strutture dei materiali utilizzati nelle prove di adsorbimento e le loro capacità adsorbenti verranno correlate alle proprietà tessiturali, strutturali.

#### **3.1. Adsorbimento in fase liquida di composti solforati: Stato dell'arte**

Nel caso degli adsorbenti per la rimozione dei composti solforati si sfruttano le proprietà basiche dello zolfo della molecola da desolforare, che può essere considerato come una base di Lewis. Pertanto, la scelta del materiale adsorbente da utilizzare per la desolfurazione, deve ricadere su materiali che possiedono proprietà acide: devono essere accettori degli elettroni donati dall'atomo zolfo.

Sfruttando questa proprietà, la rimozione dei dibenzotiofeni (DBT) e di altri composti solforati è stata studiata su zeoliti, allumino-silicati, carbone attivo, allumina, ossido di zinco, etc.. Tuttavia, solo pochi adsorbenti hanno portato alla rimozione selettiva dei composti più difficili da rimuovere come il 4,6 DMDBT.

Il carbone attivo è stato largamente studiato per il trattamento di acque inquinate e di scarico. Generalmente questi materiali hanno una elevata area superficiale e una buona porosità e conseguentemente, possiedono una buona efficienza per la rimozione di composti di vario tipo. Diversi studi hanno dimostrato l'efficacia di questo tipo di materiale nella rimozione selettiva dei composti solforati. Sano et al. [1] propone un processo integrato per la desolforazione dove convenzionalmente lo *straight run gasoil* (SRGO) subisce la reazione di idrodesolforazione su ACF (fibre di carbonio attivate) portando ad un gasolio con una quantità di zolfo inferiore ai 10 ppm. Sono anche stati proposti materiali adsorbenti costituiti da superficie carboniose, sulle quali sono stati incorporati metalli. L'incorporazione dei metalli sui materiali adsorbenti porta alla formazione di complessi  $\pi$  con lo zolfo del composto solforato. È stato infatti osservato [2] che l'adsorbimento del composto solforato, nei materiali contenenti metalli, avviene in prossimità del metallo stesso, portando alla formazione del cosiddetto complesso  $\pi$ : vi è una donazione degli elettroni dell'orbitale  $\pi$  del tiofene agli orbitali  $s$  non occupati del metallo (donazione  $\sigma$ ) e contemporaneamente si osserva anche una retro-donazione degli elettroni  $d$  del metallo all'orbitale  $\pi^*$  del tiofene (nota come retro-donazione  $\pi^*$ ).

L'incorporazione di metalli quali rame e ferro esercitano un effetto positivo sulle capacità e sulla selettività di adsorbimento [3,4].

Un'altra classe di materiali in fase di sviluppo, utilizzata nel campo della desolforazione per adsorbimento, è costituita dalle silici mesoporose. Tra queste, alcune come l'SBA-15, la MCM-41 e la KIT-16, si prestano all'inserimento all'interno dei pori di particelle metalliche, capaci di interagire con lo zolfo dei composti solforati. Park et al. [5], hanno realizzato la desolforazione di un diesel commerciale mediante adsorbimento di composti dello zolfo su nanoparticelle di Ni supportate su SBA-15 e su KIT-6.

Gongshin et al. [6], hanno testato adsorbenti di tipo zeolitico modificati mediante scambio ionico, utilizzando metalli del blocco-d ( $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ ). Questi materiali adsorbenti sono capaci di ridurre il contenuto di zolfo al di sotto di 1 ppm.

La desolforazione di composti tiofenici, e la formazione di prodotti di condensazione in seguito all'adsorbimento sono stati ampiamente valutati da Iglesia et al. [7-10], i

quali hanno studiato l'adsorbimento del tiofene da soluzioni modello su zeoliti come HY, H-BEA, H-ZMS-5, con diversi rapporti Si/Al. I risultati ottenuti hanno evidenziato che l'adsorbimento del composto solforato avviene in presenza di siti acidi di Brönsted, portando alla formazione di oligomeri del tiofene; è stata osservata inoltre la totale indipendenza delle capacità adsorbenti dal rapporto Si/Al delle zeoliti in oggetto.

Anche in [11,12] si riporta uno studio effettuato sull'adsorbimento di soluzioni contenenti tiofene in iso-ottoano, mediante l'utilizzo di zeoliti MCM-22 con diverso rapporto Si/Al. Le capacità adsorbenti della zeolite MCM-22 sono influenzate dalla purezza della fase cristallina e dalla possibilità di accumulo dell'adsorbato all'interno delle cavità della zeolite MCM-22. Questo fenomeno di accumulo può causare anche la formazione di prodotti di condensazione come riportato da Iglesia et al. [7-9].

**Tabella 3. 1. Tabella riassuntiva sulla bibliografia raccolta.**

Rif.	Adsorbenti	Metalli	Stream	Condizioni prove
[2]	Y	Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> (LPIE)	Benzine, gasoli	Reattore a letto fisso
[14]	BEA	Cu, Ag (SSIE)	Benzina modello (T, BT)	Reattore a letto fisso
[15]	SiO <sub>2</sub> , SBA-15	Ag <sup>+</sup> (PSM)	Gasolio modello (DBT, 4,6 DMDBT)	Reattore a letto fisso
[16]	Y	Cu <sup>+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> (SSIE, VPIE, LPIE)	Benzine, gasoli e jet fuel	Reattore a letto fisso
[17]	Y	Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> (LPIE)	Benzina modello (T)	Reattore a letto fisso
[18]	Y, Carbone attivo, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu <sup>+</sup> (LPIE)	Diesel commerciale	Reattore a letto fisso
[19]	SiO <sub>2</sub>	Ag (IWI)	Gasolio modello (BT, DBT, 4,6 DMDBT)	Reattore a letto fisso
[20]	Y	Cu <sup>+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ce <sup>3+</sup> (SSIE, VPIE, LPIE)	Gasolio modello (BT, DBT, 4,6 DMDBT)	Batch
[21]	Cu-SBA-16	Cu, DS	Gasolio modello (DBT)	Reattore a letto fisso
[22]	SBA-15, MCM-41	Ag (IWI)	Gasolio commerciale	Reattore a letto fisso

In *Tabella 3.1* si riporta un riepilogo sui materiali adsorbenti più utilizzati in letteratura, con particolare riferimento al tipo di metallo introdotto e al tipo di reattore utilizzato per la conduzione delle prove. Recentemente, sono stati riportati alcuni lavori sull'adsorbimento di composti solforati mediante l'impiego di composti

metallo-organici (MOF). Una dettagliata bibliografia su questa classe di materiali e il loro utilizzo come adsorbenti del 4,6 DMDBT sono riportati nel *Capitolo 4*.

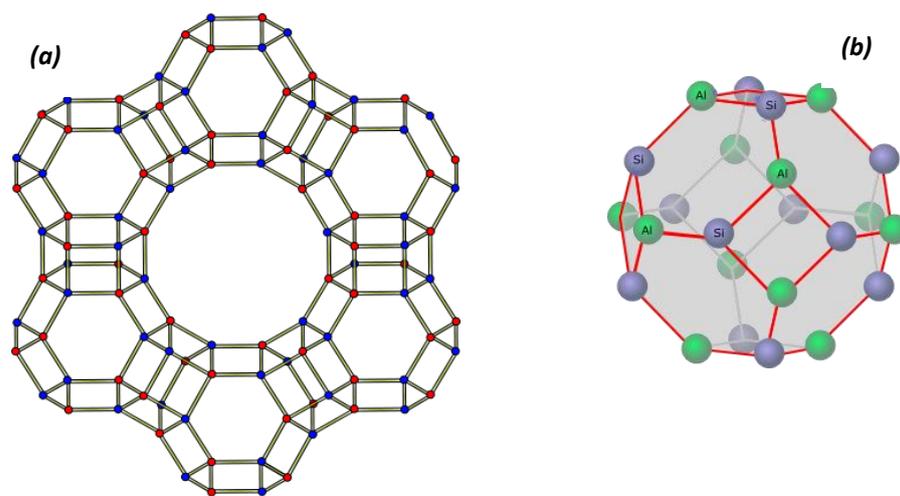
### **3.2. Adsorbenti utilizzati: struttura e sintesi**

Alla luce dello stato dell'arte, si è pensato di procedere alla sintesi di materiali che possedessero adeguate caratteristiche di acidità per la rimozione dei composti solforati, e nel contempo dimensioni dei pori sufficientemente elevate per ospitare il composto solforato più ingombrato stericamente, il 4,6 DMDBT. A tale scopo, è stata preparata una serie di materiali che sono stati poi testati in prove preliminari nell'adsorbimento del 4,6 DMDBT da soluzioni di n-eptano; tra questi, Al-SBA-15, MAS-5, BEA, BEA-H (zeolite beta gerarchica contenente micro-mesoporosità), in forma sodica e modificate per scambio ionico con  $H^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ . I risultati delle prove preliminari hanno mostrato che nessuno dei materiali sintetizzati, quando utilizzato in forma sodica, è stato in grado di adsorbire il composto solforato. Inoltre, è stato rilevato che lo scambio dello ione  $Na^+$  con i cationi  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  non ha portato a nessun miglioramento delle capacità adsorbenti dei suddetti campioni. A conferma del ruolo positivo dei siti acidi nel fenomeno dell'adsorbimento dei composti solforati, la sostituzione dell' $Na^+$  con lo ione  $H^+$  per l'ottenimento della forma protonica ha portato alla comparsa di apprezzabili capacità adsorbenti per i campioni H-MAS-5 e H-BEA. Nessun miglioramento è stato invece riscontrato per i materiali H-BEA-h e H-Al-SBA-15. Per quest'ultimo campione, la capacità di adsorbire il 4,6-DMDBT è stata osservata dopo l'introduzione, per scambio ionico, dello ione  $Co^{2+}$ . Le isoterme di adsorbimento sono state pertanto determinate per i campioni H-MAS-5, H-BEA e Co-H-Al-SBA-15 ed il loro comportamento nelle prove di adsorbimento è stato confrontato con quello di una zeolite HY commerciale.

#### **3.2.1. Zeolite Y**

La zeolite Y esibisce una struttura tipica delle FAU (Faujasiti), con formula  $Na_{29}[Al_{58}Si_{134}O_{384}] \cdot (H_2O)_{240}$ . Possiede una struttura porosa tridimensionale (**Figura 3.1 (a)**) con pori che si estendono perpendicolarmente gli uni con gli altri nei piani x,

y, z; è inoltre caratterizzata da SBU (*secondary building units*) di unità 4, 6 e 6-6. Il diametro dei pori, il cui accesso è costituito da aperture formate da anelli a 12 membri di ossigeno, è pari a 7.4 Å. La struttura è inoltre caratterizzata dalla presenza di supercavità, contornate da 10 cavità sodalitiche (ottaedri troncati) (**Figura 3.1b**) connesse tra loro dalle facce esagonali. La cella unitaria è cubica ( $a = 24.7$  Å), con una simmetria  $Fd-3m$ .



**Figura 3. 1. Struttura della zeolite Y (a) e delle cavità sodalitiche (b).**

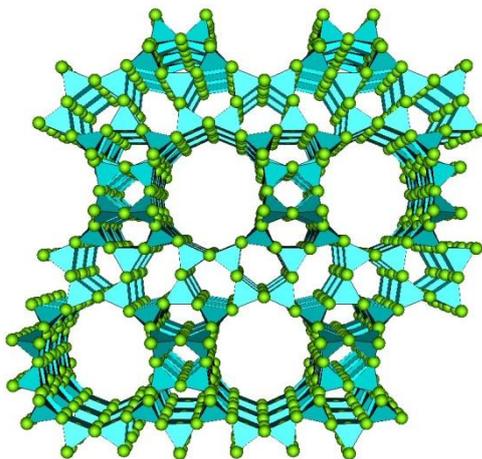
Gli usi più importanti della zeolite Y riguardano il cracking catalitico. Viene utilizzata nella sua forma acida nelle unità di hydrocracking per aumentare la resa in benzine e gasoli dal *crude oil*, rompendo le molecole paraffiniche più pesanti e trasformandole in gasolio e benzine. Catalizzatori di platino/palladio supportati su zeolite Y vengono utilizzati, sempre nel campo della raffinazione, per aumentare il contenuto di aromatici nei prodotti riformulati.

La zeolite Y nella sua forma ammoniacale, è stata fornita da Linde (LZ-Y 82(33-200)), ed è stata calcinata con la seguente programmata di temperatura: 500 °C (3 °C/min) per 4 h, per l'ottenimento della sua forma acida.

### 3.2.2. Zeolite Beta

La zeolite beta (BEA), è un alluminio-silicato caratterizzato da una struttura cristallina tridimensionale (**Figura 3.2**) con formula  $\text{Na}_7[\text{Al}_7\text{Si}_{57}\text{O}_{128}]$ . La famiglia delle zeoliti beta è costituita da 3 polimorfi: il polimorfo A, tetragonale (gruppo spaziale  $P4_122$ ),

polimorfi B e C, monoclini (C2/c e P2/c). La struttura dei micropori della zeolite beta è costituita da aperture di anelli a 12 membri, di dimensioni 7.6 x 6.4 Å e da canali trasversali costituiti da aperture di anelli a 10 membri, di dimensioni 5.5 x 6.5 Å. La zeolite BEA presenta una struttura porosa tridimensionale, ma al contrario della zeolite Y, questa non possiede supercavità.



**Figura 3. 2. Rappresentazione schematica della struttura BEA a cui appartiene la zeolite beta; riprodotta da Atlas of Zeolites database.**

Grazie alla sua struttura porosa e all'elevata acidità, la zeolite beta è un importante catalizzatore per un ampio spettro di reazioni, dove l'attività e la selettività giocano un ruolo rilevante (alchilazione di aromatici, adsorbimento di idrocarburi da gas di emissione, riduzione di NO<sub>x</sub>, reazione di Fiedel Crafts).

La zeolite beta è stata sintetizzata in accordo con la procedura riportata [23]: in una tipica sintesi di una BEA con rapporto Si/Al pari a 22

- si pesano in un becker
  - 0.16 g di NaOH
  - 0.30 g di NaAlO<sub>2</sub>
  - 25 mL di TEAOH al 20 wt %
  - 4.8 g di SiO<sub>2</sub>

e si lasciano sotto agitazione per 1 h a temperatura e pressione ambiente.

- Dopo aver agitato per 24 h, sempre in condizioni ambiente, la miscela si trasferisce in autoclave a 140 °C per 7 giorni per la cristallizzazione.
- Il prodotto solido si raccoglie per filtrazione, si essicca in stufa per una notte a 80 °C e si calcina a 550 °C (2 °C/min) per 5 h.

Dalla forma sodica si passa alla forma scambiata con  $\text{NH}_4^+$  trattando per tre volte il campione con 25 mL di  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  2M per grammo di solido a 80 °C per 1 h. Dopo lo scambio, il campione viene calcinato in muffola a 500 °C (3 °C/min) per 4 h, per l'ottenimento della forma protonica HBEA.

### 3.2.3. MAS-5

Per la descrizione e per la sintesi del materiale Al-SBA-15 in forma sodica, si rimanda al *Capitolo 2 (Paragrafo 2.2.1.2)*.

### 3.2.4. Al-SBA-15

Per la descrizione e per la sintesi del materiale Al-SBA-15 in forma sodica, si rimanda al *Capitolo 2 (Paragrafo 2.2.1.1)*.

La forma protonica di Al-SBA-15 è stata ottenuta previo scambio con  $\text{NH}_4^+$  e successiva calcinazione, analogamente a quanto descritto per la zeolite beta.

Per quanto riguarda lo scambio ionico  $\text{H}^+/\text{Co}^{2+}$ , si è proceduto come riportato in [20]: per ottenere il campione Co-H-Al-SBA-15, il solido H-Al-SBA-15 viene messo a contatto a temperatura ambiente con una soluzione di  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.2 M per un tempo di 24 h. Il materiale così ottenuto viene essiccato a 125 °C per una notte e successivamente calcinato a 500 °C per 20 h (10 °C/min).

## 3.3. Caratterizzazione

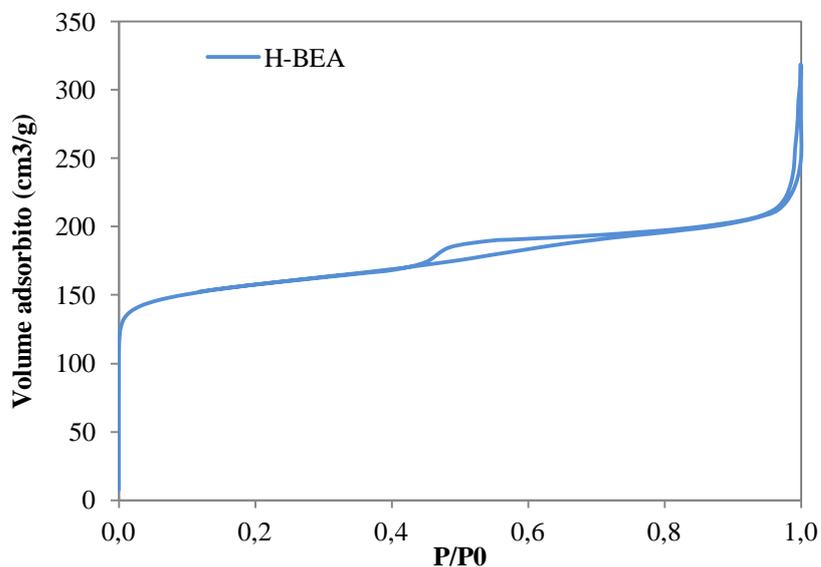
Gli adsorbenti descritti nel paragrafo 3.2 sono stati caratterizzati mediante adsorbimento-desorbimento di  $\text{N}_2$  a -196 °C, XRD, analisi chimica (ICP-AES) e microcalorimetria. Per le procedure di preparazione dei campioni per l'analisi e le modalità di utilizzo delle tecniche di caratterizzazione si rimanda all'*Appendice A*.

### 3.3.1. Adsorbimento-desorbimento di $\text{N}_2$ a -196 °C

I risultati dell'analisi tessiturale degli adsorbenti utilizzati sono mostrati nelle Figure 3.4 e 3.5 e riassunti nella Tabella 3.2. Le isoterme di adsorbimento-desorbimento di  $\text{N}_2$  dei campioni HY e H-BEA (*Figura 3.3*) presentano un rapido aumento della

quantità adsorbita per bassi valori di  $p/p_0$ , seguito da un plateau, tipiche dei solidi a carattere microporoso (isoterme del tipo I secondo la classificazione IUPAC) [24].

L'analisi dettagliata della isoterma è stata effettuata utilizzando il metodo di Dubinin-Radushkevich (DR), appropriato al carattere microporoso dei materiali in esame. Il metodo prevede la costruzione del cosiddetto DR-plot. Dall'intercetta e dalla pendenza della parte lineare del DR-plot si ricavano, rispettivamente, il valore del volume microporoso totale e dell'area superficiale microporosa. I valori sono riportati in **Tabella 3.2**.



**Figura 3. 3.** Isotherme di adsorbimento-desorbimento di  $N_2$  a  $-77$  K per H-BEA.

La **Figura 3.4** mostra le isoterme dei materiali Co-H-Al-SBA-15 e H-MAS-5. Il campione Co-H-Al-SBA-15 presenta una isoterma di tipo IV (classificazione IUPAC), tipica dei solidi mesoporosi, con un ciclo di isteresi di tipo H1, tipico di impaccamenti regolari nella struttura e nelle dimensioni.

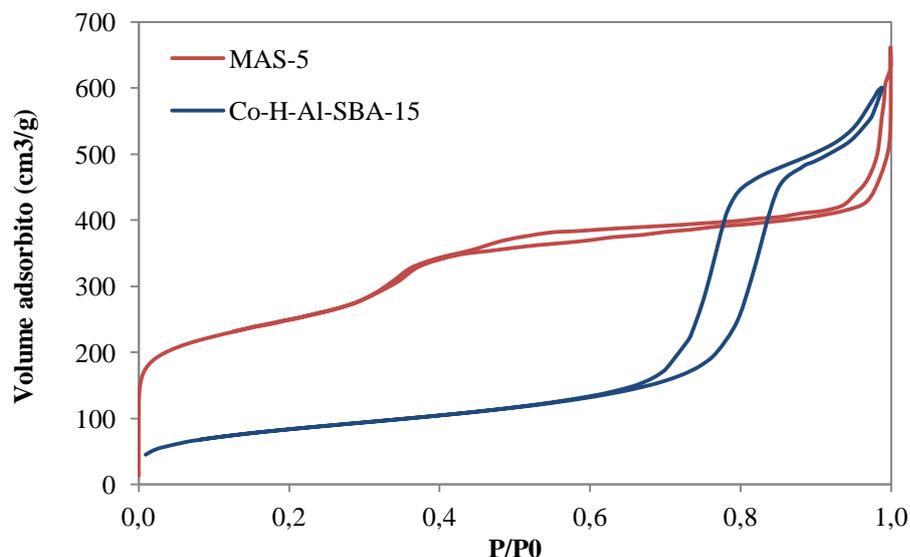


Figura 3. 4. Isotherme di adsorbimento-desorbimento N<sub>2</sub> per H-MAS-5 e Co-H-Al-SBA-15.

Per il campione MAS-5, si osserva invece un'isoterma non classificabile tra quelle IUPAC. Questa, infatti, accanto ad elevati volumi di gas adsorbito a bassi valori di  $p/p_0$  (andamento caratteristico dei materiali microporosi), in corrispondenza del valore di  $p/p_0$  pari a 0.3, presenta un gradino, dovuto ad un ulteriore aumento del volume di gas adsorbito, indice di un doppio sistema poroso. Si osserva inoltre la presenza di un'isteresi del tipo I, ascrivibile all'adsorbimento in un sistema mesoporoso ordinato nella struttura e nelle dimensioni. L'isteresi osservata a valori di  $p/p_0$  vicini all'unità, è invece attribuibile alla porosità originata dai vuoti interparticellari.

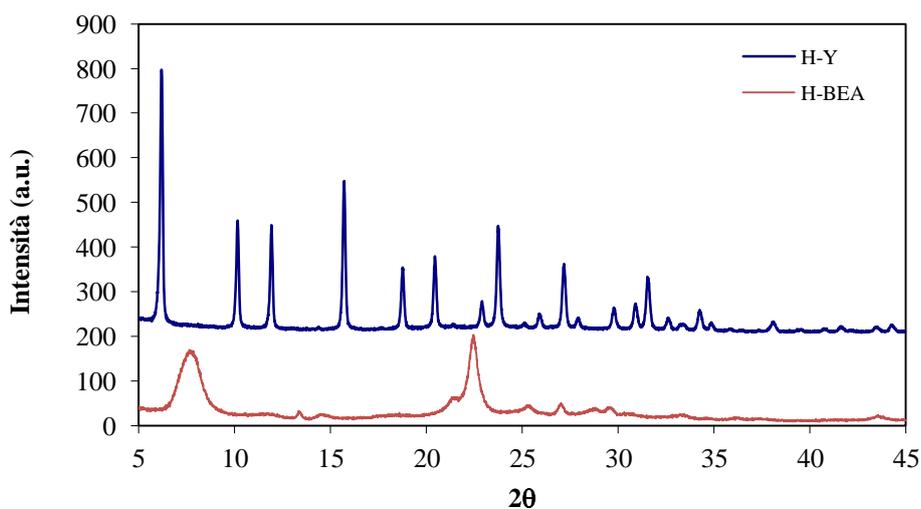
Nella **Tabella 3.2**, oltre alle proprietà tessiturali (area superficiale, volume poroso e diametro medio dei pori) dei materiali utilizzati, viene riportato il rapporto Si/Al, determinato mediante analisi ICP-AES.

**Tabella 3. 3. Proprietà tessiturali degli adsorbenti utilizzati nell'adsorbimento del 4,6 DMDBT.**

Adsorbente	Si/Al	Co <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	As (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (Å)
H-Y	1.9	-	1003	0.26	7
H-BEA	22	-	656	0.23	5.4
H-MAS-5	7	-	368	0.13	5.4; 30
Co-H-Al-SBA-15	13	14	292	0.92	99

### 3.3.2. Diffrazione dei raggi X

I pattern di diffrazione dei raggi X per la zeolite H-Y e per quella H-BEA, sono mostrati **Figura 3.5**. Il pattern di diffrazione per la zeolite H-Y, registrato nell'intervallo 5-45 di  $2\theta$ , mostra picchi stretti e intensi, tipico per materiali cristallini. Le riflessioni sono state confrontate con quelle riportate in Atlas Zeolites.



**Figura 3. 5. Pattern di diffrazione ai raggi X della zeolite H-Y e H-BEA.**

Lo spettro di diffrazione ai raggi X per la zeolite BEA, evidenzia una cristallinità minore rispetto alla zeolite Y. L'attribuzione della struttura è stata eseguita sulla base delle riflessioni più intense e caratteristiche della struttura a 7.73 e 22.1 di  $2\theta$ . Il picco a 7.73  $2\theta$  è caratteristico per l'attribuzione del polimorfo della zeolite BEA. In questo caso la presenza di un unico picco a 7.73 $2\theta$  è indice della presenza di entrambi i polimorfi A e B.

Per quanto riguarda i campioni H-MAS-5 e Co-H-Al-SBA-15 i pattern di diffrazione ai raggi X raccolti a basso angolo (0.5-5 ,  $2\theta$ ), hanno evidenziato picchi riconducibili ai piani (100), (110), (200), riflessioni associate alla geometria esagonale  $p6mm$ . Ad alto angolo non si osservano riflessioni caratteristiche, considerazione che conferma il carattere amorfo di questi materiali.

### 3.4. Adsorbimento in fase liquida del 4,6 DMDBT

I risultati relativi agli equilibri di adsorbimento del 4,6 DMDBT da soluzioni di n-Eptano sono mostrati nelle **Figure 3.6 e 3.7** per i diversi adsorbenti. I campioni, prima delle prove di adsorbimento, sono stati trattati in stufa alla temperatura di 105°C, con lo scopo di rimuovere l'acqua e di liberare così i siti sui quali avviene l'adsorbimento del composto solforato.

La quantità di 4,6 DMDBT adsorbita è riportata in funzione della concentrazione di equilibrio nella fase liquida. Le costanti di equilibrio dell'adsorbimento e la quantità adsorbita a saturazione sono state calcolate fittando i dati sperimentali delle isoterme con l'equazione di Langmuir, riportata di seguito:

$$n = \frac{n_m K_c}{1 + K_c}$$

Tale equazione si basa su una serie di assunzioni: (1), l'adsorbimento avviene su un numero fisso di siti ben definiti, tutti equivalenti da un punto di vista energetico (siti omogenei); (2), non si hanno interazioni tra molecole adsorbite su siti adiacenti; (3) l'adsorbimento procede sino alla formazione di un monostrato. Nonostante questa equazione nasca per descrizione di un sistema gas-solido, esistono numerose applicazioni a sistemi solido-liquido, ottenendo una buona previsione del comportamento osservato sperimentalmente.

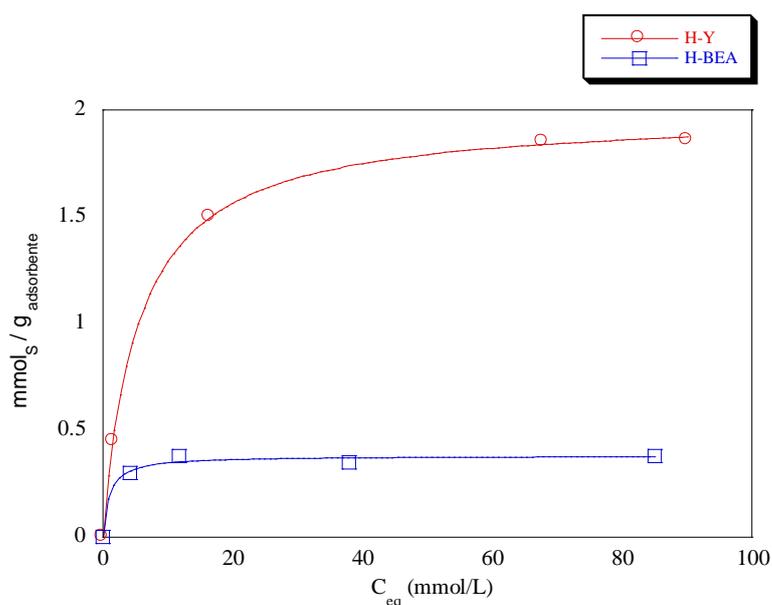


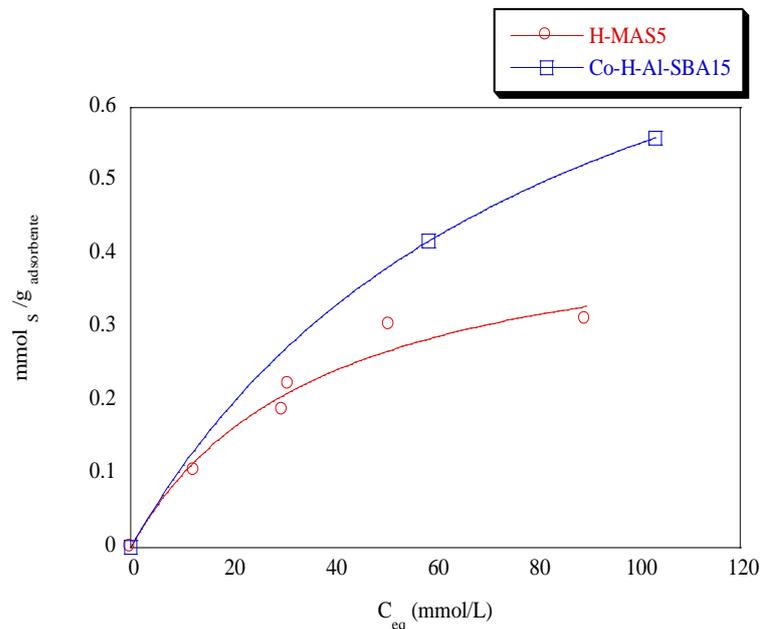
Figura 3. 6. Isotherme di adsorbimento di 4,6 DMDBT per H-Y e H-BEA.

Dalle isoterme per la zeolite HY e H-BEA (*Figura 3.6*) si può osservare, per entrambi i campioni, un aumento della quantità di zolfo adsorbito per bassi valori di concentrazione, andamento che riflette la natura microporosa di questi materiali.

Il campione HY mostra una capacità di adsorbimento a saturazione decisamente superiore ( $1.9 \text{ mmol/g}_{\text{adsorbente}}$ ) rispetto alla zeolite H-BEA ( $0.4 \text{ mmol/g}_{\text{adsorbente}}$ ). Dalla *Tabella 3.2* si può osservare che il volume microporoso dei due campioni è confrontabile. La differenza nella capacità di adsorbimento può essere spiegata dal diverso valore del rapporto Si/Al, da cui dipende l'acidità del materiale, sia in termini di numero che di forza intrinseca dei siti. L' influenza del rapporto Si/Al è stata anche confermata da studi riportati in letteratura [11,12], nei quali si riporta l'importanza del rapporto Si/Al nell'adsorbimento del tiofene. Analogamente si può ritenere che un aumento del contenuto di alluminio favorisca l'adsorbimento del composto solforato. Si può anche considerare che questa differenza nell'adsorbire il 4,6 DMDBT sia dovuta alla presenza delle supercavità nella struttura tridimensionale della zeolite H-Y, le quali consentono un accumulo del composto adsorbito. Studi più approfonditi hanno infatti evidenziato la presenza sul materiale adsorbito del dibenzotiofene, prodotto dalla reazione di dealchilazione del 4,6 DMDBT. È ragionevole ritenere che l'accumulo del composto solforato, confinato nelle supercavità fornisca il giusto campo di forze, necessarie per la dealchilazione.

Anche la cristallinità della zeolite, come si riporta [11, 12] gioca un ruolo fondamentale nelle capacità di adsorbimento. Il più elevato adsorbimento per la zeolite HY, piuttosto che per H-BEA, è attribuibile alla diversità nella struttura dei due materiali. Si rammenta infatti, che le capacità adsorbenti dei materiali sono influenzate positivamente da un aumento della cristallinità dei materiali utilizzati.

Per quanto riguarda gli adsorbenti allumino-silicati a carattere mesoporoso, H-MAS-5 e Co-H-Al-SBA-15, l'andamento delle curve di adsorbimento (*Figura 3.7*) è diverso rispetto a quello osservato per le zeoliti. In questo caso non si osserva un ripido aumento della quantità di zolfo adsorbita per bassi valori di concentrazione di equilibrio. Questo risultato sembra indicare una minore interazione adsorbente/adsorbato.

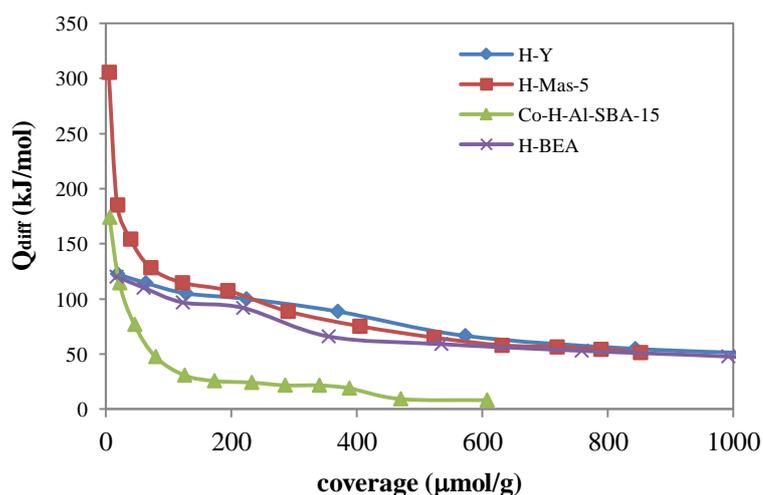


**Figura 3. 7. Isotherme di adsorbimento di 4,6 DMDBT per H-MAS5 e Co-H-Al-SBA15.**

I valori della costante di equilibrio dell'adsorbimento ( $K_C$ ), determinata dalla equazione di Langmuir, esprime l'affinità tra l'adsorbente e la specie adsorbita, si osserva che quelli relativi ai materiali zeolitici sono superiori di almeno un ordine di grandezza rispetto ai materiali mesoporosi. E' interessante osservare che il materiale H-MAS-5, caratterizzato dalla presenza di una doppia distribuzione dei pori, in cui le pareti dei mesopori ordinati dell'SBA-15 sono costituite dalla struttura microporosa della zeolite BEA, possiede capacità adsorbenti paragonabili a quelle del campione H-BEA. I valori del carico di 4,6-DMDBT a saturazione, stimati mediante l'applicazione dell'isoterma di Langmuir, sono infatti paragonabili (0.46 e 0.38 mmol<sub>S</sub>/g<sub>ads</sub> per H-MAS-5 e H-BEA, rispettivamente). Tale risultato sembra indicare che la presenza della mesoporosità, introdotta allo scopo di influenzare positivamente la diffusione del 4,6-DMDBT stericamente ingombrante, non migliori le capacità adsorbenti del corrispondente materiale microporoso. A questo riguardo sarebbe stato interessante studiare l'adsorbimento del 4,6-DMDBT su una HY gerarchica, i cui diversi tentativi di sintesi, effettuati seguendo la metodica dettagliata riportata in [25], non hanno purtroppo portato alla sintesi del materiale desiderato. Per quanto riguarda il materiale Co-H-Al-SBA-15, il carico totale è risultato pari a circa

1 mmol<sub>S</sub>/g<sub>ads</sub>; tale valore, seppure apprezzabile, è circa la metà rispetto a quello della zeolite HY. E' bene ricordare che il corrispondente materiale H-Al-SBA-15 non è capace di adsorbire il composto solforato. La presenza del Co<sup>2+</sup> è quindi fondamentale per l'instaurarsi del fenomeno di adsorbimento mediante formazione di un complesso π per interazione tra il metallo e lo S del 4,6 DMDBT, come riportato in [2].

Al fine di valutare l'effetto dell'acidità e della forza dei siti acidi nell'adsorbimento, sono state condotte misure microcalorimetriche di NH<sub>3</sub>. In **Figura 3.8** sono riportati i calori differenziali sviluppati (kJ/mol) in funzione del grado di ricoprimento (μmol/g) per le zeoliti e per i materiali mesoporosi. H-Y, H-BEA e H-MAS-5 presentano calori differenziali abbastanza simili tra di loro. Dopo una un ripida diminuzione del Q<sub>diff</sub> per bassi ricoprimenti, si osserva la comparsa di un plateau intorno a 100 kJ/mol, indice della presenza di una numerosa famiglia di siti di forza omogenea. Per quanto riguarda la zeolite Co-H-Al-SBA-15, si parte da calori differenziali più bassi, raggiungendo il plateau intorno a calori differenziali di 50 kJ/mol.



**Figura 3. 8. Microcalorimetria di NH<sub>3</sub> per i campioni H-Y, H-BEA, H-MAS-5 e Co-H-Al-SBA-15.**

Sulla base dei risultati di adsorbimento del 4,6 DMDBT, sembra che a parità di acidità, come nel caso di H-Y e H-BEA, le cui isoterme si sovrappongono, sia fondamentale la presenza delle supercavità.

Dalla distribuzione della forza dei siti acidi si può osservare infatti che H-Y, H-BEA e H-MAS-5 presentano una

### **3.5. Conclusioni**

In questo capitolo è stato trattato l'adsorbimento in fase liquida del 4,6 DMDBT su adsorbenti allumino-silicati. I risultati delle prove preliminari hanno dimostrato l'incapacità di adsorbimento del 4,6 DMDBT per tutti dei materiali sintetizzati, quando utilizzati in forma sodica (Na-BEA, Na-MAS-5). La sostituzione dell' $\text{Na}^+$  con lo ione  $\text{H}^+$  per l'ottenimento della forma protonica ha portato invece, alla comparsa di apprezzabili capacità adsorbenti per i campioni H-MAS-5 e H-BEA.

Non è stato invece riscontrato alcun miglioramento per i materiali con caratteristiche di mesoporosità, H-BEA-h e H-Al-SBA-15. Per quest'ultimo campione, la capacità di adsorbire il 4,6-DMDBT è stata osservata solo dopo l'introduzione, per scambio ionico, dello ione  $\text{Co}^{2+}$  (Co-H-Al-SBA-15). Questo fatto induce a pensare che la presenza di mesopori, non faciliti l'instaurarsi di interazioni favorevoli per il fenomeno dell'adsorbimento. Si ritiene pertanto, che tutto il composto solforato adsorbito, sia dovuto all'interazione del  $\text{Co}^{2+}$  con lo zolfo, dando luogo alla formazione del complesso- $\pi$ .

La superiorità nell'adsorbimento del 4,6 DMDBT per la zeolite H-Y rispetto agli altri materiali può essere spiegata considerando la struttura di tale adsorbente e la sua acidità intrinseca, sia in termini di rapporto Si/Al, sia in termini di forza intrinseca dei siti. Si ricorda infatti, che questa zeolite mostra una maggiore cristallinità, ed è dotata di supercavità, plausibilmente responsabili dell'accumulo del composto solforato e della sua dealchilazione. Questa reazione rende il 4,6 DMDBT meno ingombrato stericamente e quindi facilita l'adsorbimento sui siti acidi.

## **Bibliografía**

- [1] Y. Sano, K. Sugaraha, K. Choi, Y. Korai, I. Mochida, **Fuel** **84**, (2005), 903-910
- [2] R.T. Yang, J. Hernandez-Maldonado, F. H. Yang, **Science**, **301** (2003) 79
- [3] C. O. Ania and T. J. Bandosz, **Carbon**, 2006, **44**, 2404–2412;
- [4] C. Shalaby, X. Ma, A. Zhou and C. Song, **Energy Fuels**, 2009, **23**
- [5] J. G. Park, K. C. Hyun, K. B. Yi, J. H. Park, S. Han, S. H. Cho, J. N. Kim, **Appl. Catal., B: Env.** **81** (2008) 244–250
- [6] Q. Gongshin, **Ph.D. Dissertation**, University of Michigan, 2006
- [7] S. Y. Yu, T. Waku, E. Iglesia, **Applied Catalysis A: General** **242** (2003) 111–121
- [8] A. Chica, K. G. Strohmaie, E. Iglesia, **Applied Catalysis B: Environmental** **60** (2005) 231–240
- [9] A. Chica, K. Strohmaier, E. Iglesia, **Langmuir** **20** (2004) 10982-10991
- [10] S. Y. Yu, J. Garcia-Martinez, W. Li,za G. D. Meitznerb, E. Iglesia, **Phys.Chem. Chem.Phys.****4** (2002), 1241
- [11] C. Delitala , E. Cadoni, D. Delpiano, D. Meloni, M.D. Alba, A.I. Becerro, I. Ferino, **Microporous and Mesoporous Materials** **118** (2009) 11–20
- [12] C. Delitala, E. Cadoni, D. Delpiano, D. Meloni, S. Melis, I. Ferino, **Microporous and Mesoporous Materials** **110** (2008) 197–215
- [13] C. O. Ania, J. B. Parra, A. Arenillas, F. Rubiera, T. J. Bandosz , J. J. Pis, **Appl. Surf. Sci.** **253** (2007) 5899–5903
- [14] Y. Gong, T. Dou, S. Kang, Q. Li, Y. Hu, **Fuel Proc. Techn.** **90** (2009) 122
- [15] S. G. McKinely, R. J. Angelici, **Chem. Comm.** 2003, 2620
- [16] J. Hernandez-Maldonado, F. H. Yang, G. Qi, R. T. Yang, **Appl. Catal. B: Env.** **56**, (2005), 111
- [17] J. Hernandez-Maldonado, F. H. Yang, **Ind. Eng. Chem. Res.** **42** (2003) 123

- [18] *J. Hernandez-Maldonado, S. D. Stamatidis, F. H. Yang, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 769*
- [19] *L. Yang, Y. Wang, D. Huang, G. Luo, Y. Dai, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 579*
- [20] *W- Li, J. Xing, X. Xiong, J. Huang, H. Liu, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006), 2845*
- [21] *A.T. Shah, B. Li, Z.E. A. Abdalla, Micr. Mes. Mater. 130 (2010) 248*
- [22] *H. Chen, Y. Wang, F. H. Yang, R.T. Yang, Chem. Eng. Sci. 64 (2009) 5240*
- [23] *F.S. Xiao, L.Wang, Angew. Chem. Int. Ed., 45 (2006) 3090*
- [24] *F. N. Gu, F. Wei, J.Y. Yang, N. Lin, Wei, G. Lin, Y. Wang, J. H. Zhu, Chem. Mater. 22 (2010) 2442–2450*
- [25] *Roquerol F., Roquerol J., Sing K., Adsorption by Powders & Porous Solids, Principles, Methodologies and Applications, 1999, Academic Press, London*

## **Capitolo 4**

### ***Adsorbimento in fase liquida del 4,6-DMDBT su composti metallo organici***

In questo capitolo verranno descritte le principali caratteristiche dei composti metallo-organici, i cosiddetti metal-organic framework (MOF), focalizzando l'attenzione sulle loro proprietà di tessitura. Verranno poi elencate e descritte brevemente le procedure di sintesi (solvotermale, microonde, sonochimica e meccanochimica). Seguirà lo stato dell'arte e le principali applicazioni di questi materiali nei diversi campi della chimica (adsorbimento e/o stoccaggio di gas, purificazione di gas, stoccaggio e rilascio di farmaci, adsorbimento in fase liquida di composti solforati).

Successivamente verranno riportati e discussi i risultati delle caratterizzazioni (adsorbimento-desorbimento  $N_2$ , SEM, diffrazione dei raggi X, ICP, CHNS e microcalorimetria di  $NH_3$ ) e delle prove di adsorbimento/rigenerazione nella rimozione del composto solforato modello (4,6-DMDBT), ottenuti sia sui MOF preparati *ex-novo* con il metodo meccanochimico, che sui MOF commerciali (C300 ed F300), utilizzati per confronto.

## 4.2 MOF: descrizione, caratteristiche e sintesi

### 4.1.2 Descrizione e caratteristiche dei MOF

I *MOF*, anche noti come polimeri di coordinazione porosi, sono polimeri cristallini con elevate aree superficiali, costituiti da ioni metallici o unità polinucleari, connessi da *linker* organici attraverso forti legami. Concettualmente, non ci sono differenze tra questi materiali ibridi e quelli totalmente inorganici. Infatti, lo scheletro tridimensionale può essere descritto per entrambi dall'unione di *SBU* (*secondary building units*). Le *SBU* inorganiche contengono solo specie tetraedriche di origine inorganica ( $\text{SiO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{AsO}_4$ ,  $\text{SO}_4$ ), associate a cationi metallici, mentre nelle *SBU* dei materiali ibridi, le specie anioniche sono sostituite dai *linker* organici.

Un'importante caratteristica dei MOF, che rende questi materiali molto interessanti, è che la loro struttura, i pori e la funzionalizzazione possono essere, in linea di principio, controllate dalla scelta del metallo e della parte organica usati nella sintesi. Questo fatto rende evidente l'estensione del numero di possibili combinazioni tra la parte inorganica e quella organica.

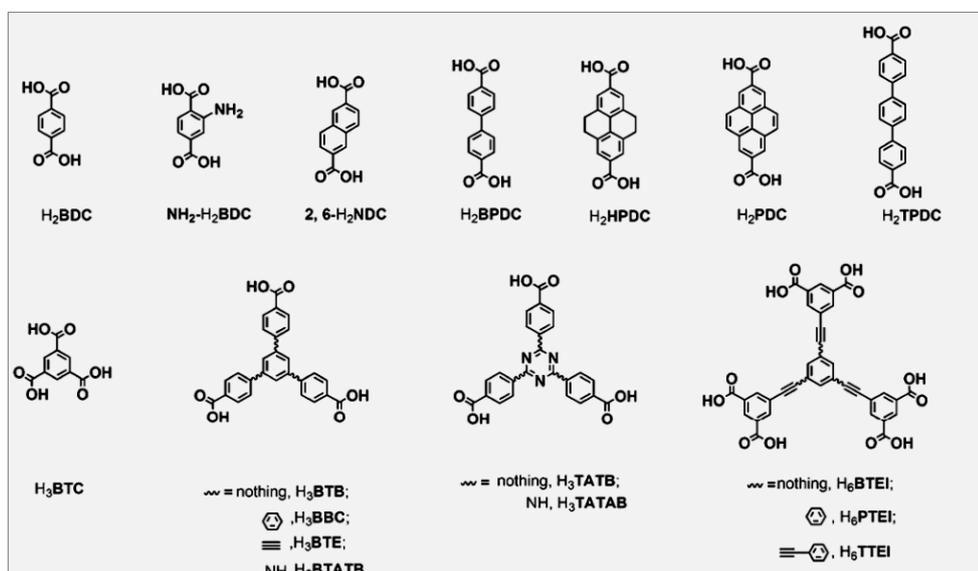


Figura 4. 1. Principali leganti usati nella costruzione dei MOF [1].

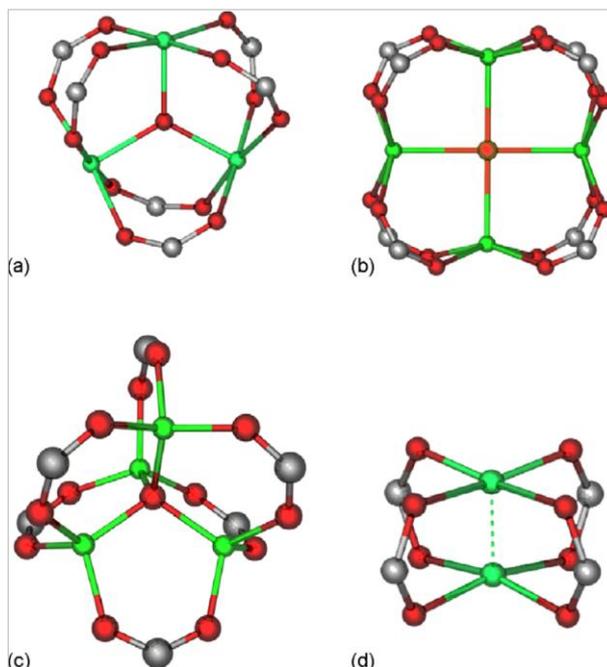
I *linker*, la parte organica del materiale, devono essere sufficientemente rigidi, tali da garantire una robustezza al sistema permanente di pori. Per questo motivo, i leganti tipicamente utilizzati sono fenoli o polifenoli, che portano alla formazione di siti di

coordinazione e gruppi funzionali con una flessibilità ridotta e con un limitato grado di rotazione (**Figura 4.1**).

Tra i leganti con queste caratteristiche, i *linker* carbossilati sono tra i più largamente usati per realizzare i MOF con elevata stabilità termica e chimica.

Come i *linker* organici, anche le *SBU* devono essere sufficientemente robuste, e per questa ragione, sono spesso costituite da unità metalliche di- o polinucleari, dotate di forti legami metallo-ossigeno.

In **Figura 4.2** sono riportati alcuni arrangiamenti degli atomi metallici all'interno dei MOF. In ognuno dei casi, gli angoli tra due ioni metallici sono formati dagli atomi di coordinazione del legante organico, controllando così l'orientazione dei *linker*. Recentemente, è stato dimostrato [2] che la geometria delle SBU dipende non solo dal legante e dal tipo del metallo usato, ma anche dal rapporto legante/metallo, dal solvente e dal tipo di anione usato per bilanciare la carica dello ione metallico. È quindi possibile (valutando la geometria e la chimica della SBU e del linker organico) predire la struttura, considerando invariata la topologia della struttura dell'unità SBU utilizzata, qualsiasi sia l'associazione chimica.



**Figura 4.2.** Rappresentazione strutturale di alcune SBU: (a) trigonale planare, (b) quadrato planare, (c) tetraedrico, (d) tetragonale paddlewheel.

I pori dei MOF possono variare di dimensioni a seconda dei reagenti utilizzati nella sintesi. I meso-MOF (aperture dei pori comprese tra 20 Å e 500 Å) e anche quelli dotati di macropori (aperture dei pori maggiori di 500 Å) sono di notevole interesse in molti settori della chimica (catalisi, stoccaggio e rilascio di farmaci, etc.). I materiali microporosi hanno pori di dimensioni inferiori ai 20 Å, le cui pareti interagiscono fortemente con le molecole 'ospiti', rendendo perciò questi materiali ottimi candidati per applicazioni nella separazione e nello stoccaggio di gas.

La più grande differenza tra i solidi porosi come zeoliti, carbone e ossidi, e le strutture metallo-organiche è la totale mancanza, in queste ultime, di volumi non accessibili. Sebbene siano note le elevate aree superficiali dei carboni attivati e di alcune zeoliti, è l'assenza di volumi morti nei MOF che li rende i materiali porosi a più elevata area superficiale (MOF-177, area superficiale 4500 m<sup>2</sup>/g).

#### 4.1.3 Sintesi dei MOF

Solitamente la sintesi di un MOF coinvolge il riscaldamento (circa 300°C) di una miscela del legante e del sale del metallo in un solvente per 12-48 ore (sintesi solvotermale). Questa procedura porta alla formazione di cristalli di elevata qualità, ma ha lo svantaggio di necessitare di lunghi periodi di sintesi e di portare alla produzione di piccole quantità del materiale desiderato. I solventi utilizzati (alcooli, dialchil-formammide, piridina) sono spesso costosi e rendono difficile lo *scale-up*.

Mueller e collaboratori, alla BASF, sono stati i primi ad aver realizzato uno *scale-up* di un MOF, il MOF-5, producendo 50 g di materiale utilizzando ben 6 L di solvente [3].

In aggiunta a questo metodo standard, in letteratura vengono riportate altre strategie di sintesi, che hanno come obiettivo principale la riduzione dei tempi di reazione e delle quantità di solvente usate, in modo tale da limitare i costi nel passaggio dagli esperimenti di laboratorio alla produzione per la commercializzazione, mantenendo inalterate le proprietà del materiale. Di seguito si riportano alcuni cenni ed esempi della sintesi dei MOF mediante metodi alternativi alla preparazione solvotermale: sintesi per opera di microonde, sintesi meccanochimica e sonochimica.

Le microonde sono spesso utilizzate per accelerare la velocità della reazione chimica, il cui aumento è dovuto probabilmente all'improvviso incremento della temperatura

delle molecole che assorbono le microonde. Il primo MOF sintetizzato mediante questa procedura è stato il materiale IRMOF-1 (MOF-5) [3]; questo metodo di sintesi ha ridotto drasticamente i tempi di reazione, portando alla produzione di microcristalli. L'ottimizzazione della sintesi del MOF-5 mediante microonde ha rivelato che un riscaldamento di 30 minuti produce circa un grammo di materiale con proprietà simili a quelle del materiale ottenuto mediante riscaldamento convenzionale. Successivamente, studi più approfonditi sul meccanismo di azione delle microonde condotti su Cu-BTC (HKUST-1) [5], hanno portato a suggerire che l'incremento della velocità di reazione sia dovuta ad un aumento della velocità di nucleazione, e non alla velocità di crescita dei cristalli. La sintesi mediante microonde viene anche utilizzata per sintetizzare film con i microcristalli di MOF: nella preparazione della membrana ZIF-8, il MOF viene fatto crescere su titania, mediante l'impiego di microonde [5].

Un altro metodo che produce piccoli cristalli di MOF, diminuendo i tempi di reazione, è la sintesi sonochimica. La velocità di accelerazione nell'irradiazione sonochimica proviene dalla formazione e dal collasso di bolle nella soluzione, fenomeno chiamato cavitazione acustica, la quale producendo elevatissime temperature (maggiori di 5000 K) e pressioni puntuali, dà luogo a riscaldamenti e raffreddamenti estremamente veloci. Il MOF-5 è stato sintetizzato mediante irradiazione sonochimica, dando origine a un materiale con cristalli di dimensioni simili (5-25  $\mu\text{m}$ ) a quelli prodotti per microonde o riscaldamento convenzionale [6]. Nonostante si sia raggiunto l'obiettivo di ridurre il tempo di sintesi e le elevate temperature coinvolte nella sintesi solvotermale, questo metodo non permette il controllo delle dimensioni dei cristalli e porta in alcuni casi anche alla formazione di differenti fasi dello stesso MOF [7].

Anche se la sintesi dei MOF mediante microonde o irradiazione sonochimica riducono sensibilmente il tempo della preparazione, avvengono sempre mediante l'uso di solventi. Al contrario, il metodo mecanochimico è una procedura che non prevede l'utilizzo di solvente (*solvent-free*). In questa tecnica, una miscela del *linker* organico e del sale metallico vengono polverizzati insieme in un mulino a biglie per

produrre il MOF desiderato. Diversi MOF sono stati prodotti mediante questa tecnica e quasi tutti hanno dato luogo alla formazione di prodotti cristallini [8,9].

In questo tipo di sintesi sono utilizzati *linker* con bassi punti di fusione e metalli che sono facilmente disidratabili o che rilasciano solventi durante la reazione (per esempio acido acetico), poiché questi promuovono la reazione.

Friscic et al. hanno studiato una variante della sintesi meccanochimica chiamata *liquid-assisted grinding (LAG)*, nella quale una piccola quantità di solvente viene aggiunta nella miscela di reazione [10]. Questi stessi ricercatori hanno rilevato che, variando la quantità di solvente nella miscela di acido fumarico e ZnO, è possibile ottenere polimeri di coordinazione a una, due e tre dimensioni (1D, 2D, 3D), dimostrando la variabilità delle strutture di questi materiali.

Un ulteriore vantaggio di questi materiali è la possibilità di modificare post-sintesi la loro struttura. Attraverso le modificazioni post-sintesi (PSM), si può introdurre nella struttura già esistente una funzionalità chimica, eliminando la necessità di sviluppare nuove sintesi. La produzione di MOF funzionalizzati può avere applicazioni nella catalisi e nello stoccaggio di gas, quando è necessario modificare le proprietà superficiali e la geometria dei pori dei materiali.

### **4.3 MOF: stato dell'arte**

I MOF costituiscono uno dei più importanti e recenti sviluppi dei materiali porosi con potenziali applicazioni in diversi settori della chimica.

Tra le possibili applicazioni i MOF trovano impiego:

- nell'adsorbimento selettivo e separazione di gas
- nella purificazione di gas
- nello stoccaggio di gas
- nella catalisi eterogenea
- nell'adsorbimento, stoccaggio e rilascio di farmaci
- nella fisica applicata
- nell'adsorbimento di composti solforati in fase liquida

#### 4.2.2 Adsorbimento selettivo e separazione di gas

Nella separazione per adsorbimento vengono comunemente impiegati adsorbenti come zeoliti, setacci molecolari, nanotubi di carbonio, alluminio-silicati e gel di silice che sfruttano le differenze di forma, di dimensioni e di funzionalità chimiche tra le molecole dei gas da separare. I MOF, grazie alla loro proprietà modificabili, rappresentano una nuova classe di materiali utili per la separazione di miscele. I MOF possono essere depositati su film sottili o fatti crescere direttamente come film sottili. Won et al. [11] hanno utilizzato per la prima volta un polimero impregnato con il MOF Cu-4,4'-bipiridina in un polisolfone vetroso amorfo, raggiungendo elevate selettività con la miscela H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

Guo et al. [12] hanno studiato per primi la separazione di gas mediante l'impiego di membrane-MOF. Hanno sintetizzato film di Cu-BTC su una rete di rame di 400 mesh, e successivamente testato questo materiale per la separazione di una miscela gassosa binaria costituita da H<sub>2</sub> e uno dei seguenti gas: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, e N<sub>2</sub>. Questa membrana presenta una buona permeabilità nei confronti dell'H<sub>2</sub> (circa  $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), mantiene la sua efficienza di separazione per 25 ore e può essere riutilizzata con una piccola perdita di funzionalità.

L'eccellente permeabilità all'H<sub>2</sub> e la facilità di rigenerazione rendono il MOF Cu-BTC un adsorbente migliore delle tradizionali zeoliti per l'impiego nei processi di separazione e purificazione di H<sub>2</sub> da miscele gassose [13].

Recentemente Couck et al. [14] hanno ottenuto una soddisfacente separazione di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> gassosi, utilizzando il materiale MIL-53(Al), funzionalizzato con gruppi amminici. Le molecole di CO<sub>2</sub>, a causa dell'elevato momento di quadrupolo, interagiscono con i gruppi amminici contenuti nell'adsorbente, mentre le molecole di CH<sub>4</sub> attraversano la colonna impaccata con il MOF portando ad una buona separazione dei due gas nelle condizioni di pressione e temperatura ambiente.

In **Tabella 4.1** si riportano le principali applicazioni dei MOF nella separazione, adsorbimento e purificazione di gas.

**Tabella 4. 1. Recenti utilizzi dei MOF nelle separazioni.**

<b>MOF</b>	<b>Componenti della miscela</b>	<b>Riferimenti</b>
<b>Zn-BDC-1,4-diazabicyclo[2.2.2] octane</b>	p-, o-, m-xilene, etilbenzene	[15]
<b>MIL-53(Al)</b>	CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub>	[16]
<b>MOF-5 (membrane)</b>	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub>	[17]
<b>Mg-MOF-74</b>	CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	[18]
<b>HKUST-1</b>	CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub>	[19]
<b>MIL-53(Cr)</b>	CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	[20]
<b>Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> (membrane)</b>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> /NH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	[12]
<b>MOF-5 (membrane)</b>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	[21], [22]
<b>MOF-5 MOF-505 MOF-177 UCMC-150 HKUST-1</b>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , SF <sub>6</sub> benzotiofene/isoottano dibenzotiofene/isoottano dimetildibenzotiofene/isoottano	[23], [24]
<b>MOF-5 IRMOF-3 MOF-74 HKUST-1 MOF-177 IRMOF-62</b>	SO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , Cl <sub>2</sub> , tetraidrotiofene, benzene, diclorometano, ed etilenossido	[25]

#### 4.2.3 Purificazione di gas e liquidi

L'uso dei MOF nella rimozione di composti gassosi tossici o pericolosi dal punto di vista ambientale trova applicazioni nella cattura della CO<sub>2</sub> e nella separazione di gas da correnti gassose, con qualche risultato nella rimozione del tetraidro-tiofene da combustibili. Nel caso della rimozione del tetraidro-tiofene (composto maleodorante) dal gas naturale, è possibile abbattere lo S presente in tracce da 15-10 ppm a meno di 1 ppm usando un Cu-MOF in un reattore a letto fisso a temperatura ambiente [26].

Muller et al. hanno studiato l'adsorbimento di idrogeno solforato (H<sub>2</sub>S) su MIL-47(V), MIL-53(Al, Cr, Fe), MIL-100(Cr) e MIL-101(Cr). [2]. L'H<sub>2</sub>S è un adsorbente problematico a causa della sua elevata reattività con gli adsorbenti utilizzati ed anche con alcuni MOF si osserva una parziale degradazione (MIL-47(V) e MIL-53(Al, Cr)).

Altri studi vedono i MOF utilizzati su larga scala nell'adsorbimento di gas pericolosi come SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>, tetraidrotiofene, benzene, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, mediante l'impiego di MOF-5, IRMOF-3, MOF-74, MOF-177, HKUST-1, e IRMOF-62. I risultati ottenuti

sono stati confrontati con un comune carbone attivo (BLP Carbon). E' stato trovato che, per ciascun gas, almeno un MOF supera le capacità di carico massimo del carbone attivo [25].

Dai risultati riportati in letteratura emerge chiaramente che i MOF sono materiali promettenti nell'adsorbimento di composti chimici pericolosi, sebbene siano necessarie ulteriori ricerche riguardo alla loro stabilità e alla produzione su larga scala per le possibili applicazioni in processi industriali.

#### 4.2.4 Stoccaggio di gas

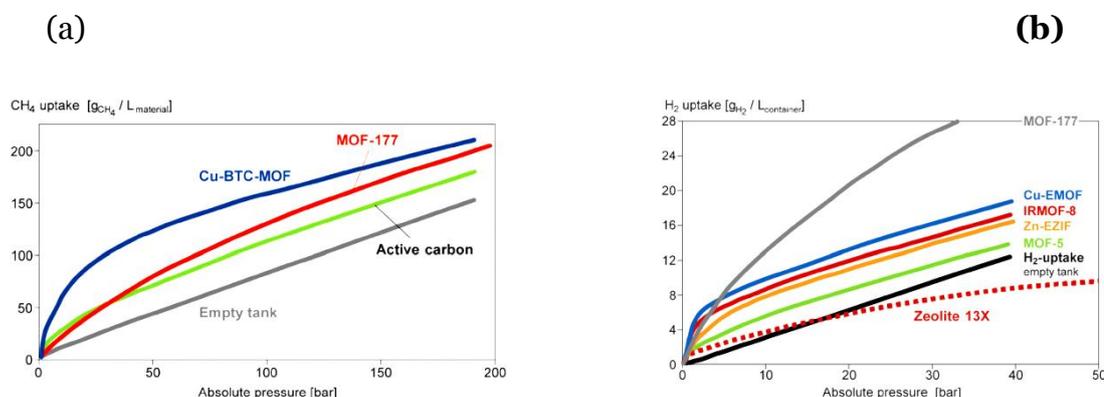
Grazie alla loro struttura e soprattutto alla mancanza di volumi morti, è possibile usare i MOF come materiali adsorbenti per lo stoccaggio di gas. Considerato un serbatoio di un dato volume, è possibile aumentare il volume del gas stoccato, introducendo all'interno il composto metallo-organico. Questo effetto può essere più o meno evidente in relazione alle condizioni di temperatura e pressione del gas, come anche in funzione del particolare adsorbente MOF utilizzato.

Il riempimento di un serbatoio vuoto segue le leggi della fisica dei gas ( $pVT$ ). Se si considera invece lo stesso serbatoio riempito con un materiale adsorbente MOF, all'effetto della pressione, della temperatura e del volume, si aggiunge anche l'effetto dovuto all'adsorbimento all'interno dello stesso materiale, pertanto il volume finale di gas contenuto nel serbatoio sarà maggiore.

In **Figura 4.3a** [26] si riporta un esempio di curva di adsorbimento per lo stoccaggio di  $CH_4$  a temperatura ambiente in funzione della pressione, per un cilindro riempito con differenti MOF. Si osserva un comportamento non lineare all'aumentare della pressione applicata. Alla pressione di 150 bar si può chiaramente notare che la capacità di stoccaggio è maggiore di oltre il 35% rispetto a quella ottenuta utilizzando un serbatoio vuoto.

Il più grande progresso nell'utilizzo dei MOF, si osserva nello stoccaggio dell' $H_2$ , che può trovare applicazione come combustibile nelle automobili e nelle *fuel-cell*. I MOF costituiscono un grande passo avanti nello stoccaggio totalmente reversibile dell' $H_2$ , che eviterebbe lunghe e pericolose procedure di ricarica. La **Figura 4.3b** riporta i risultati ottenuti su un equipaggiamento prototipo e mostra chiaramente che

i MOF sono materiali adsorbenti con capacità di stoccaggio superiori alle zeoliti e che, tra questi, il MOF-177 è il materiale adsorbente più promettente.



**Figura 4. 3. Stoccaggio dei gas nei MOF: (a), CH<sub>4</sub>; (b), H<sub>2</sub> [26].**

#### 4.2.5 Catalisi eterogenea

Anche se l'uso principale dei MOF è lo stoccaggio e la purificazione di gas, in letteratura si trovano applicazioni di questi materiali anche nella catalisi eterogenea.

La loro natura ibrida organica-inorganica, accoppiata alla loro nano-porosità, fornisce l'opportunità di creare uno o più siti catalitici all'interno dei pori. Per la maggior parte dei MOF, l'azione catalitica è basata sulle caratteristiche dello ione metallico, ma anche la parte organica può giocare un ruolo fondamentale. Sia la funzionalità chimica che la forma del linker può costituire la parte cataliticamente attiva del catalizzatore. Infine, tutte queste proprietà elencate, possono essere modificate, secondo necessità, nella sintesi chimica.

Esistono tre differenti categorie di approccio alla catalisi eterogenea con i MOF. Il primo e più utilizzato approccio prevede l'uso di questi materiali come supporto per la fase attiva, come avviene per Pt@MOF-5 utilizzato nella sintesi del perossido di idrogeno. Il secondo tipo di approccio è il fissaggio della specie cataliticamente attiva nella struttura del materiale. Questo può essere raggiunto modificando i catalizzatori convenzionali di modo che questi siano capaci di formare una struttura come quella dei MOF. Nel terzo ed ultimo approccio, le specie coordinate possono essere generate e stabilite dalla struttura stessa. Un esempio di questo tipo di approccio è rappresentato dai siti metallici attivi Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> in Cu-BTC-MOF, utilizzato per diverse applicazioni in catalisi.

Nella *Tabella 4.2* si presenta una lista delle principali applicazioni dei MOF in catalisi [26].

**Tabella 4. 2. Principali applicazioni in catalisi dei MOF**

<b>Tipo MOF</b>	<b>REAZIONE</b>	<b>REAGENTI</b>	<b>Rif.</b>
<b><u>MOF come supporto</u></b>			
<b>Cu@[Zn<sub>4</sub>O(BDC)<sub>3</sub>]</b>	Sintesi Metanolo	Syngas	[27]
<b>MOF-5</b>			
<b>Pt@[ Zn<sub>4</sub>O(BDC)<sub>3</sub>]</b>	Sintesi H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	[28]
<b>MOF-5</b>			
<b><u>Link come centro attivo</u></b>			
<b>[Rh<sub>2</sub>(M<sup>2+</sup>TCPP)<sub>2</sub>]</b>	Idrogenazione	Propene + H <sub>2</sub>	[29]
<b>(M<sup>2+</sup>: Cu, Ni, Pd)</b>		1-Butene + H <sub>2</sub>	[30]
<b><u>SBU (secondary building unit) come centro attivo</u></b>			
<b>Cu<sub>3</sub> (BTC)<sub>3</sub></b>	Ossidazione	Polifenoli + H <sub>2</sub>	[31]
	Isomerizzazione	Ossido a-pinene	
	Ciclizzazione	Citronellale	[32]
	Riarrangiamento	2-bromo-propiofenone	
<b>[Rh<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>TCPP)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub></b>	Ossidazione	Alcool+ Aria/O <sub>2</sub>	[33]

Abbr.: **BDC**= 1,4 benzendicarbossilato; **BTC**= 1,3,5 benzentricarbossilato;  
**TCPP**= 5,10,15,20- tetrakis-(4-benzoato)-porfirina

#### 4.2.6 Adsorbimento, stoccaggio e rilascio di farmaci

La capacità di stoccaggio e rilascio di farmaci in materiali porosi è governata da una varietà di parametri, inclusi la dimensione dei pori, la forma, la connettività e l'affinità con le molecole ospiti. Nei materiali porosi tradizionali, come la silice e le matrici polimeriche, solitamente la capacità di carico dei farmaci non è sufficientemente elevata e l'incapsulamento del farmaco è tale da ostacolare il rilascio in maniera specifica. Per raggiungere elevati carichi e un rilascio controllato, la ricerca si orienta verso materiali con un elevato volume poroso e con una struttura regolare. I meso-MOF (MOF con dimensioni dei pori nel range dei mesopori), grazie alla variabilità delle dimensioni dei pori (*tunable*) e alla loro funzionalizzazione,

offrono numerose opportunità per il rilascio selettivo di farmaci. Tuttavia questo campo non è stato ancora esaurientemente esplorato come le applicazioni nello stoccaggio e nell'adsorbimento di gas. Nel caso di applicazioni biologiche, oltre alle capacità di adsorbimento e di rilascio del farmaco, è di notevole importanza la citotossicità del materiale impiegato. Per esempio, sebbene le capacità di adsorbimento-rilascio di MIL-100(Cr) e MIL-101(Cr) per l'Ibuprofene [34] siano superiori a quelle del noto materiale MCM-41, i MOF citati non sono biocompatibili a causa della manifesta tossicità del cromo.

Per conciliare la citotossicità e le elevate capacità di carico, sono stati studiati dei sistemi contenenti il ferro, come Fe-MIL-100 e Fe-MIL-101-NH<sub>2</sub> da Férey et al. [35].

#### 4.2.7 Fisica applicata

Grazie alla diversità di topologia e di linkers, i MOF rappresentano una classe di materiali con proprietà ottiche ed elettroniche. Le possibili applicazioni dei MOF in questa particolare area includono materiali con conduttività elettronica e protonica, emissione di luce, materiali a diodi (LED), dispositivi ottici non-lineari e sensori.

La conduzione di elettroni nei MOF è stata osservata in un numero limitato di casi. Sono stati esaminati numerosi polimeri di coordinazione per questa proprietà, e recentemente sono stati riportati diversi lavori sui MOF tridimensionali [36].

Kitagawa et al. [37] riportano per il MOF Cu-Cu-2,3-pirazinaditiolato una conduttività di  $6 \cdot 10^{-4}$  S/cm a 300 K. Questa conduttività viene attribuita alla relazione donatore-accettore tra il Cu (I) ed il Cu(II) del complesso. Long et al. riportano uno studio eseguito su Cu@Ni(pdt)<sub>2</sub> con un band-gap ottico di 2 eV. La conduttività intrinseca di questo materiale è bassa, ma dopando il materiale con vapori di iodio molecolare, è possibile aumentare la conduttività di quattro ordini di grandezza (da  $1 \cdot 10^{-8}$  S cm<sup>-1</sup> del materiale tal quale, si passa a  $1 \cdot 10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup> del materiale arricchito con iodio) [38].

La quantità di iodio richiesta è talmente piccola, che non è possibile determinarla gravimetricamente, quindi la conduttività è attribuita alla struttura.

Negli ultimi anni i ricercatori hanno iniziato a studiare la possibilità di applicazione dei MOF nei dispositivi luminosi. Gandara et al. hanno sintetizzato una serie MOF di acidi (lantanidi)-4,4'-(esafluoroisopropilidene)-bis(benzoico), che contengono i seguenti lantanidi: Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, e Yb. I MOF contenenti l'Europio ed il Terbio sono emettitori molto efficienti, rispettivamente nel rosso e nel verde, indicando un possibile uso nei LED [39]. Sono altrettanto conosciuti MOF che emettono nella regione dell'infrarosso. Rosi, Petoud e collaboratori [40] hanno sintetizzato un MOF, il Yb-4,4'-[(2,5-Dimetossi-1,4-fenilene)di-2,1-etenediy]bis-benzoato (PVDC), capace di emettere nel vicino infrarosso (NIR) se eccitato con radiazione nello spettro del visibile. Quando in questi materiali vengono introdotti l'erbio e l'itterbio, i picchi di emissione si osservano a 980 nm (Yb) e 1530 nm (Er). L'intensità di questi picchi varia linearmente all'aumentare della concentrazione del metallo nella struttura del MOF. Questi materiali mantengono le loro proprietà spettroscopiche quando vengono immobilizzati, pertanto si prestano per la fabbricazione di semplici dispositivi.

#### *4.2.8 Adsorbimento in fase liquida di composti solforati*

Benché la maggior parte delle applicazioni dei MOF siano orientate verso lo stoccaggio e/o l'adsorbimento di gas, questi materiali trovano impiego anche nell'adsorbimento in fase liquida di composti solforati, soprattutto benzotiofene (BT), dibenzotiofene (DBT), ma anche 4,6-dimetildibenzotiofene (4,6-DMDBT). Sebbene solo pochi lavori siano reperibili in letteratura relativamente a queste applicazioni, i MOF sembrano essere promettenti, in quanto mostrano, nella maggior parte dei casi, risultati migliori dei classici materiali (zeoliti, carbone attivo) utilizzati in questo campo.

Alcuni autori [41] hanno studiato l'adsorbimento del benzotiofene, in un ampio range di concentrazione, da soluzioni di iso-ottano utilizzando MOF-177, MOF-5, UCMC-150, HKUST-1, e MOF-505, osservando livelli di adsorbimento confrontabili a quelli della zeolite Y e di carbone attivo. Lo stesso gruppo di ricerca [41] ha poi studiato il comportamento dei MOF nell'adsorbimento del dibenzotiofene e del 4,6-DMDBT, ottenendo elevati livelli di adsorbimento, elevata

selettività, e una notevole facilità di rigenerazione dei materiali utilizzati. Per meglio comprendere le proprietà dei MOF necessarie per una efficiente rimozione dei composti solforati, Jung et al. [42] hanno analizzato la cinetica e la termodinamica dell'adsorbimento del benzotiofene, determinando le costanti cinetiche e le proprietà termodinamiche (entalpia, entropia e energia libera) dall'elaborazione delle isoterme sperimentali. Lo studio si basa sull'adsorbimento del benzotiofene, utilizzando MOF isotopici, come MIL-53 (Cr, Al) e MIL-47 (V) e verificando l'influenza del centro metallico. Considerando che i MOF utilizzati in [42] sono isostrutturali, la spiegazione dell'elevata capacità di adsorbimento per MIL-47 è da cercarsi non nella porosità, ma nelle proprietà acido-base dei siti metallici contenuti nel materiale. È presumibile che l'acidità del MIL-47, proprietà ritenuta fondamentale per raggiungere elevati livelli di adsorbimento dei composti solforati, sia dovuta all'elevato stato di ossidazione del vanadio ( $V^{4+}$ ) capace di coordinarsi eptaedricamente con lo zolfo del benzotiofene.

Blanco-Brieva et al. [43] hanno valutato le prestazioni di alcuni MOF commerciali nell'adsorbimento del BT, DBT e 4,6-DMDBT in differenti condizioni sperimentali. Gli autori, inoltre, evidenziano la fattibilità del processo di rimozione dei composti solforati mediante l'impiego dei MOF come alternativa al processo di idrodesolforazione. In particolare, sono stati utilizzati i MOF: Basolite C300 (contenente Cu), Basolite F300 (contenente Fe), e Basolite A100 (contenente Al), forniti dalla BASF. I campioni C300 e F300 contengono come legante l'acido 1,3,5-benzentricarbossilico, mentre il campione A100 contiene l'acido tereftalico. Rispetto agli altri MOF utilizzati e alla zeolite Y, presa come riferimento, i risultati ottenuti a 30 °C mostrano un'elevata capacità di rimozione dei composti solforati per C300. L'elevata capacità di adsorbimento di quest'ultimo campione non può essere spiegata considerando le piccole differenze nel volume microporoso. Visto che l'adsorbimento avviene per mezzo dell'interazione tra l'atomo di zolfo ed il metallo, gli autori ritengono che le interazioni più forti intercorrono tra l'atomo di zolfo il  $Cu^{2+}$ : questa interazione è più debole per  $Fe^{3+}$  e ancor di più lo è per  $Al^{3+}$  [43].

#### 4.4 Sintesi, struttura, morfologia e tessitura dei MOF usati come adsorbenti

Sulla base del lavoro riportato da [43] e visti i risultati sui MOF commerciali, si è pensato di procedere alla preparazione di materiali isostrutturali ai materiali C300 ed F300 mediante sintesi meccanochimica. Come già accennato, tale procedura di preparazione riduce notevolmente i tempi e i costi della sintesi, portando alla produzione di polimeri di coordinazione con caratteristiche strutturali e tessiturali confrontabili a quelle dei MOF commerciali ottenuti per elettrodeposizione. Sono stati quindi preparati i materiali Cu-BTC, isostrutturale al C300, e Fe-BTC, isostrutturale all'F300.

Il C300 (e quindi il Cu-BTC), con formula  $C_{18}H_{12}O_{15}Cu_3$ , preparato a partire dall'acido 1,3,5-benzen-tricarbossilico e dal corrispondente sale del metallo (in questo caso il Cu), presenta una struttura tridimensionale cubica (gruppo spaziale  $Fm-3m$ ), composta da SBU square paddlewheel dinucleari di Cu(II) (Cu-Cu 2,6 Å)(Figura 4.4).

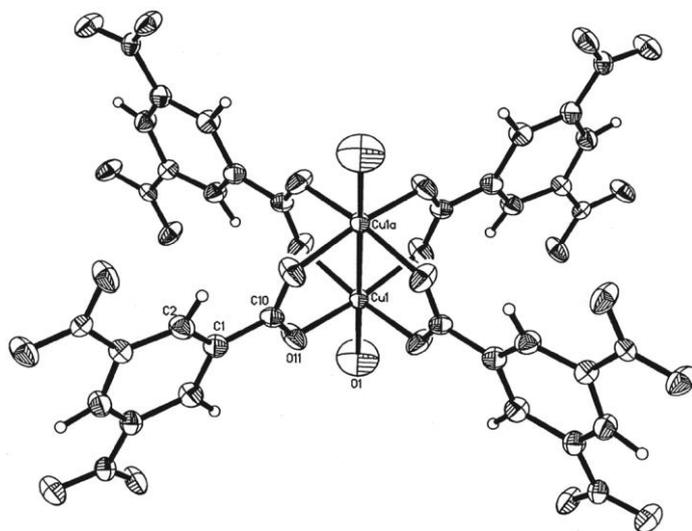
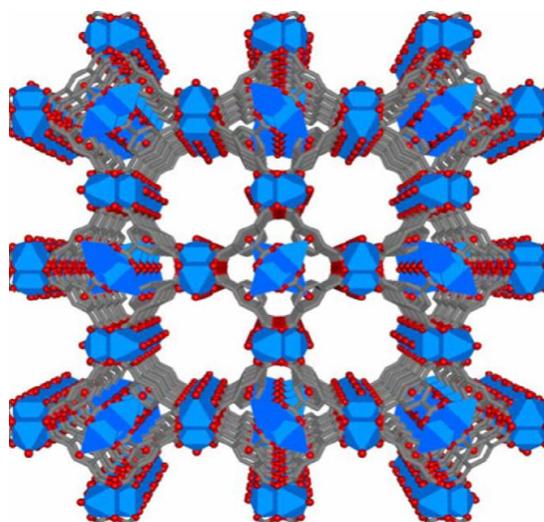


Figura 4.4. Struttura dei MOF C300 e Cu-BTC

Tale struttura è analoga a quella del cloruro di sodio (NaCl), dove i pori sono costruiti da canali perpendicolari, che risultano in cavità di 13 e 11 Å di diametro.

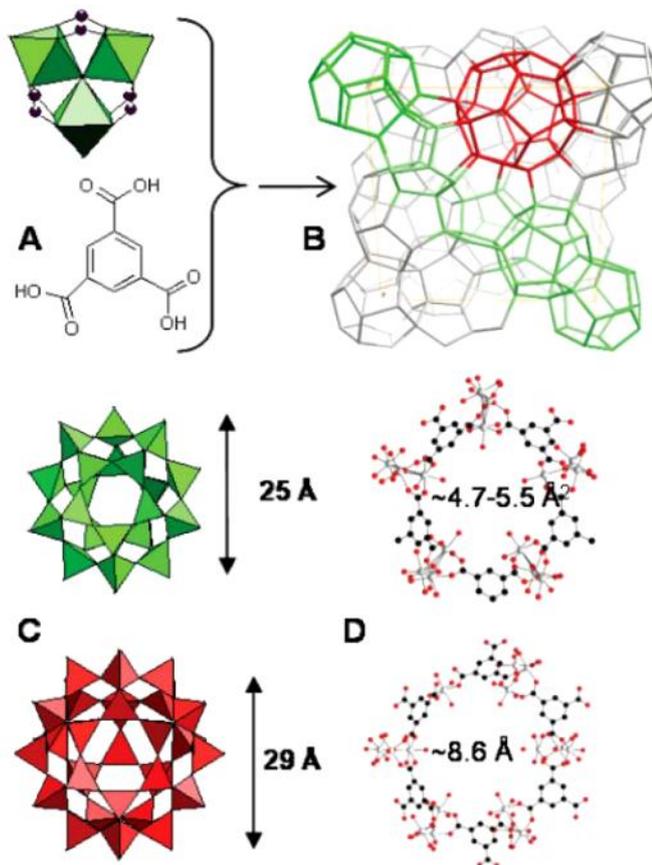
L'intorno chimico dei pori è però differente, i pori di dimensioni maggiori hanno infatti un interno idrofilico, poichè ciascun atomo di rame completa la sua sfera di coordinazione con una molecola di acqua che si orienta verso il centro del poro. Dopo la rimozione delle molecole di acqua, si creano dei centri insaturi di  $\text{Cu}^{2+}$ , che si comportano come acidi di Lewis. La struttura porosa aperta, che si sviluppa nelle tre dimensioni (**Figura 4.5**), presenta canali principali, costituiti da sezioni trasversali quadrate (square cross-section) di circa 9 Å di diametro, e sacche (pocket) laterali tetraedriche di circa 5 Å, connesse da finestre triangolari di 3.5 Å di diametro.



**Figura 4. 5. Struttura tridimensionale dei MOF Basolite C300 e Cu-BTC**

Il MOF F300 (e quindi l'Fe-BTC), è ottenuto a partire dal precursore del Fe(III) e dall'acido 1,3,5 benzentricarbossilico. La struttura (**Figura 4.6**) è costituita da trimeri di  $\text{Fe}^{3+}$  ottaedrici aventi un vertice comune  $\mu_3\text{O}$  (cluster  $\text{Fe}_3-\mu_3\text{O}$ ). I trimeri sono legati da unità benzen-1,3,5-tricarbossilato e formano un supertetraedro, che si assembla in un'architettura simile a quelle delle zeoliti del tipo MTN. Questo assemblaggio porta alla formazione di due tipi di cavità mesoporose, con aperture di circa 25 e 29 Å, accessibili attraverso finestre di micropori aventi diametri di 5.5 e 8.6 Å. Nel cluster ottaedrico ( $\text{Fe}_3-\mu_3\text{O}$ ) ciascun atomo di Fe è legato ad una molecola terminale di acqua. Analogamente ai MOF contenenti il rame, la rimozione di queste

molecole di acqua produce dei siti insaturi di  $\text{Fe}^{3+}$  che agiscono come acidi di Lewis all'interno del poro[44].



**Figura 4. 6.** Struttura dei MOF Basolite F300 e Fe-BTC: (A), trimero di Fe ottaedrico e di acido 1,3,5 benzentricarbossilico; (B), vista schematica dell'unità di cella; (C), i due diversi tipi di cavità poliedriche; (D), finestre pentagonali ed esagonali (Fe: grigio, O: rosso, C: nero).

I materiali Cu-BTC e Fe-BTC sono stati preparati nel Laboratorio di Chimica e Tecnologia dei Materiali dell'ENEA di Roma per via meccanochimica (*ball milling*). Sono state utilizzate due diverse varianti del metodo, chiamate *Neat Grinding* (NG) e *Liquid Assisted Grinding* (LAG). Il primo è il classico metodo *solvent-free* nel quale il sale precursore ed il *linker* organico vengono macinati insieme in un mulino a biglie; nel secondo metodo invece, la macinazione è condotta in presenza di una piccola quantità di solvente.

La procedura dettagliata della sintesi è descritta nel seguito.

- *Sintesi di Cu-BTC\_NG*

L'acetato di Rame,  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (puro, Fluka) e l'acido benzen-tricarbossilico,  $\text{H}_3\text{BTC}$  (95% Sigma Aldrich) vengono macinati per 30 minuti in una giara di acciaio rivestita in teflon utilizzando un mulino tipo "shaker" SPEX 800. Il prodotto, una polvere fine di colore turchese, viene poi purificato per 72 h in metanolo (Baker Analyzed Reagent A.C.S grade, J.T. Baker) utilizzando un sistema soxhlet e successivamente asciugato per tre giorni all'aria, a temperatura ambiente.

- *Sintesi di Cu-BTC\_LAG*

La metodica di sintesi descritta nel punto precedente è stata modificata aggiungendo alla miscela di reazione una aliquota di metanolo. In questo caso, dopo 30 minuti di macinazione il prodotto si presenta come una pasta di colore turchese scuro, che viene purificata ed essiccata con la stessa procedura utilizzata per il campione  $\text{Cu\_BTC\_NG}$ .

- *Sintesi di Fe-BTC\_NG*

L'acido benzen-tricarbossilico ( $\text{H}_3\text{BTC}$ , 95% Sigma Aldrich) viene sospeso mediante sonicazione in una soluzione di tetramethyl-ammonium hydroxide (TMAOH 97%, Sigma Aldrich). La sospensione viene successivamente trasferita in una giara in acciaio rivestita in teflon insieme al nitrato di ferro,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (99%, Sigma). Dopo 1 h di macinazione, il materiale ottenuto, che si presenta come una pasta marrone-arancio, viene recuperato, lavato in acqua distillata (mediante successivi cicli di sospensione/centrifugazione) ed infine lasciato asciugare per tre giorni all'aria, a temperatura ambiente.

#### 4.3.2 Sistemi Cu-BTC

##### 4.3.4.1 Composizione chimica

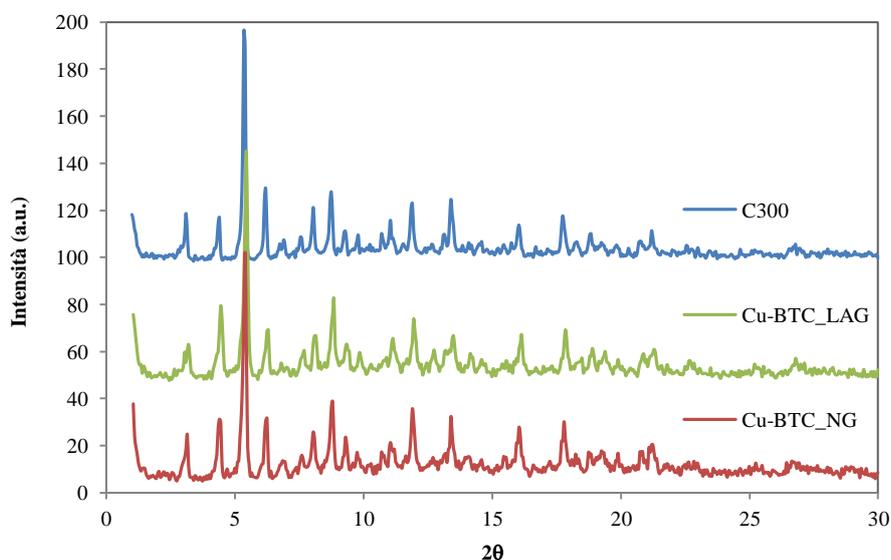
La **Tabella 4.3** riassume le denominazioni, la provenienza, la procedura di sintesi e la composizione chimica dei sistemi MOF contenenti Cu. Il contenuto di Cu è stato determinato mediante analisi ICP-AES, mentre quello di C e H è stato determinato mediante analisi elementare (CHNS).

**Tabella 4. 3.** Metodologia di sintesi e composizione dei MOF contenenti Cu.

Adsorbente	Sintesi	Composizione (wt%)			
		C	H	S	Cu
<b>C300 (commerciale)</b>	<i>Elettrodeposizione</i>	24.2	1.93	2	24.1
<b>Cu_BTC_NG</b>	<i>Ball Milling, Solvent Free</i>	-	-	-	28.6
<b>Cu_BTC_LAG</b>	<i>Ball Milling, Liquid Assisted</i>	-	-	-	20.1

#### 4.3.4.2 Struttura

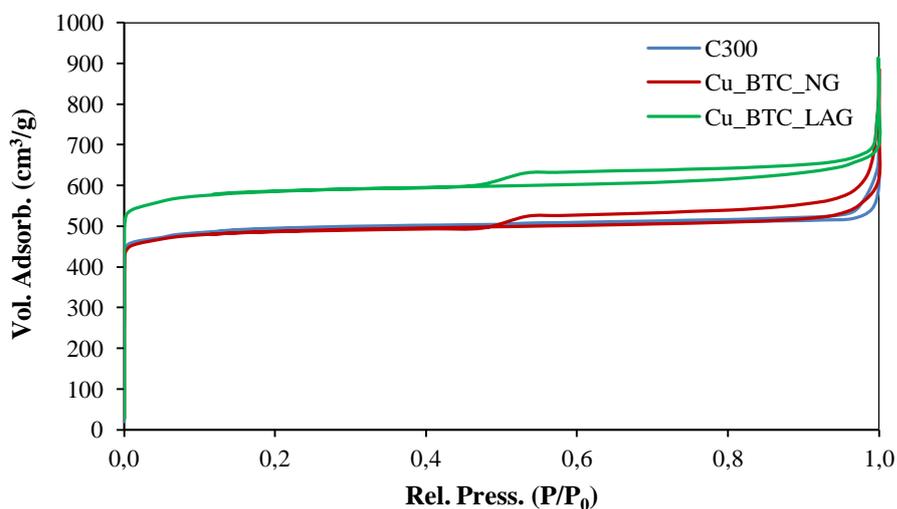
I risultati delle analisi strutturali dei campioni riportati nella precedente tabella sono mostrati **Figura 4.7**. Tutti i campioni presentano una fase cristallina omogenea; i pattern di diffrazione sono assolutamente confrontabili e confermano che, come atteso, i materiali ottenuti per ball milling (per i quali non si evidenzia la presenza di prodotti secondari) risultano essere isostrutturali con il campione commerciale.



**Figura 4. 7.** Pattern XRD dei materiali adsorbenti a base di rame: C300 (commerciale), Cu-BTC\_NG e Cu-BTC\_LAG

Da un attento confronto dei diffrattogrammi si può osservare che, rispetto al C300, i due campioni Cu\_BTC presentano una leggera differenza nel rapporto tra le intensità dei piani [200] e [220], corrispondenti ai valori di  $2\theta$  pari a  $3.11^\circ$  e  $4.37^\circ$ , rispettivamente. Questa differenza potrebbe essere attribuita ad un diverso grado di idratazione del campione, come riportato da..

Le analisi di adsorbimento-desorbimento di azoto a  $-196^{\circ}\text{C}$  hanno dato origine alle isoterme mostrate in **Figura 4.8**.



**Figura 4. 8.** Isoterme di adsorbimento-desorbimento di  $\text{N}_2$  per C300, Cu-BTC\_NG e Cu-BTC\_LAG.

Per tutti e tre i campioni, l'andamento delle curve, per valori molto bassi di pressione relativa, è tipico dei solidi microporosi (isoterme del tipo I).

Per quanto riguarda i due campioni Cu-BTC preparati per ball milling, è possibile osservare la presenza di un ciclo di isteresi di tipo H4, che comincia a valori di  $p/p_0$  di circa 0.5 e che può essere attribuito al contributo di mesopori (o macropori stretti) a forma *slit shake* o *plot like*, presumibilmente originati dalla aggregazione di più particelle.

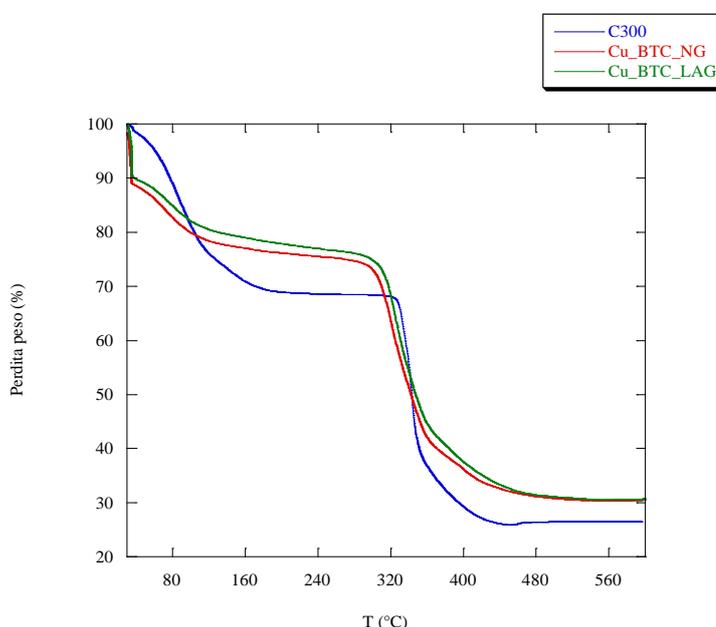
Nella **Tabella 4.4** sono riassunte le proprietà tessiturali dei campioni in esame.

**Tabella 4. 4.** Proprietà tessiturali dei MOF contenenti il Cu.

Campione	$A_s$ $\text{m}^2/\text{g}$	$V_p$ $\text{g}/\text{cm}^3$
<b>C300</b>	2085	0.74
<b>Cu_BTC_NG</b>	2064	0.73
<b>Cu_BTC_LAG</b>	2475	0.88

#### 4.3.4.3. Analisi termogravimetrica

Le analisi termogravimetriche, eseguite accoppiando uno spettrometro di massa alla termobilancia, hanno confermato la stabilità di questi materiali sino alla temperatura di 250-300°C (**Figura 4.9**). Oltre questa temperatura, il materiale subisce la distruzione della struttura iniziale, come confermato dalle analisi ai raggi X. Dopo il raggiungimento della temperatura di 600°C è stata rilevata la sola presenza di ossido di rame (II). Tale risultato può essere facilmente spiegato dai fenomeni di decomposizione del linker organico.

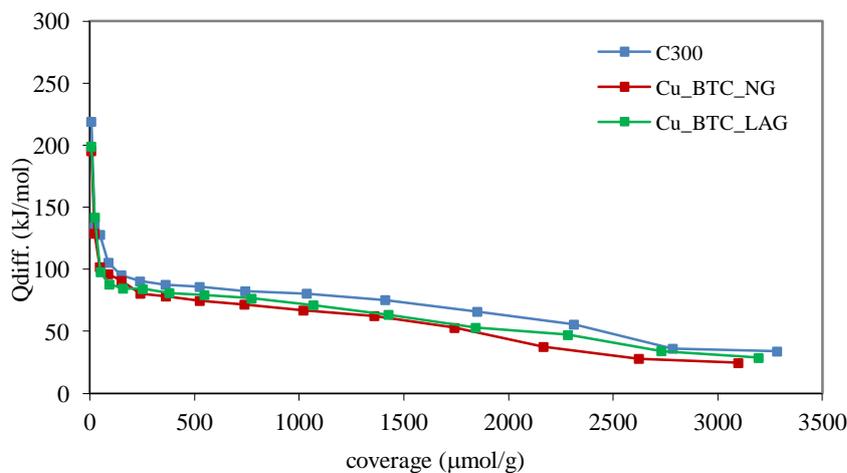


**Figura 4.9. Risultati dell'analisi termogravimetrica sui campioni C300, Cu-BTC\_NG e Cu-BTC\_LAG.**

Nell'intervallo di temperatura 30°-180 °C si osserva, per il campione C300, una perdita in peso del 30% dovuta all'allontanamento dell'acqua adsorbita in seguito all'esposizione all'aria dopo la sintesi. Per i due campioni Cu-BTC, l'eliminazione dell'acqua adsorbita avviene in un range di temperatura più limitato ed origina una perdita in peso del 20%.

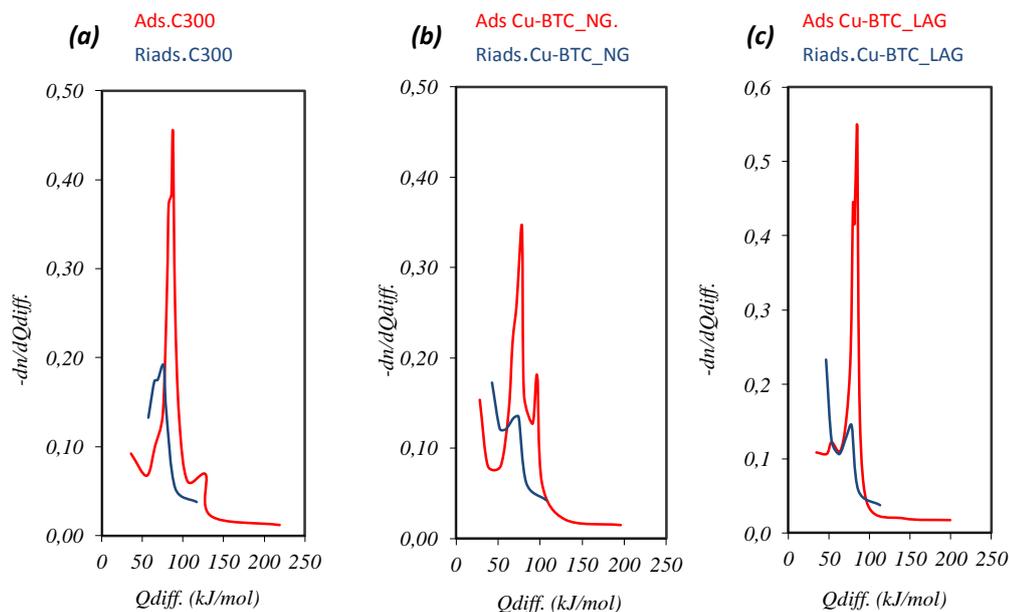
#### 4.3.4.4. Acidità Superficiale

I risultati delle misure microcalorimetriche, riportati in **Figura 4.10** in termini di calore differenziale,  $Q_{diff}$  (kJ/mol) in funzione del ricoprimento ( $\mu\text{mol/g}$ ), mostrano



**Figura 4. 10. Calore differenziale di adsorbimento,  $Q_{diff}$ , in funzione della quantità di ammoniaca adsorbita, coverage, per i campioni C300, Cu-BTC\_NG e Cu-BTC\_LAG.**

un andamento simile per tutti e tre i campioni esaminati. Dopo una un ripida diminuzione del  $Q_{diff}$  per bassi ricoprimenti, si osserva la comparsa di un plateau al di sotto di 100 kJ/mol, indice della presenza di una numerosa famiglia di siti di forza omogenea. Dai grafici della derivata  $-\frac{dn_A}{dQ_{diff}}$  in funzione di  $Q_{diff}$ , riportati nelle **Figure 4.11a-c** per i campioni in esame, è possibile individuare più facilmente l'esistenza delle diverse famiglie di siti omogenei, alle quali è associata la comparsa di un picco, il cui massimo consente di stimare il valore del corrispondente calore differenziale. Per il campione C300 (**Figure 4.11a**), si può osservare un picco centrato a circa 88 kJ/mol e un altro picco più piccolo centrato a valori di circa 110 kJ/mol. Le stessa famiglia di siti si osservano Cu-BTC\_NG mentre per Cu-BTC\_LAG, esibisce solo una famiglia di picchi centrata intorno a 80 kJ/mol. Durante la fase di riadsorbimento della molecola sonda si osserva la scomparsa nei due campioni, C300 e Cu-BTC\_NG, della famiglia di siti a forza superiore. Questo significa che parte dell'ammoniaca adsorbita nella prima fase di adsorbimento non è stata desorbita, evidenziando una interazione di natura piuttosto forte con la molecola.

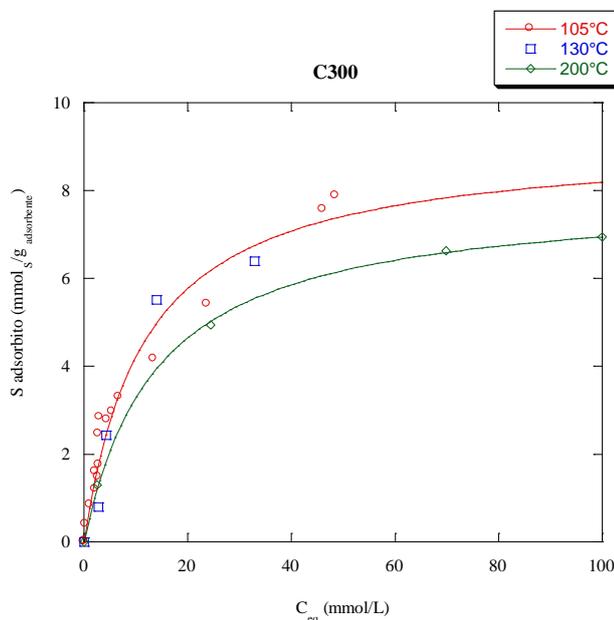


**Figura 4. 11. Grafici della derivata  $-\frac{dn_A}{dQ_{diff}}$  in funzione del calore differenziale per C300, Cu-BTC\_NG e Cu-BTC-LAG.**

#### 4.3.4.5. Misure di adsorbimento

I risultati relativi agli equilibri di adsorbimento del 4,6-DMDBT da soluzioni di n-eptano sono mostrati nelle **Figure 4.11, 4.12 e 4.13** per C300, Cu-BTC\_NG e Cu-BTC\_LAG, rispettivamente. Per ciascun campione, la quantità di 4,6-DMDBT adsorbita, espressa in mmol<sub>s</sub>/g<sub>ads</sub>, è riportata in funzione della concentrazione di equilibrio nella fase liquida, espressa in mmol/L, per tre diverse temperature di pretrattamento, che viene effettuato allo scopo di rimuovere l'acqua coordinata con il rame e liberare così i siti sui quali avviene l'adsorbimento del composto solforato. Prima delle prove di adsorbimento, i campioni sono stati pretrattati in stufa a 105, 130, e 200 °C, al fine di valutare l'effetto della temperatura di disidratazione sulla prestazione nell'adsorbimento del 4,6-DMDBT. La scelta delle temperature è stata fatta considerando i risultati dell'analisi termogravimetrica, che, come già accennato, hanno messo in evidenza una consistente perdita in peso (20 e 30 % per i Cu-BTC ed il C300, rispettivamente), dovuta alla eliminazione delle molecole d'acqua coordinate con l'atomo di Cu e che ha luogo in un intervallo di temperatura più ampio per il campione commerciale. Tale risultato sembra indicare che lo ione Cu<sup>2+</sup>

nel C300 sia in grado di coordinare più fortemente le molecole di H<sub>2</sub>O, rispetto a quanto succede per i due campioni Cu-BTC.



**Figura 4. 12. Isotherme di adsorbimento di 4,6-DMDBT per il MOF C300 attivato alle temperature di 105°C, 130°C e 200°C.**

I risultati del fitting delle isoterme di adsorbimento mediante l'equazione di Langmuir per i tre campioni sono riassunti nella **Tabella 4.5**.

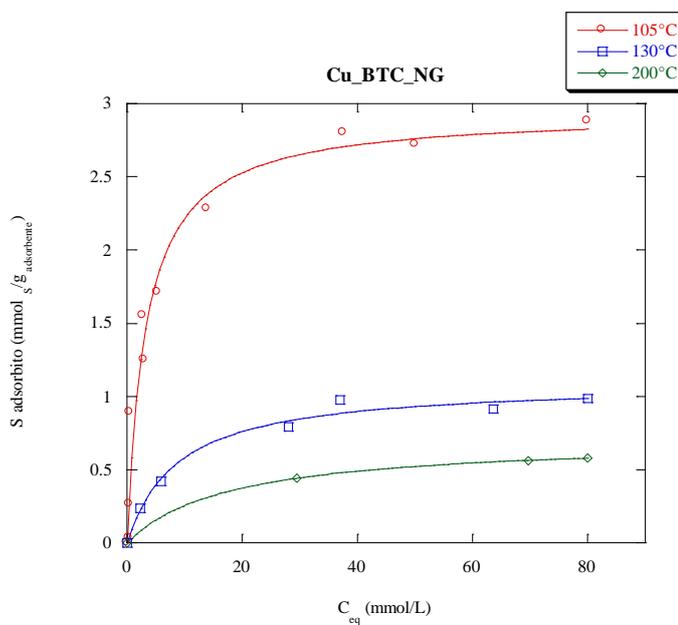
**Tabella 4. 5. Q<sub>0</sub>, carico a saturazione e costante K, per le tre temperature di attivazione**

MOF	Q <sub>0</sub> mmol/g adsorbente			K		
	105°C	130°C	200°C	105°C	130°C	200°C
C300	9.0	7.9	7.9	122	122	200
Cu_BTC_NG	2.9	1.1	0.7	9	10	14
Cu_BTC_LAG	1.3	1.6	-	3	8	-

Per il MOF commerciale C300, la quantità di zolfo adsorbita aumenta all'aumentare della concentrazione di equilibrio, fino al raggiungimento del valore di saturazione. Per i campioni preparati per ball milling, si raggiunge la saturazione per valori più bassi.

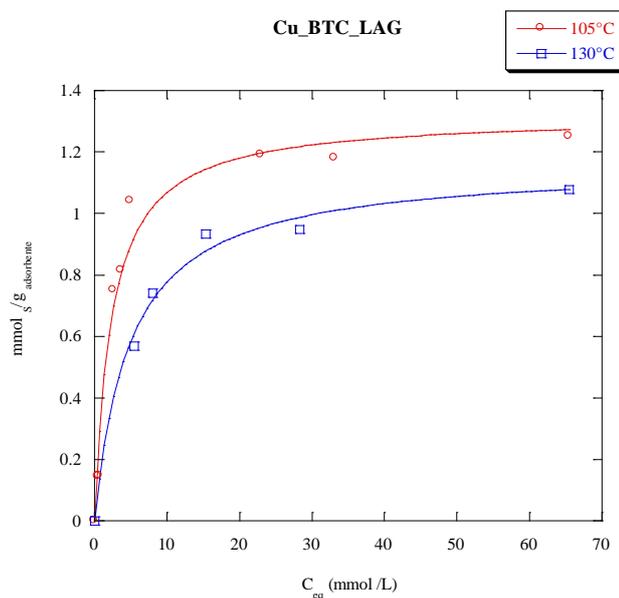
Dalle isoterme mostrate in **Figura 4.11**, si evince che il campione commerciale C300, non mostra differenze significative nell'adsorbimento del 4,6-DMDBT

quando viene pretrattato alle temperature di 105° e 130 °C. Quando invece il campione viene trattato alla temperatura di 200°C, si osserva un calo della quantità di zolfo adsorbita.



**Figura 4. 13. Isotherme di adsorbimento di 4,6-DMDBT per il MOF Cu-BTC\_NG attivato alle temperature di 105°C, 130°C e 200°C.**

Le differenze nelle prestazioni dell'adsorbente sono più marcate nei campioni preparati per *ball milling*. Per il campione Cu-BTC\_NG (**Figura 4.12**) si osserva una diminuzione crescente delle prestazioni nell'adsorbimento all'aumentare della temperatura del pretrattamento.



**Figura 4. 14** Isotherme di adsorbimento di 4,6-DMDBT per il MOF Cu-BTC\_LAG attivato alle temperature di 105°C, 130 °C. Il campione Cu-BTC\_LAG, al contrario, non sembra essere influenzato in maniera significativa, all’aumentare della temperatura di attivazione (**Figura 4.13**).

#### 4.3.5. Sistemi Fe-BTC

##### 4.3.5.1. Composizione chimica

I sistemi Fe-BTC caratterizzati e testati nel presente lavoro sono denominati come riportato in **Tabella 4.6**. Per la preparazione del campione per le analisi si rimanda all’**Appendice A**.

**Tabella 4. 6.** Sistemi MOF a base di ferro caratterizzati e testati in questo lavoro

Adsorbente	Sintesi	Composizione ( wt%)	
		C	Fe
<b>F300 (commerciale)</b>	<i>Elettrodeposizione</i>	26.0	18.0
<b>Fe_BTC_LAG</b>	<i>Ball Milling, Liquid Assisted</i>	-	15.1

##### 4.3.5.2 Struttura

Come si può osservare i campioni, analizzati nell’intervallo 1-30° di 2θ, presentano una fase cristallina omogenea (**Figura 4.14**); e il campione sintetizzato per ball

milling, per il quale non si evidenzia la presenza di prodotti secondari, risulta essere isostrutturale con il campione commerciale.

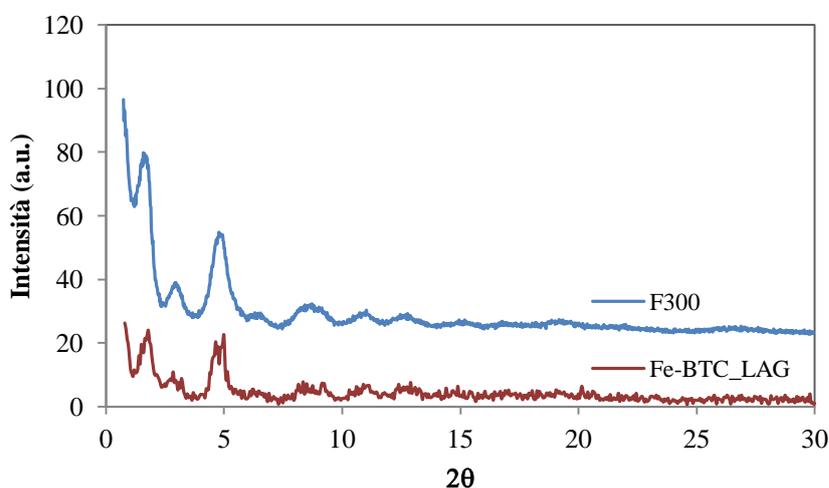


Figura 4. 15. Pattern XRD dei materiali adsorbenti a base di ferro: F300 (commerciale), Fe-BTC\_LAG.

#### 4.3.5.3. Tessitura e morfologia

Gli esperimenti di adsorbimento-desorbimento di azoto a  $-196^{\circ}\text{C}$  hanno dato origine alle isoterme mostrate in *Figura 4.15*.

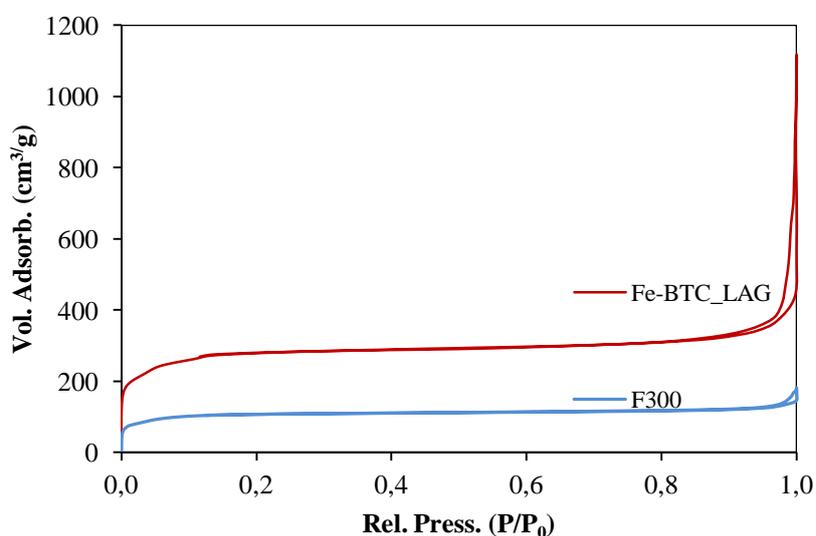


Figura 4. 16. Isotherme di adsorbimento-desorbimento di N<sub>2</sub> a  $-196^{\circ}\text{C}$  per i campioni F300 e Fe-BTC\_LAG.

Le isoterme, dopo un brusco aumento della quantità adsorbita a valori molto bassi di  $p/p_0$ , mostrano un lungo plateau quasi orizzontale che si estende fino a valori molto

elevati di  $p/p_0$ . Secondo la classificazione IUPAC, le isoterme possono essere classificate come isoterme del tipo I tipiche per solidi a carattere microporoso.

Nella **Tabella 4.7** si mettono in evidenza le proprietà osservate in seguito all'adsorbimento-desorbimento di  $N_2$ .

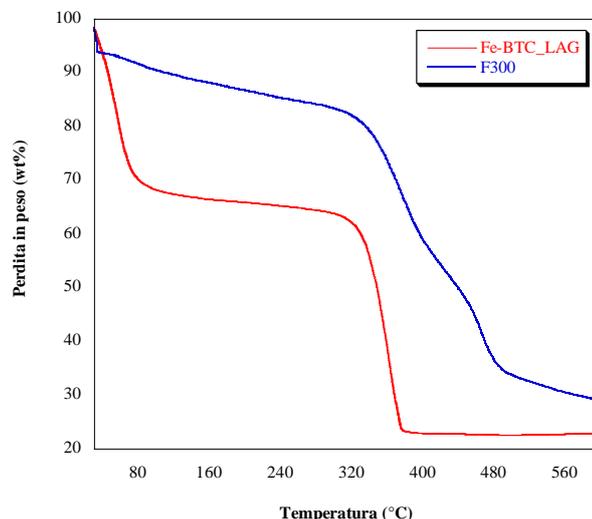
**Tabella 4.7. Proprietà tessiturali dei MOF contenenti il Fe.**

<i>Campione</i>	<i>As</i> ( $m^2/g$ )	<i>Vp</i> ( $g/cm^3$ )
<i>F300 (Basolite)</i>	436	0.15
<i>Fe_BTC_LAG</i>	1124	0.40

#### 4.3.5.4 *Analisi termogravimetrica*

Le analisi termogravimetriche eseguite accoppiando uno spettrometro di massa alla termo-bilancia, mettono in evidenza un diverso comportamento dei due materiali (**Figura 4.16**). Il campione commerciale F300 mostra una graduale e lenta perdita in peso (15 wt% del peso iniziale) nell'intervallo di temperatura 105°-150°C. Il campione preparato per *ball milling* perde circa il 30% nell'intervallo di temperatura 30-100°C; a temperature superiori, e fino a 250°C, non mostra perdite in peso significative. Secondo quanto riportato in letteratura nell'intervallo di temperatura 30°-100°C i MOF contenenti il ferro perdono l'acqua inclusa nei pori, ed entro i 200°C quella legata al ferro.

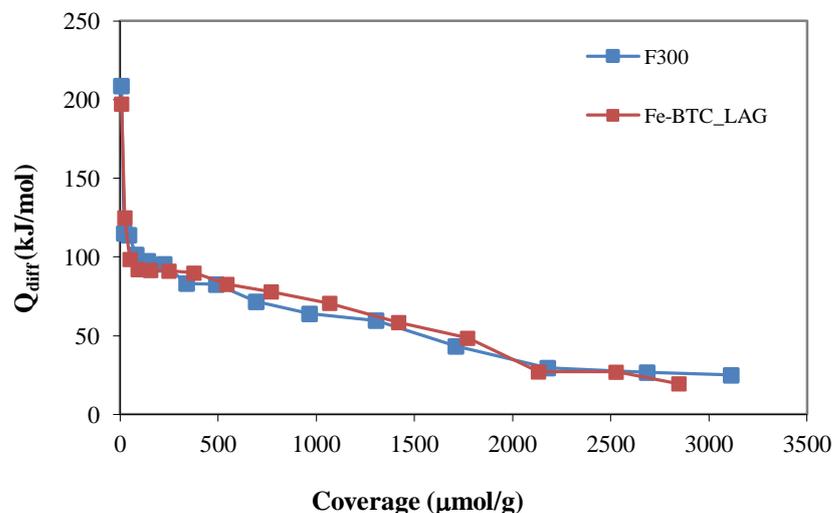
Entrambi i campioni sono stabili sino alla temperatura di 250-300°C; al di là di questa temperatura, il campione commerciale evidenzia il rilascio di impurezze o prodotti secondari avuti in seguito alla procedura di sintesi utilizzata commercialmente.



**Figura 4. 17. Analisi termo gravimetrica eseguita sui campioni F300 e Fe-BTC\_LAG.**

### 3.3.5.5 Acidità Superficiale

I risultati delle misure microcalorimetriche, mostrati in **Figura 4.17**, non mostrano differenze apprezzabili nei calori differenziali sviluppati, conseguenza della presenza di siti deboli. I campioni sono infatti costituiti per il 95-97 % da siti di tipo debole (70-120 kJ/mol) e per il restante 3-5 % è invece costituito da siti medio-forti. Tuttavia, è stato possibile rilevare una differenza sul tipo di interazione che intercorre tra le molecole sonda inviate ed i siti acidi presenti sul materiale, considerando il volume di ammoniaca irreversibilmente adsorbito. Per il i MOF contenenti il Fe, il volume di ammoniaca irreversibilmente trattenuto sul materiale è il 52% e 58 % rispettivamente per i campioni F300 e Fe-BTC\_LAG. Per i campioni contenenti il Cu il volume irreversibile è nettamente inferiore: 32 % per C300 e circa il 40% per i campioni preparati per *ball milling*.



**Figura 4. 18. Calore differenziale di adsorbimento,  $Q_{diff}$ , in funzione della quantità di ammoniaca adsorbita, coverage, per i campioni F300e Fe-BTC\_LAG.**

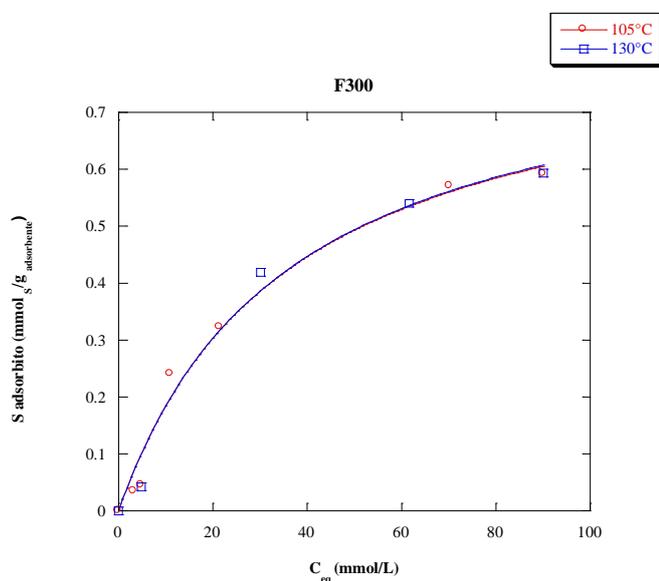
#### 4.3.5.6 *Misure di adsorbimento*

I risultati relativi agli equilibri di adsorbimento del 4,6-DMDBT da soluzioni di n-eptano sono stati ottenuti, come per i sistemi MOF contenenti il rame, pretrattando i campioni in stufa alla temperatura di 105°C per una notte. Questo pretrattamento ha lo scopo di rimuovere l'acqua coordinata con il ferro, e liberare così i siti sui quali avviene l'adsorbimento del composto solforato. Anche per i campioni MOF a base di ferro, sulla base dei risultati dell'analisi termogravimetrica, è stata valutata l'influenza della temperatura di attivazione sulle prestazioni dell'adsorbimento del 4,6-DMDBT, pretrattando i campioni in stufa per una notte alla temperatura di 130° e 200°C.

I risultati delle isoterme di adsorbimento dei punti sperimentali sono riportate in **Figura 4.18** per il campione commerciale F300 e in **Figura 4.19** per il campione Fe-BTC\_LAG, dove la quantità di 4,6-DMDBT adsorbita, è riportata in funzione della concentrazione di equilibrio nella fase liquida.

Per i sistemi MOF contenenti il ferro, le prestazioni nel processo di adsorbimento del 4,6-DMDBT non sono influenzate dalla temperatura di attivazione. Come per i MOF contenenti il rame, le prove di adsorbimento eseguite dopo il trattamento alla

temperatura di 200°C (non mostrate), evidenziano un calo delle prestazioni nell'adsorbimento per entrambi i campioni.

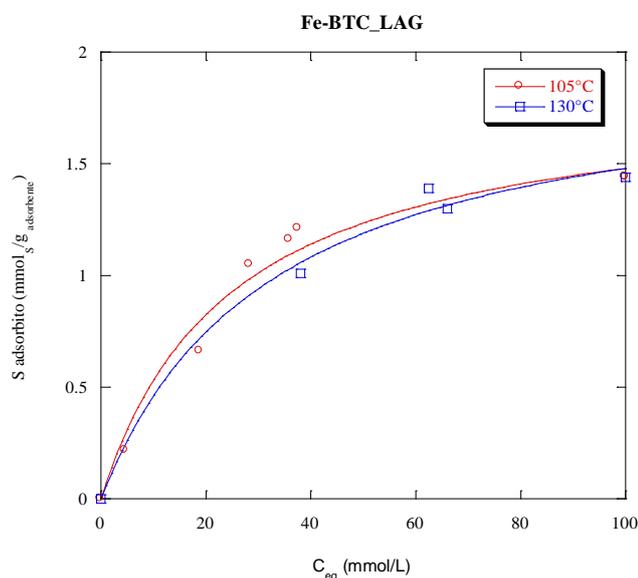


**Figura 4. 19. Isotherme di adsorbimento del 4,6-DMDBT da soluzione di 4,6-DMDBT in n-eptano per F300 pretrattato a 105°C e 130°C.**

Alcune prove eseguite dopo aver pretrattato il campione F300 alla temperatura di 150°C hanno mostrato un calo nelle capacità adsorbenti, rispetto ai valori delle prestazioni ottenute dopo aver trattato il campione alla temperatura di 130°C.

#### *4.3.6 Considerazione dei sistemi MOF nell'adsorbimento del 4,6-DMDBT*

Il processo di attivazione del sistema poroso dei MOF è cruciale per l'ottenimento di campioni che manifestino un'elevata efficienza nell'adsorbimento del 4,6-DMDBT. Durante il processo di attivazione si formano, per allontanamento dell'acqua coordinante, dei siti insaturi di Cu<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> (acidi di Lewis), dimostrando la reversibilità del legame H<sub>2</sub>O-Metallo. Quando l'acqua è presente, anche in piccolissime quantità, compete per lo stesso sito con altri composti come quelli solforati, inibendone l'adsorbimento.



**Figura 4. 20. Isotherme di adsorbimento di 4,6-DMDBT per il MOF Fe-BTC\_LAG attivato alle temperature di 105°C, 130°C.**

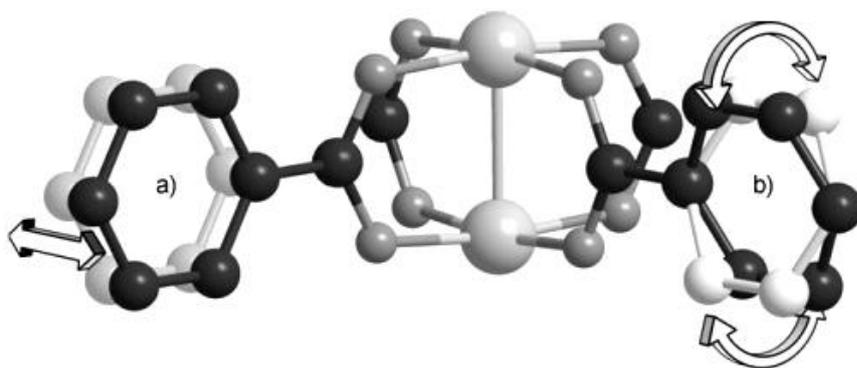
Ciò limita di fatto l'efficienza del processo di adsorbimento ed evidenzia l'importanza della rimozione dell'acqua dai siti metallici, ponendo delle restrizioni nella conservazione dei campioni che devono essere preservati dall'umidità presente nell'aria. Perciò i campioni dopo il processo di attivazione vengono conservati in un ambiente anidro, cercando di limitare al massimo il contatto con l'aria e usati non appena giunti alla temperatura ambiente.

Al fine di studiare l'effetto della temperatura nell'eliminazione dell'acqua coordinata con i centri metallici, sono state individuate tre temperature: 105°C, 130°C e 200°C.

Il limite superiore di 200°C è stato imposto dalla stabilità del materiale. Si ricorda infatti che questi materiali sono stabili sino alla temperatura di circa 250 °C; un trattamento a temperature superiori porterebbe al collasso della struttura e ad una perdita delle capacità adsorbenti del materiale stesso.

Per i MOF contenenti il Cu, (C300, e Cu-BTC\_NG, Cu-BTC\_LAG) si evidenzia un effetto negativo nell'aumento della temperatura di attivazione. Per questi campioni, in particolare per Cu-BTC\_NG, si osserva un drastico calo delle prestazioni nell'adsorbimento del 4,6-DMDBT all'aumentare della temperatura di attivazione. In seguito al trattamento a 200 °C è presumibile che il campione abbia perso la sua

originaria struttura cubica, e che il sistema di canali sia stato compresso. È noto infatti, che la temperatura ha un effetto sulla struttura dovuto all'espansione termica. Questo effetto viene descritto da un meccanismo che include transizioni elettroniche e magnetiche, vibrazione atomiche trasversali e vibrazioni molecolari che alterano i parametri di cella del materiale. Y. Wu et al.[45], riportano uno studio eseguito sul MOF Cu-BTC sottoposto all'effetto della temperatura (100-500K), misurando le distanze di legame tra gli atomi nel materiale e determinando i parametri di cella. Secondo gli autori, considerando la dipendenza della posizione atomica dalla temperatura, si nota una distorsione strutturale, che non permette il mantenimento dell'arrangiamento perpendicolare dei *paddlewheel* e planare dell'unità benzenocarbossilato. Questa risulta in una struttura nella quale le unità triangolari del benzenicarbossilato (BTC), risultano disposte leggermente fuori dal piano degli atomi di rame, per formare strati esagonali ondulati. Contemporaneamente all'appiattimento di questi strati all'aumentare della temperatura, si osserva anche una contrazione dell'unità BTC, con una diminuzione delle distanze dei legami descritte da due tipi di movimenti: traslazione perpendicolare al piano e un'inclinazione degli assi del piano dell'anello aromatico, come evidenziato dalla **Figura 4.20 (a) e (b)**.



**Figura 4.21.** Movimenti vibrazionali ritenuti responsabili dell'espansione termica nel Cu-BTC: (a) traslazione dell'anello aromatico; (b) inclinazione dell'asse dell'anello aromatico.

L'effetto negativo di un aumento della temperatura di attivazione del MOF, è decisamente meno evidente nel campione preparato con la metodica *liquid assisted grinding* (Cu-BTC\_LAG), per il quale si ha una riduzione del 17% delle capacità

adsorbenti passando da una temperatura di attivazione di 105 °C a 130°C (nel caso del campione Cu-BTC\_NG si ha una diminuzione del 67%).

La limitazione all'effetto della temperatura per il campione Cu-BTC\_LAG è probabilmente dovuta alla presenza della piccola percentuale di Fe nel campione, la quale rende il MOF più stabile trattamento termico. Questo fatto è confermato dalla totale ininfluenza verso la temperatura di attivazione per i Fe-MOF che mostrano inalterate le capacità di adsorbimento in seguito al trattamento termico. È presumibile quindi, che il metallo utilizzato nella preparazione del MOF abbia un certa influenza sulla sua stabilità.

Per poter spiegare il diverso comportamento dei materiali oggetto dello studio nell'adsorbimento del 4,6DMDBT, non è sufficiente considerare solo la loro stabilità termica o il tipo di cluster metallico: anche il sistema di pori che li caratterizza gioca un ruolo fondamentale. Il sistema di pori dei Cu-MOF e dei Fe-MOF, presentano caratteristiche differenti. Per i Cu-MOF, la struttura tridimensionale cubica di pori aperta, presenta canali principali costituiti da sezioni trasversali quadrate di circa 9 Å di diametro e sacche (pocket) laterali tetraedriche di circa 5 Å, le quali sono connesse da finestre triangolari di 3.5 Å di diametro. I Fe-MOF sono formati da due tipi di cavità mesoporose con aperture di circa 25 Å e 29 Å, accessibili attraverso finestre di micropori aventi diametri di 5.5 Å e 8.6 Å. La diversa capacità di adsorbimento tra questi due sistemi MOF possono essere spiegate considerando la diversa tipologia dei pori coinvolti. Infatti, nel caso dell'adsorbimento del 4,6-DMDBT nei Cu-MOF le dimensioni della molecola sono simili a quelle dei pori del materiale: ciò comporta l'instaurarsi di interazioni favorevoli per l'adsorbimento della molecola. Se invece si considerano i Fe-MOF, si osserva che la presenza di un sistema mesoporoso di dimensioni nettamente superiori a quelle del 4,6-DMDBT (diametro cinetico: 5.9Å), non conferisce al materiale l'esistenza del giusto campo di forze necessarie per un elevato livello di adsorbimento.

#### 4.5. *Rigenerazione dei MOF*

Affinché un materiale possa essere considerato utile per un'applicazione industriale, non solo deve adsorbire elevati livelli del composto individuato, ma deve anche poter essere rigenerabile. Per rigenerazione si intende, in questo caso, il ripristino delle capacità adsorbenti iniziali del materiale usato, con un metodo poco costoso, possibilmente in condizioni ambiente (temperatura e pressione atmosferica).

Con questo obiettivo, sono state condotte una serie di prove sperimentali per individuare il tempo necessario al raggiungimento dell'equilibrio di desorbimento (4 ore) e successivamente sono state condotte le prove, riassunte nella *Tabella 4.7*.

**Tabella 4. 7. Prove di desorbimento del 4,6-DMDBT eseguite sui MOF**

PROVA	H <sub>2</sub> O	n-eptano
T1_RT	15 mL	5 mL
T2_RT	5 mL	15 mL
T5_RT	0	5 mL
T5_40°C	0	5 mL

Le prove sono state eseguite utilizzando 0.1 di materiale, usato in precedenti prove di adsorbimento, mediante l'impiego di diversi solventi puri (n-Eptano) o in miscela (n-Eptano/H<sub>2</sub>O). La soluzione composta dall'adsorbente e dal solvente, sono stati lasciati in contatto per un tempo di quattro ore, e le soluzioni filtrate, sono state analizzate mediante HPLC. Per differenza tra la quantità determinata nella prova di adsorbimento e quella misurata nella prova di desorbimento, sono state calcolate le quantità di 4,6-DMDBT desorbite per grammo di materiale e le percentuali di composto solforato desorbito. Un'ulteriore serie di prove è stata eseguita sottoponendo il materiale e la soluzione alla temperatura di 40°C, sempre per un tempo di 4 ore, utilizzando solo n-eptano come solvente. È infatti noto che un aumento della temperatura sposta l'equilibrio adsorbimento-desorbimento verso sinistra, favorendo l'eliminazione del composto e liberando, in questo modo, il sito attivo responsabile dell'adsorbimento.

La scelta dell'utilizzo del n-Eptano nasce da esigenze tecnico-pratiche: questo solvente, facilmente reperibile e poco costoso, viene utilizzato nelle prove di

adsorbimento del 4,6-DMDBT, nel quale quest'ultimo risulta solubile; inoltre è un solvente non eccessivamente volatile ( $T_{eb}$ : 99 °C) e ciò permette il suo utilizzo anche a temperature superiori a quella ambiente senza particolari accorgimenti. L'H<sub>2</sub>O invece, vista la sua elevata affinità con i metalli che costituiscono il MOF, viene utilizzata per creare competizione tra il composto solforato e l'acqua per lo stesso sito.

Le prove T1\_RT (15 mL di H<sub>2</sub>O e 5 mL di n-Eptano) e le prove T2\_RT (5 mL di H<sub>2</sub>O e 15 mL di n-Eptano) eseguite su C300, qualche giorno dopo la prova di adsorbimento, evidenziano la totale rimozione del 4,6-DMDBT dalla struttura. Indagini XRD sul materiale dopo la prova di rigenerazione, mostrano modificazioni della struttura del MOF, quasi certamente dovute all'immersione del materiale nell'acqua. Al contrario, F300 non mostra modificazioni strutturali ai raggi-X quando immerso in acqua, eliminando il 24% del composto solforato precedentemente adsorbito.

L'utilizzo di solo n-Eptano (T5\_RT) come solvente non compromette la struttura di nessuno dei materiali utilizzati come adsorbenti, ma le prestazioni del desorbimento non sono sufficientemente elevate per poter essere applicate su larga scala. Col fine di migliorare queste prestazioni, preservando la struttura, sono state eseguite delle prove a temperatura superiore a quella ambiente (40°C) sui MOF utilizzati nell'adsorbimento del 4,6-DMDBT. I risultati per la prova T5\_40°C sono mostrati in

**Tabella 4.8 .**

**Tabella 4.8. Prove T5\_40°C per i MOF usati come adsorbenti.**

MOF	% desorbimento 4,6-DMDBT
<b>C300</b>	0.9
<b>Cu_BTC_NG</b>	24
<b>Cu-BTC_LAG</b>	29
<b>F300</b>	32
<b>Fe-BTC_LAG</b>	12

La diversa capacità può essere spiegata considerando l'interazione tra la specie adsorbente e il tipo di MOF usato nella prova di rigenerazione.

Nelle prove di rigenerazione eseguite è stato osservato che il tempo che intercorre tra la prova di adsorbimento e quella di rigenerazione, è un fattore importante al fine di ottenere un elevato livello di desorbimento. I migliori risultati per la stessa prova

sono stati ottenuti quando il tempo intercorso tra la prova di adsorbimento e quella di rigenerazione non è superiore 7-10 giorni, anche per i campioni commerciali. È infatti plausibile ritenere che questi materiali modificano la loro struttura anche senza essere sottoposti a trattamento termico e/o chimico. Questa ipotesi è suffragata da uno studio condotto da Saha et al. [46], nel quale il MOF-177, un composto metallo-organico composto da cluster di  $(Zn_4O_6)^{6+}$  e unità 1,3,5-benzotribenzoato, varia la propria cella unitaria per solo invecchiamento all'aria (umidità 16%, 25 °C). Questo materiale, inizialmente costituito da celle esagonali, dopo una settimana a contatto con l'aria, subisce una modificazione dei parametri di cella e, di conseguenza, anche della cella unitaria che diventa ortogonale. Infine, dopo la seconda settimana, la cella unitaria diventa monoclinica. Pur cambiando il gruppo spaziale al quale appartiene, il materiale dopo la seconda settimana e sino alla quinta, mantiene la cella unitaria monoclinica. Vista la variabilità della struttura di questo materiale, è possibile che la stessa variazione avvenga anche nel caso dei MOF utilizzati nell'adsorbimento del 4,6-DMDBT. Al momento non sono state raccolte informazioni sulla modificazione della struttura per i materiali oggetto di questo lavoro, ma analisi di adsorbimento-desorbimento di  $N_2$  hanno evidenziato un drastico calo dell'area superficiale sullo stesso campione, indicando che qualche modificazione è avvenuta.

#### **4.5 Conclusioni**

I risultati discussi nel capitolo possono essere riassunti come segue. È stato riscontrato che i materiali adsorbenti preparati in laboratorio con un metodo di sintesi alternativo (*ball milling*) a quello commerciale, ha dato origine a campioni con proprietà tessiturali, strutturali e chimiche confrontabili.

È stato messo in evidenza quanto sia importante il processo di attivazione del sistema poroso dei MOF per l'ottenimento di campioni che manifestino un'elevata efficienza nell'adsorbimento del 4,6-DMDBT, e a tal fine sono state individuate tre temperature per il pretrattamento termico (105°C, 130°C e 200°C).

È stata individuata in 105°C la temperatura ottimale per il pretrattamento dei campioni, per la quale la capacità di adsorbimento segue l'ordine: C300 > Cu-BTC\_NG > Cu-BTC\_LAG  $\approx$  Fe-BTC\_LAG > F300. Confrontando i risultati ottenuti

nell'adsorbimento del 4,6-DMDBT con i MOF, con un di tipica zeolite acida, come la HY, si osservano le potenzialità di questa classe di materiali, in particolare per C300 e Cu-BTC\_NG, per i quali si raggiunge la saturazione a circa  $8 \text{ mmol}_s/\text{g}_{\text{adsorbente}}$  e  $3 \text{ mmol}_s/\text{g}_{\text{adsorbente}}$ , rispettivamente, mentre la zeolite HY adsorbe solo il  $1.8 \text{ mmol}_s/\text{g}_{\text{adsorbente}}$ . Questa grande differenza

Per i MOF contenenti il Cu, (C300, e Cu-BTC\_NG, Cu-BTC\_LAG) si evidenzia un effetto negativo nell'aumento della temperatura di attivazione. Tra questi, il campione commerciale C300 esibisce una resistenza maggiore alla temperatura, non mostrando variazioni nelle capacità di adsorbimento quando sottoposto a trattamento termico a  $130^\circ\text{C}$  e perdendo il 26% delle sue prestazioni quando trattato a  $200^\circ\text{C}$ . I campioni preparati per via meccanochimica, presentano un comportamento differente. Cu-BTC\_NG si dimostra più sensibile al trattamento termico, perdendo quasi il 70 % delle sue capacità di adsorbimento quando sottoposto alla temperatura di  $130^\circ\text{C}$  e circa l'80% quando è trattato a  $200^\circ\text{C}$ . Al contrario, il campione Cu-BTC\_LAG, esibisce una perdita del 15% quando viene pretrattato a  $130^\circ\text{C}$ .

La limitazione all'effetto della temperatura per il campione Cu-BTC\_LAG è probabilmente dovuta alla presenza della piccola percentuale di Fe nel campione, la quale rende il MOF più stabile al trattamento termico. Questo fatto è confermato dalla totale ininfluenza verso la temperatura di attivazione per i Fe-MOF che mostrano inalterate le capacità di adsorbimento in seguito al trattamento termico. È presumibile quindi, che il metallo utilizzato nella preparazione del MOF abbia un certa influenza sulla sua stabilità.

Per poter spiegare il diverso comportamento dei materiali oggetto dello studio nell'adsorbimento del 4,6DMDBT, non è sufficiente considerare solo la loro stabilità termica o il tipo di cluster metallico: anche il sistema di pori che li caratterizza gioca un ruolo fondamentale. Il sistema di pori dei Cu-MOF e dei Fe-MOF, presentano caratteristiche differenti. Per i Cu-MOF, la struttura tridimensionale cubica di pori aperta, presenta canali principali costituiti da sezioni trasversali quadrate di circa  $9 \text{ \AA}$  di diametro e sacche (pocket) laterali tetraedriche di circa  $5 \text{ \AA}$ , le quali sono connesse da finestre triangolari di  $3.5 \text{ \AA}$  di diametro. I Fe-MOF sono invece formati da due tipi di cavità mesoporose con aperture di circa  $25 \text{ \AA}$  e  $29 \text{ \AA}$ , accessibili attraverso finestre

di micropori aventi diametri di 5.5 Å e 8.6 Å. La diversa capacità di adsorbimento tra i due sistemi MOF possono essere spiegate considerando la diversa tipologia dei pori coinvolti. Infatti, nel caso dell'adsorbimento del 4,6-DMDBT nei Cu-MOF le dimensioni della molecola sono simili a quelle dei pori del materiale: ciò comporta l'instaurarsi di interazioni favorevoli per l'adsorbimento della molecola (interazioni di van der Waals). Se invece si considerano i Fe-MOF, si osserva che la presenza di un sistema mesoporoso di dimensioni nettamente superiori a quelle del 4,6-DMDBT (diametro cinetico: 5.9Å), non conferisce al materiale l'esistenza del giusto campo di forze necessarie per un elevato livello di adsorbimento.

É noto in letteratura [43] che l'adsorbimento del composto solforato può avvenire in due modi differenti: mediante la formazione di un complesso- $\pi$ , oppure attraverso l'interazione diretta tra S- adsorbente. Gli atomi coinvolti nella formazione dei complessi-  $\pi$  sono l'atomo del metallo del composto metallo-organico e quello dello zolfo del composto solforato. L'atomo di zolfo del composto solforato fornisce gli elettroni dal suo orbitale  $\pi$  all'orbitale s del metallo, nel quale è presente una vacanza (nota come donazione  $\sigma$ ). Contemporaneamente si ha una retro-donazione di cariche elettroniche dall'orbitale d del metallo, all'orbitale  $\pi^*$  del tiofene condensato ai due anelli aromatici, dando origine alla cosiddetta retro-donazione. Il legame formatosi in seguito alla formazione dei complessi  $\pi$ , è più forte rispetto alle interazioni di van der Waals, ma sufficientemente debole da poter essere rotto, rendendo questi materiali facilmente rigenerabili.

L'anello aromatico del tiofene del 4,6-DMDBT, contiene due coppie di elettroni sull'atomo di zolfo. Una coppia di elettroni si trova nel sistema  $\pi$ , mentre l'altra coppia si trova nel piano dell'anello. L'anello aromatico del tiofene può agire quindi, come donatore, donando la coppia solitaria di elettroni che si trova sull'atomo di zolfo all'adsorbente (interazione diretta S-adsorbente o legame diretto S-metallo).

Riguardo alle prove di rigenerazione, i migliori risultati (100 % del desorbimento del composto solforato), sono stati ottenuti quando la prova è stata condotta a pochi giorni di distanza dalla prova di adsorbimento (T1\_RT e T2\_RT). Tuttavia per questi test, eseguiti in presenza di una piccola quantità di acqua, è stata osservata una

modificazione strutturale. Tra i test eseguiti, T5\_40 °C evidenzia un buon desorbimento senza causare modificazioni strutturali. I risultati di questo test hanno rivelato un diverso comportamento tra i MOF preparati per via mecanochimica e quelli commerciali, i quali esibiscono una maggiore difficoltà nel desorbimento del composto solforato. La ragione di questa differenza nel desorbimento del 4,6-DMDBT può essere spiegata sulla base delle diverse interazioni tra lo zolfo del composto solforato e il metallo. È ipotizzabile che nei MOF preparati per via mecanochimica le interazioni siano Metallo-S siano più deboli, e che ciò faciliti il desorbimento del composto solforato.

### **Bibliografia**

- [1] Weimin Xuan, Chengfeng Zhu, Yan Liu and Yong Cui, *Chem. Soc. Rev.* DOI: 10.1039/c1cs15196g .
- [2] C.S. Collins, D. Sun, W. Liu, J.-L. Zuo, H.-C. Zhou, *J. Mol. Struct.* **890** (2008) 163U
- [3] Mueller , M. Schubert , F. Teich , H. Puetter , K. Schierle-Arndt , J. Pastre , *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 626
- [4] Z. Ni , R. I. Masel , *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 12394
- [5] N. A. Khan , E. Haque , S. H. Jhung , *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 2625
- [6] W. J. Son , J. Kim , W. S. Ahn , *Chem. Commun.* 2008 , 6336
- [7] Z. Q. Li , L. G. Qiu , W. Wang , T. Xu , Y. Wu , X. Jiang , *Inorg. Chem. Commun* **11** (2008) 1375
- [8] A. Pichon , A. Lazuen-Garay , S. L. James , *CrystEngComm* **8** (2006),211
- [9] A. Pichon , S. L. James , *CrystEngComm* **10** (2008) 1839
- [10] T. Friscic , L. Fabian , *CrystEngComm* **11** (2009) 743

- [11] J. G. Won , J. S. Seo , J. H. Kim , H. S. Kim , Y. S. Kang , S. J. Kim , Y. M. Kim , J. G. Jegal , *Adv. Mater.* **17** (2005) 80
- [12] H. L. Guo , G. S. Zhu , I. J. Hewitt , S. L. Qiu , *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 1646
- [13] B. Kesanli and W. Lin. *Coord. Chem. Rev.* **246** (2003) 305
- [14] S. Couck, J.F.M. Denayer, G.V. Baron, T. Remy, J. Gascon, F. Kapteijn, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 6326
- [15] M. P. M. Nicolau , P. S. Barcia , J. M. Gallegos , J. A. C. Silva , A. E. Rodrigues , B. L. Chen , *J Phys Chem C.* **113** (2009) 13173
- [16] V. Finsky , L. Ma , L. Alaerts , D. E. De Vos , G. V. Baron ,J. F. M. Denayer , *Microporous Mesoporous Mater.* **120** (2009) 221
- [17] E. V. Perez , K. J. Balkus , J. P. Ferraris , I. H. Musselman , *J. Membr.Sci.* **328** (2009) 165
- [18] D. Britt , H. Furukawa , B. Wang , T. G. Glover , O. M. Yaghi , *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** (2009) 20637
- [19] Z. J. Liang , M. Marshall , A. L. Chaffee , *Energ. Fuel* **23** (2009) 2785
- [20] L. Hamon , P. L. Llewellyn , T. Devic , A. Ghoufi , G. Clet , V. Guillerm ,G. D. Pirngruber , G. Maurin , C. Serre , G. Driver , W. van Beek , E. Jolimaître, A. Vimont , M. Daturi , G. Ferey , *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 17490
- [21] Y. Yoo , Z. P. Lai , H. K. Jeong , *Microporous Mesoporous Mater.***123.** (2009) 100
- [22] Y. Y. Liu , Z. F. Ng , E. A. Khan , H. K. Jeong , C. B. Ching , Z. P. Lai , *Microporous Mesoporous Mater.* **118,** (2008) 296
- [23] K. A. Cychosz , A. G. Wong-Foy , A. J. Matzger , *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 6938 .
- [24] K. A. Cychosz , A. G. Wong-Foy , A. J. Matzger , *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 14538
- [25] D. Britt , D. Tranchemontagne , O. M. Yaghi , *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** (2008) 11623

- [26] T. Duren, Y.-S. Bae, Randall Q. Snurr *Chem.Soc. Rev.* **38** (2009) 1284-1293
- [27] S. Hermes, M.-K. Schröter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R. W. Fischer and R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **117** (2005) 6394
- [28] U. Mueller, O. Metelkina, H. Junicke, T. Butz and O. M. Yaghi, *Patent, US 2004/081611*, 2004
- [29] W. Mori, T. Sato, T. Ohmura, C. N. Kato and T. Takei, *J. Solid State Chem.* **178**(2005) 2555.
- [30] T. Sato, W. Mori, C. N. Kato, E. Yanaoka, T. Kuribayashi, R. Ohtera and Y. Shiraishi, *J. Catal.* **232**, (2005) 186
- [31] S. De Rosa, G. Giordano, T. Granato A. Katovic, A. Siciliano and F. Tripicchio, *J. Agric. Food Chem.* **53** (2005) 8306
- [32] L. Alaerts, E. Se´guin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs and D. E. De Vos, *Chem.–Eur. J.* **12** (2006) 7353.
- [33] C. Nozaki and W. Mori, *C. R. Chim.* **10** (2007) 284
- [34] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle, G. Fery, *Angew. Chem. Int. Ed.* **4- 5** (2006) 5974
- [35] P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, G. Férey, *Nat. Mater.* **9** (2010) 172
- [36] Scott T. Meek , Jeffery A. Greathouse , and Mark D. Allendorf; *Adv. Mater.* **23** (2011) 249–267
- [37] S. Takaishi , M. Hosoda , T. Kajiwara , H. Miyasaka , M. Yamashita , Y. Nakanishi , Y. Kitagawa , K. Yamaguchi , A. Kobayashi , H. Kitagawa , *Inorg. Chem.* **48** (2009) 9048
- [38] M. H. Zeng , Q. X. Wang , Y. X. Tan , S. Hu , H. X. Zhao , L. S. Long , M. Kurmoo , *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 2561
- [39] F. Gandara, A. de Andres, B. Gomez-Lor, E. Gutierrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge , D. M. Proserpio , N. Snejko , *Cryst. Growth. Des.* **8**, (2008) 378.
- [40] K. A. White , D. A. Chengelis , M. Zeller , S. J. Geib , J. Szakos , S. Petoud , N. L. Rosi , *Chem. Commun.* **2009** , 4506

- [41] K. A. Cychosz , A. G. Wong-Foy , A. J. Matzger , *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 6938
- [42] N. A. Khan, J. W. Jun, J. H. Jeong and S. H. Jhung, *Chem. Commun.*, **47** (2011) 1306–1308
- [43] G. Blanco-Brieva et al. *Fuel* **90** (2011) 190–197
- [44] P. Horcajada, S. Surble, C. Serre, D.Y. Hong, Y-Kyong Seo, J.S. Chang, J. M. Grenèche, I. Margiolakid and G. Férey, *Chem. Commun.*, (2007) 2820–2822
- [45] Y. Wu, A. Kobayashi, G. J. Halder, V. K. Peterson, K. W. Chapman, N. Lock, P. D. Southon, and C. J. Kepert *Angew. Chem.* **120**(2008), 9061 –9064
- [46] D. Saha, S. Deng, *J. Phys. Chem. Lett.* **1** (2010) 73–78

## **APPENDICE A**

### ***Tecniche Sperimentali***

I materiali sintetizzati e riportati in questo lavoro, sono stati caratterizzati mediante diverse tecniche. Per ciascuna di esse sono di seguito riportati alcuni cenni teorici e la procedura sperimentale.

#### **4. Adsorbimento-desorbimento di $N_2$ a $-196$ °C**

##### ***1.2 Cenni teorici***

L'area superficiale e le caratteristiche del sistema poroso dei materiali sono informazioni estremamente importanti, che possono essere ottenute da misure di adsorbimento fisico di  $N_2$ .

L'equilibrio di distribuzione delle molecole adsorbite tra la superficie del solido e la fase gassosa dipende dalla pressione, dalla temperatura, dall'area della superficie adsorbente e dalla natura dell'adsorbato. Questa dipendenza può essere rappresentata dalla seguente relazione [1]

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

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

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

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

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

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

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

Il metodo più comune per la determinazione dell'area superficiale specifica è il metodo B.E.T. (Brunauer-Emmet-Teller), che è basato sull'estensione della teoria di Langmuir al caso dell'adsorbimento multistrato [2].

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

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

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

nella quale  $V$  è il volume del gas adsorbito alla pressione  $P$ ,  $V_m$  è il volume di gas corrispondente al monostato,  $P_0$  la pressione di saturazione del gas alla temperatura

considerata e  $C$  una costante, che dipende dai calori di adsorbimento del primo strato e di liquefazione del gas. Tanto più grande è il valore di  $C$ , tanto meglio l'isoterma si avvicina alla forma di tipo II (materiale non poroso) o IV (materiale mesoporoso), e tanto più accurata è la misura dell'area superficiale.

Dal valore di  $V_m$  è possibile calcolare l'area superficiale se si conosce l'ingombro di una singola molecola del monostrato. Questo valore è tanto più accurato quanto più la molecola è di piccole dimensioni e di forma sferica. Per la sua maneggevolezza e per il suo basso costo il gas più usato è l'azoto, eccetto che nel caso di bassissime aree superficiali, per le quali dovrebbe essere utilizzato il kripton. L'area che occupa una molecola d'azoto è assunta pari a  $16.2 \text{ \AA}^2$  ( $0.162 \text{ nm}^2$ ).

Per la determinazione delle dimensioni dei mesopori, quello maggiormente impiegato è il metodo B.J.H. (Barrett, Joyner e Halenda), che si basa sulle seguenti assunzioni:

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

## 1.2 Procedura sperimentale

Lo strumento utilizzato per le misure di adsorbimento/desorbimento di azoto è il SORPTOMATIC 1990 della Thermoquest.

Una quantità pesata di campione (tipicamente 150 mg) viene introdotta in una buretta in vetro e attivata sotto vuoto dinamico a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  per 12 h (velocità di riscaldamento:  $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Dopo l'attivazione, la buretta contenente il campione sotto vuoto ( $P = 8 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ) viene immersa nell'azoto liquido ( $T = -196 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e si inviano dosi successive di azoto gassoso fino al raggiungimento della pressione di saturazione. Con una analoga procedura a stadi viene effettuato il desorbimento.

## **5. Spettroscopia di emissione atomica al plasma ad accoppiamento induttivo (AES-ICP)**

### *2.1. Cenni teorici*

La spettroscopia di emissione atomica trova applicazione sia in analisi qualitativa che quantitativa di molti elementi in matrici di ogni genere [3].

Questa tecnica si basa sull'emissione di onde elettromagnetiche da parte di atomi che sono stati eccitati mediante una sorgente di energia termica (fiamma) o elettrica. La misura della lunghezza d'onda e dell'intensità della radiazione emessa consentono di individuare gli elementi (analisi qualitativa) e la loro concentrazione nel campione (analisi quantitativa).

La relazione fra l'energia assorbita ( $\Delta E$ ) nel passare allo stato eccitato e la lunghezza d'onda del fotone emesso in fase di rilassamento radiante è descritta dalla legge di Planck:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Ogni elemento è caratterizzato da uno specifico sistema di elettroni, distribuiti in livelli energetici ben definiti, per cui l'emissione consiste in un spettro di radiazioni caratteristico per ciascun elemento.

Nell'analisi quantitativa il segnale in uscita dal fotomoltiplicatore è direttamente proporzionale alla concentrazione dell'analita presente nella zona di eccitazione:

$$I_E = kC$$

dove  $I_E$  è l'intensità della radiazione luminosa,  $C$  è la concentrazione dell'analita nel campione,  $k$  è una costante.

La precedente relazione consente di determinare quantitativamente la composizione del campione in analisi: si costruisce una curva di calibrazione per ciascun elemento di cui si vuole determinare la concentrazione e successivamente si misura l'intensità della radiazione corrispondente nel campione di interesse.

La sorgente di eccitazione modernamente utilizzata sfrutta le proprietà del plasma, un gas elettricamente neutro altamente ionizzato che è quindi un ottimo conduttore elettrico.

Nella spettroscopia di emissione al plasma il campione viene nebulizzato nella sorgente (il plasma) e le radiazioni vengono raccolte dal monocromatore. Per produrre il plasma si usa generalmente argon; le temperature massime sono dell'ordine di 9000-10000 °C.

Qualunque sia il modo in cui viene prodotto, il plasma presenta molte caratteristiche vantaggiose per l'analisi: elevata temperatura, possibilità di operare in atmosfera inerte, buona stabilità ottica, alta riproducibilità dei processi di eccitazione e ionizzazione, eccellente rapporto segnale/rumore.

Nello strumento ad accoppiamento induttivo, il plasma viene ottenuto innescando la formazione di ioni in un flusso di argon mediante una scarica elettrica e accelerando questi ultimi con un campo magnetico oscillante, generato da una bobina di induzione a radiofrequenza. Il continuo apporto di energia da parte della bobina consente di raggiungere temperature di esercizio molto elevate, aumentando la percentuale di eccitazione e ionizzazione del campione a causa degli urti fra gli atomi dell'analita e gli elettroni a elevata energia accelerati nel gas.

La soluzione campione viene introdotta nel nebulizzatore con una pompa peristaltica; da qui un flusso di argon trasporta l'aerosol all'interno della torcia e del plasma. Le radiazioni emesse vengono focalizzate in un monocromatore, che le invia al fotomoltiplicatore e il segnale viene elaborato da un microprocessore.

### 2.3 *Procedura sperimentale*

L'analisi quantitativa dei metalli è stata eseguita con uno spettrometro VARIAN LIBERTY 200, previa taratura dello strumento mediante soluzioni a concentrazione nota, preparate a partire da una soluzione standard commerciale da 1000 ppm.

La tabella sottostante riporta le righe di emissione utilizzate per la determinazione degli elementi di interesse.

**Tabella 1. Righe di emissione utilizzate nella determinazione quantitativa dei metalli**

<b>Elemento</b>	<b>Riga di emissione (nm)</b>
<b>Na</b>	589.592
<b>Al</b>	167.079
<b>Co</b>	238.892
<b>Cu</b>	324.754

### *2.2.1 Preparazione dei campioni per la determinazione della concentrazione di Na, Al, Co, Ni e Mo*

Il campione da analizzare (30-40 mg) viene messo in contatto con qualche mL di HF (40 %) in una capsula di teflon sotto cappa alla temperatura di circa 200°C. Quando l'acido è completamente evaporato e la capsula di teflon si è raffreddata, si aggiungono 10 mL di HNO<sub>3</sub> 1 M e si porta al volume di 100 mL con acqua bidistillata.

### *2.2.2. Preparazione dei campioni per la determinazione della concentrazione di Cu*

Il rame contenuto in 20-25 mg di campione viene disciolto con 10 mL di HNO<sub>3</sub> 1 M a temperatura ambiente. Se necessario è possibile usare un'ancoretta magnetica per facilitarne la dissoluzione. Successivamente si procede alla filtrazione quantitativa e si porta a volume di 250 mL con acqua bidistillata.

### *2.2.3. Preparazione dei campioni per la determinazione della concentrazione di Fe*

Per i campioni contenenti il ferro si procede come riportato sopra per i campioni contenenti il rame, ma al posto dell'acido nitrico si utilizzano 10 mL di acqua regia.

## **3. Diffrazione di raggi X (XRD)**

### *3.1 Cenni teorici*

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

I cristalli sono costituiti da una disposizione regolare di atomi nello spazio. La cella unitaria è la più piccola unità che si ripete in modo ordinato nello spazio, conservando la struttura simmetrica tipica del cristallo. La periodicità di una struttura cristallina è descritta da un sistema di riferimento periodico detto reticolo. Il reticolo

cristallino è una disposizione tridimensionale di punti che possono essere considerati paralleli ed equidistanti, separati da distanze interplanari caratteristiche, rappresentate dagli indici di Miller (hkl) che determinano le orientazioni dei piani rispetto all'origine.

Le distanze interatomiche in un reticolo cristallino sono dell'ordine di qualche Ångstrom; per questo motivo si utilizzano le radiazioni X, caratterizzate da una lunghezza d'onda dello stesso ordine di grandezza delle distanze interatomiche.

Le famiglie di piani del cristallo agiscono da specchi semitrasparenti. La legge di Bragg esprime la condizione che deve essere verificata affinché i raggi riflessi siano in fase e quindi interferiscano costruttivamente:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

dove  $d_{hkl}$  è la distanza interplanare,  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione X,  $\theta_{hkl}$  è l'angolo di incidenza (e di riflessione) del fascio di raggi X rispetto ai piani investigati.

Un diffrattometro per polveri è costituito da una sorgente di raggi X, un portacampione e un rivelatore.

Il tubo a raggi X è costituito da un filamento di tungsteno riscaldato che funge da catodo emettendo elettroni che vengono accelerati da una d.d.p. verso l'anodo costituito dal metallo usato come sorgente di raggi X. Questi ultimi vengono emessi dal tubo attraverso delle finestre di berillio, elemento poco assorbente e leggero. L'interno del tubo è mantenuto sotto vuoto, per evitare le collisioni tra le particelle d'aria e gli elettroni o i raggi X. L'anodo viene continuamente raffreddato per evitare che l'elevata temperatura possa fonderlo.

Le fenditure, attraverso le quali vengono fatti passare i raggi X, determinano la larghezza del fascio incidente sul campione: devono essere scelte in modo tale che il fascio incida sul campione, ma non sul portacampione.

#### *6.4. Procedura sperimentale*

Le caratteristiche strumentali e le condizioni di analisi impiegate nella caratterizzazione strutturale sono riportati nella tabella sottostante. Entrambi gli strumenti utilizzati per la raccolta dei dati sono dotati di detector a scintillazione.

**Tabella 2:** Dettagli strumentali e condizioni di analisi.

Campione	Strumento	Radiazione utilizzata	Monocromatore	Intervallo 2 $\theta$
MOF	Seifert PAD VI	Mo K $_{\alpha 1}$ 0.709 Å	LiF	1-30
Supporti amorfi	Seifert X300	Cu K $_{\alpha}$ 1.5418 Å	Grafite	0-5
Supporti cristallini e catalizzatori	Seifert X300	Cu K $_{\alpha}$ 1.5418 Å	Grafite	0-45

Il campione da analizzare deve essere finemente suddiviso in modo tale che i cristalli, e i piani reticolari, siano disposti casualmente in tutte le orientazioni possibili. Per ogni famiglia di piani caratterizzata dalla distanza interplanare  $d_{hkl}$ , esiste un certo numero di cristallini orientati in modo tale che sia rispettata la legge di Bragg, che consente, dal valore di  $\theta$ , di risalire al valore di  $d_{hkl}$ .

Ogni fase cristallina ha un pattern di diffrazione caratteristico che può essere usato per la sua identificazione. Per confronto con i diffrattogrammi contenuti in una banca dati (Powder Diffraction File) si può risalire alle fasi presenti nel campione.

È possibile stimare la dimensione media dei cristalliti ( $D_{cr}$ ) a partire dalla larghezza dei segnali XRD, mediante la formula di Scherrer [31]:

$$D_{cr} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione utilizzata,  $\theta$  è l'angolo di diffrazione e  $K$  è una costante ( $K = 0.9$ ), mentre  $\beta$  è la larghezza del segnale puro calcolata dal valore determinato sperimentalmente ( $L = \text{FWHM}$  in radianti) mediante la relazione:

$$\beta = \sqrt{L^2 - d^2}$$

dove  $d$  è l'allargamento strumentale, determinato con un campione standard di Si.

## 7. Microcalorimetria di adsorbimento di ammoniaca

### 4.1. Apparecchiatura

Lo studio delle proprietà acido-base superficiali dei sistemi in esame è stato condotto mediante misure di chemiadsorbimento di ammoniaca. La determinazione del calore sviluppato in corrispondenza dell'adsorbimento viene effettuata per mezzo di un calorimetro a flusso di calore Tian-Calvet (C80D, Setaram). Le celle (di misura e di riferimento) in quarzo, poste all'interno del microcalorimetro, sono collegate ad una apparecchiatura volumetrica (Figura 3.1). Un sistema di elettrovalvole (Leybold) permette di dosare i gas sonda da inviare al campione. L'intero apparato viene mantenuto sotto vuoto (circa  $4 \times 10^{-5}$  Torr, misurato con un Penning) mediante un sistema di due pompe, una rotativa (Trivac, Leybold) e una turbomolecolare (Turbovac, Leybold).

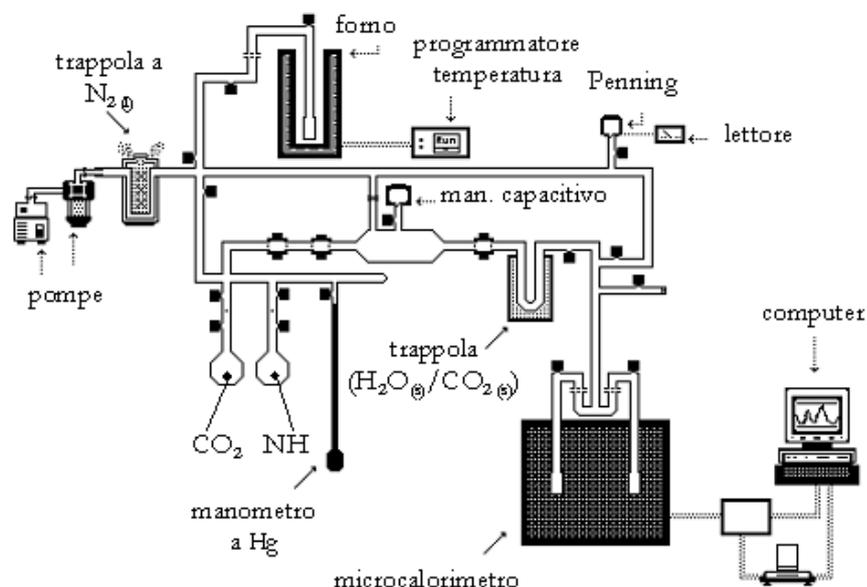


Figura 1. Schema della apparecchiatura volumetrica e del calorimetro per le misure di adsorbimento di  $NH_3$  e  $CO_2$ .

### 4.2. Procedura

Le misure calorimetriche sono precedute da una fase di attivazione, che ha lo scopo di eliminare le impurezze adsorbite sul catalizzatore. Una quantità pesata di

campione (circa 0.10 g) viene attivata sotto vuoto (alla pressione alla quale viene eseguita la misura,  $4 \times 10^{-5}$  Torr), collegando la cella di misura all'apparecchiatura volumetrica. La cella viene riscaldata per mezzo di un fornello collegato a un programmatore (Eurotherm) che permette di selezionare temperatura, durata del trattamento termico e velocità di riscaldamento. Tutti i campioni in esame sono stati attivati a 400 °C (velocità di riscaldamento 1 °C/min) per 12 ore.

Terminata l'attivazione, la cella contenente il campione viene lasciata raffreddare e inserita all'interno del calorimetro. Appropriate dosi di gas (circa 10  $\mu$ mol/g) vengono inviate successivamente sul solido. Prima di inviare una nuova dose si attende il raggiungimento dell'equilibrio. La pressione di equilibrio relativa a ciascuna dose inviata viene misurata per mezzo di un manometro capacitivo (Leybold); dalla caduta di pressione si calcola la quantità di gas adsorbito. Contemporaneamente, la quantità di calore sviluppato durante l'adsorbimento di ciascuna dose si calcola integrando l'area sottesa dal corrispondente picco nel termogramma derivante dalla misura calorimetrica. La misura si interrompe ad una pressione di equilibrio finale di 1 Torr. Le misure vengono effettuate a 80 °C, temperatura che permette sia di minimizzare l'adsorbimento fisico che di facilitare un'eventuale migrazione superficiale dell'adsorbato in un tempo compatibile con la durata dell'esperimento.

Dopo una fase di degasaggio a 80 °C per 12 h, si esegue una seconda misura di adsorbimento con le stesse modalità della prima.

#### *4.3. Trattamento dei dati*

Per ciascuna dose di gas sonda inviata, dopo il raggiungimento dell'equilibrio di adsorbimento, si misurano la pressione di equilibrio,  $P_i$ , la quantità adsorbita,  $\Delta n_i$ , e il calore sviluppato,  $\Delta q_{int,i}$ . La procedura ha termine quando si raggiunge una pressione relativamente alta senza un significativo sviluppo di calore. In queste condizioni, se il fenomeno di adsorbimento è di tipo puramente chimico, la quantità adsorbita diventa trascurabile e ciò indica che praticamente tutti i siti di adsorbimento sono stati saturati. Se, come spesso accade, all'adsorbimento chimico si sovrappone quello fisico, si osserva un ulteriore aumento della quantità adsorbita, accompagnato però da un effetto termico di modesta entità.

Da un esperimento di questo tipo è possibile determinare i parametri attraverso i quali i risultati vengono espressi. In corrispondenza di ciascuna dose, si ottengono: la pressione di equilibrio,  $P$ , la quantità adsorbita sino a tale dose,  $n = \sum \Delta n_i$ , e il corrispondente calore sviluppato  $Q_{int} = \sum \Delta Q_{int,i}$ . I risultati possono essere riportati in termini di:

- a) quantità adsorbita,  $n$ , in funzione della pressione di equilibrio,  $P$  (isoterma di adsorbimento);
- b) calore integrale,  $Q_{int}$ , in funzione della pressione di equilibrio,  $P$  (isoterma calorimetrica);
- c) calore integrale,  $Q_{int}$ , in funzione della quantità adsorbita,  $n$ ;
- d) calore differenziale,  $Q_{diff}$ , in funzione della quantità adsorbita,  $n$ .

I grafici del calore integrale in funzione della quantità adsorbita (c), ottenuti combinando i due set di dati (a) e (b), permettono di individuare regioni caratterizzate da un calore di adsorbimento costante, rivelate dalla variazione lineare del calore integrale con l'aumentare della quantità di gas sonda adsorbito. La maggior parte delle informazioni relative all'adsorbimento della molecola sonda sono però riassunte nei grafici (d) del calore differenziale in funzione della quantità adsorbita.

Il calore differenziale, che rappresenta l'entalpia molare di adsorbimento, è correlato al calore integrale di adsorbimento dalla relazione:

$$Q_{diff} = [\delta Q_{int}/\delta n]_{T,m}$$

Dove  $T$  e  $m$  sono rispettivamente la temperatura e la massa del campione.

Le curve di  $Q_{diff}$  in funzione della quantità adsorbita  $n$  si ottengono approssimando il calore differenziale con il rapporto incrementale  $\Delta Q_{int,i}/\Delta n_i$  e riportandolo in funzione dei corrispondenti valori di  $n$ , presi nel punto medio di ciascun incremento  $\Delta n_i$ . Alternativamente, si può determinare la funzione analitica che meglio si adatta ai dati di calore integrale e quindi derivarla rispetto alla quantità adsorbita.

Solitamente il calore differenziale diminuisce con la quantità adsorbita, in quanto vengono occupati per primi i siti che danno luogo a una interazione più forte con le molecole sonda e presentano perciò un valore più elevato di  $Q_{diff}$ , l'adsorbimento procede quindi con lo stabilirsi progressivo di interazioni sempre più deboli tra molecole sonda e siti superficiali. La presenza di uno o più step nel grafico di  $Q_{diff}$

indica l'esistenza sulla superficie del solido di altrettante famiglie di siti; i siti appartenenti ad una data famiglia sono caratterizzati dallo stesso calore di adsorbimento e quindi dalla stessa forza di interazione. In assenza di famiglie di siti con calore differenziale uniforme, il grafico mostra un decremento graduale di  $Q_{diff}$  al crescere della quantità adsorbita.

E' importante sottolineare che le curve di  $Q_{diff}$  in funzione di  $n$  rappresentano la vera distribuzione della forza dei siti quando l'adsorbimento non è limitato da processi cinetici. Per questa ragione è opportuno scegliere con cura la temperatura alla quale eseguire le misure di adsorbimento, in modo da assicurarsi che eventuali fenomeni di diffusione superficiale (cioè la migrazione della molecola sonda verso siti di forza diversa) raggiungano l'equilibrio in un tempo compatibile con la durata dell'esperimento.

Al primo esperimento di adsorbimento si fa seguire una fase di degasaggio e una nuova prova di adsorbimento, i cui dati sono utilizzati per costruire l'isoterma di riadsorbimento. Durante la fase di degasaggio il gas desorbe da tutti i siti sui quali era adsorbito in modo reversibile; il successivo riadsorbimento del gas sonda ha luogo sui siti così resi disponibili. In questo modo è possibile distinguere l'adsorbimento reversibile dall'irreversibile: la quantità totale di gas sonda adsorbito sulla superficie del solido si determina mediante la prima isoterma; la quantità di gas sonda adsorbito irreversibilmente viene calcolata come differenza delle due isoterme (adsorbimento-desorbimento).

## **8. Reazione di idrodesolforazione del tiofene: impianto**

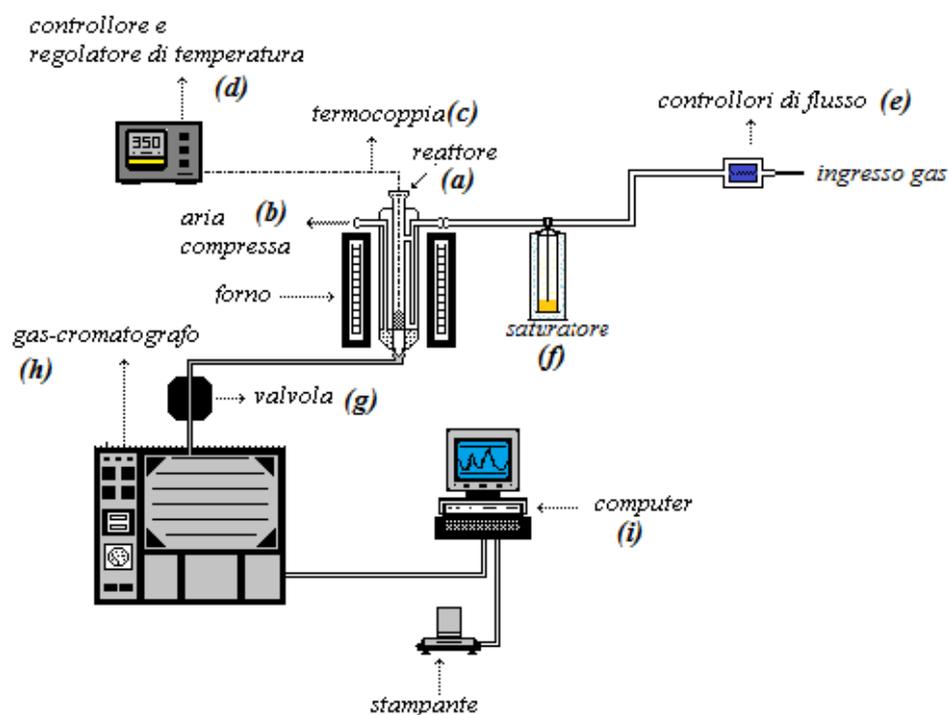
Il comportamento catalitico dei sistemi oggetto di questo lavoro, è stato valutato in un reattore a letto fisso in quarzo (diametro mm).

### **5.1. Descrizione dell'impianto.**

In **Figura 2** si riporta una rappresentazione schematica dell'impianto di reazione. Il microreattore (a), è circondato da una camicia di quarzo dove si introduce il carborundum (carburo di silicio), la cui agitazione è permessa da un flusso di aria opportunamente regolato (b) che consente l'omogeneità termica all'interno del

reattore. All'interno del reattore, la temperatura regolata mediante una termocoppia (c) di Chromel-Alumen, inserita in una termoguaina e collegata al programmatore di temperatura (d). Il reattore è inserito all'interno del forno e viene riscaldato elettricamente.

La portata del gas in ingresso al reattore è regolata tramite controllore di flusso FC 280 dell'AREA (e), collegati al relativo modulo di controllo. Il gas viene convogliato all'interno di un saturatore (f) nel quale è contenuto il tiofene. Il gas gorgoglia all'interno del saturatore e si satura di tiofene. Conoscendo la temperatura della fase vapore e applicando l'equazione di Antoine, si può calcolare la pressione parziale del vapore nel gas. La temperatura del liquido all'interno del saturatore è mantenuta costante da un circuito criogenico. La miscela in uscita dal saturatore costituisce l'alimentazione inviata al reattore.



**Figura 2. Rappresentazione schematica dell'impianto catalitico**

In uscita al reattore è situata una valvola campionatrice (g) che permette l'iniezione in linea dei prodotti di reazione, all'interno del gascromatografo GC Agilent 6890

plus (h) provvisto di un rivelatore FID (*Flame Inuction Detector*). Lo strumento è interfacciato da un PC (i), che tramite un software prodotto dalla stessa Agilent (ChemStation), permette l'intera gestione delle analisi, dalla rampa di temperatura all'acquisizione dei dati e alla stampa dei cromatogrammi, tramite i quali è possibile analizzare la composizione dei prodotti in uscita.

### 8.2. *Condizioni di analisi*

Per eseguire le analisi cromatografiche sono state adottate le seguenti condizioni:

- Colonna capillare Petrocol DH 50.2 a base di polietilen-glicole, lunghezza 100 m, diametro interno 250  $\mu\text{m}$ , spessore del film 0.5  $\mu\text{m}$ ;
- Gas carrier elio, flusso in colonna 1.5 mL/min, rapporto di splitaggio;
- Temperatura dell'iniettore 180 °C, temperatura del rivelatore FID 250 °C;
- Programmata di analisi: isoterma iniziale di 15 minuti a 35 °C, velocità di riscaldamento 20 °C/min fino a 200°C.

La risposta del gascromatografo è stata tarata con miscele gassose standard a diversa concentrazione, tramite il metodo dello standard esterno.

### 8.3. *Pretrattamento dei campioni*

I catalizzatori oggetto di questo studio sono stati trattati a 350 °C (velocità di riscaldamento 2 °C/min), in flusso di N<sub>2</sub> per 16 ore, prima di essere utilizzati nella reazione di idrodesolforazione.

### 8.4. *Condizioni di reazione*

La reazione di idrodesolforazione del tiofene è stata condotta a pressione atmosferica e alla temperatura di 350 °C.

La miscela di reazione è costituita da 4.9 vol % di Tiofene in H<sub>2</sub> (flusso totale 30 mL/min).

Per ogni prova sono stati utilizzati 100 mg di catalizzatore (40-20 mesh), opportunamente pesati in una bilancia analitica, e l'attività catalitica è stata valutata nelle prime 8 ore di reazione.

## **9. Misure di adsorbimento in fase liquida del 4,6-DMDBT**

### **6.1. Procedura**

Le prove di adsorbimento sono state condotte in batch a temperatura ambiente e pressione atmosferica, mettendo a contatto l'adsorbente con una soluzione di 4,6-dimetil-dibenzotiofene (Aldrich, purum  $\geq 98\%$ ) in n-eptano (VWR per HPLC). Il corretto contatto tra fase solida e fase liquida è stato ottenuto mantenendo il sistema sotto agitazione costante in una apparecchiatura (FC6S Jar Test Apparatus, VELP Scientifica) modificata ad hoc. L'apparecchiatura commerciale (concepita per lo svolgimento di test di cessione in acqua) è stata modificata in modo che i contenitori nei quali condurre le prove di adsorbimento potessero essere chiusi, per evitare variazioni di concentrazione dovute alla volatilizzazione di alcuni componenti della miscela. La corretta tenuta del sistema è stata verificata conducendo prove in bianco (in assenza di adsorbente) della durata di 12 ore. Prove preliminari sull'efficienza di questa apparecchiatura modificata ad hoc sono già state condotte in precedenti lavori [4]. In questo lavoro invece, sono state condotte prove per la valutazione del raggiungimento dell'equilibrio mettendo in contatto il solido adsorbente (0.1 g) e una soluzione di  $3.3 \times 10^{-4}$  mol/L di 4,6-DMDBT in n-eptano (50 mL) determinando la concentrazione del composto solforato residua in ciascuna soluzione in funzione del tempo: nell'arco 24 h per gli adsorbenti allumino-silicati, e di 72 h per i MOFs. I risultati di queste prove hanno permesso di stabilire che un tempo di 6 h per i primi e di 4 h per i MOF e una velocità di agitazione di 200 rpm garantiscono il raggiungimento dell'equilibrio. Queste condizioni sono state quindi adottate in tutte le prove, dalle quali sono state tracciate le isoterme sperimentali per l'adsorbimento del 4,6-DMDBT. Le concentrazioni iniziali di adsorbato sono comprese tra  $3.4 \times 10^{-5}$  e  $1.8 \times 10^{-2}$  mol/L. Prima di ogni prova l'adsorbente è stato trattato in stufa a diverse temperature per valutare l'effetto della temperatura di attivazione sul fenomeno dell'adsorbimento. L'intervallo di temperatura di pretrattamento indagato è compreso tra 105-200°C.

### **9.2. Analisi**

Per ogni punto dell'isoterma di adsorbimento è necessario determinare la quantità adsorbita sul solido e la corrispondente concentrazione del composto solforato in

equilibrio nella soluzione. La concentrazione iniziale nella fase liquida e quella di equilibrio sono state misurate mediante cromatografia liquida utilizzando un'apparecchiatura HPLC (Agilent Technologies, 1100 series) dotata di detector UV e ad indice di rifrazione differenziale, utilizzando una colonna Lichrospher 100 NH2 250x4mm ID, 5 $\mu$ m, e n-eptano come solvente (Suprasolv Merck KGaA). Per coprire gli ampi range di concentrazione investigati si è proceduto nel modo indicato di seguito:

- per concentrazioni comprese tra  $3.4 \times 10^{-5}$  mol/L e  $2.1 \times 10^{-3}$  mol/L è stata costruita una retta di taratura utilizzando il segnale del detector UV alla lunghezza d'onda di 250 nm con banda 4 nm;
- per concentrazioni comprese tra  $2.1 \times 10^{-3}$  mol/L e  $1.8 \times 10^{-2}$  mol/L è stato utilizzato il segnale del detector ad indice di rifrazione differenziale.

### 9.3. *Recupero ed analisi dei prodotti adsorbiti*

Dopo ogni prova il solido adsorbente viene separato dalla soluzione per filtrazione. Sul solido vengono eseguite delle indagini chimico-fisiche per verificare sia la presenza dei composti adsorbiti, sia eventuali variazioni sulla composizione e/o morfologia del materiale.

## **Bibliografia**

- [1] *S.J. Gregg, K. S. W. Sing, Adsorption Surface Area and Porosity (Academic Press, 1982).*
- [2] *J.M. Thomas, W.J. Thomas, Principle and Practise of Hetrogeneous Catalysis (VCH, 1997).*
- [3] *R. Cozzi, P. Protti, T. Rauro, Analisi Chimica Strumentale vol. B (Zanichelli, 1997).*
- [4] *C. Delitala, Sintesi, caratterizzazione e comportamento di zeoliti MCM-22 per l'adsorbimento in fase liquida di tiofene; Dottorato di ricerca in Chimica (Università degli studi di Cagliari), Ciclo XVIII.*