



**ENEA**

Ente per le Nuove tecnologie,  
l'Energia e l'Ambiente



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## **RICERCA SISTEMA ELETTRICO**

---

# **Sviluppo e caratterizzazione di sorbenti e catalizzatori da impiegare nei processi di trattamento del syngas proveniente dalla gassificazione del carbone**

**M. G. Cutrufello, E. Rombi, I. Ferino, C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga**





Ente per le Nuove tecnologie,  
l'Energia e l'Ambiente



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Sviluppo e caratterizzazione di sorbenti e catalizzatori da impiegare  
nei processi di trattamento del syngas proveniente dalla  
gassificazione del carbone

*M. G. Cutrufello, E. Rombi, I. Ferino, C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga*

SVILUPPO E CARATTERIZZAZIONE DI SORBENTI E CATALIZZATORI DA IMPIEGARE NEI  
PROCESSI DI TRATTAMENTO DEL SYNGAS PROVENIENTE DALLA GASSIFICAZIONE DEL  
CARBONE

M. G. Cutrufello, E. Rombi, I. Ferino, C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga (Dipartimento di  
Scienze chimiche – DSC – dell'Università di Cagliari)

Marzo 2009

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Tecnologie innovative che consentano una riduzione dei costi di investimento delle  
centrali a polverino di carbone. Sviluppo di tecnologie di impiego del polverino di carbone a  
differenti granulometrie con cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA

**Rapporto scientifico**  
per l'attività di ricerca dal titolo:

**“Sviluppo e caratterizzazione di sorbenti e catalizzatori  
da impiegare nei processi di trattamento del syngas  
proveniente dalla gassificazione del carbone”**

**Accordo di collaborazione**  
**ENEA - Università di Cagliari, Dipartimento di Scienze Chimiche**

**Università degli Studi di Cagliari (UniCA)**

**Dipartimento di Scienze Chimiche (DSC)**

**Gruppo di ricerca “Chimica Industriale”**  
(M. Giorgia Cutrufello, Elisabetta Rombi, Italo Ferino)

**Gruppo di ricerca “Stato Solido e Materiali”**  
(Carla Cannas, Anna Musinu, Giorgio Piccaluga)

## Introduzione

Il lavoro di ricerca svolto dai gruppi afferenti al Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Cagliari (DSC-UniCa) ha riguardato lo studio parallelo di:

- A)** sistemi sorbenti per H<sub>2</sub>S;
- B)** catalizzatori per la reazione di CO-shift.

Per ciascun argomento di ricerca (**A** e **B**) è stata sviluppata una linea costituita da quattro punti principali:

**1- Caratterizzazione dei sistemi Sotacarbo freschi** (caratterizzazione sorbenti Sotacarbo freschi: **A1**; caratterizzazione catalizzatori Sotacarbo freschi: **B1**).

Si è proceduto ad una estensiva caratterizzazione dei sistemi attualmente in uso presso gli impianti della Sotacarbo utilizzando diverse tecniche:

- identificazione delle fasi cristalline presenti e analisi strutturale mediante Diffrazione di Raggi X (XRD);
- analisi morfologica mediante Microscopia Elettronica a Scansione (SEM) e in Trasmissione (TEM);
- analisi tessiturale mediante misure di adsorbimento fisico di azoto a -196 °C.

**2- Caratterizzazione sistemi Sotacarbo usati** (caratterizzazione sorbenti Sotacarbo usati: **A2**; caratterizzazione catalizzatori Sotacarbo usati: **B2**).

Le modificazioni subite dai sistemi in esame a seguito del loro utilizzo (negli impianti della Sotacarbo) sono state indagate sottoponendo i campioni usati alle stesse tecniche di caratterizzazione utilizzate per i campioni freschi. I sistemi usati sono stati inoltre oggetto di ulteriori indagini:

- i sorbenti sono stati sottoposti a misure di Desorbimento, Riduzione e Ossidazione a Temperatura Programmata (TPD/R/O), con lo scopo di studiare le interazioni dei materiali con lo zolfo derivante dall'adsorbimento dell'H<sub>2</sub>S e la rigenerabilità;
- i catalizzatori sono stati sottoposti all'estrazione ed analisi di residui organici per determinare l'entità e la natura di depositi carboniosi eventualmente presenti.

**3- Sintesi e caratterizzazione di nuovi sistemi** (sintesi e caratterizzazione di nuovi sorbenti: **A3**; sintesi e caratterizzazione di nuovi catalizzatori: **B3**).

Sono stati sintetizzati e caratterizzati alcuni sistemi (sorbenti per H<sub>2</sub>S e catalizzatori per CO-shift) potenzialmente alternativi a quelli attualmente in uso presso gli impianti della Sotacarbo.

**4- Assemblaggio e messa a punto di impianti da laboratorio** (impianto per adsorbimento di H<sub>2</sub>S: **A4**; impianto per prove catalitiche: **B4**).

È stato assemblato un impianto da laboratorio per lo studio dell'adsorbimento di H<sub>2</sub>S sui sorbenti attualmente in uso presso gli impianti della Sotacarbo e sui sistemi sintetizzati del DSC-UniCA.

È stato messo a punto un impianto da laboratorio per lo studio della reazione di CO-shift e sono state eseguite alcune prove catalitiche preliminari sui catalizzatori attualmente in uso presso gli impianti della Sotacarbo e sui sistemi sintetizzati presso il DSC-UniCA.

Nelle sezioni **A** e **B** si riportano i risultati ottenuti per i sorbenti per H<sub>2</sub>S e per i catalizzatori per la reazione di CO-shift, rispettivamente. Nella sezione **C** si trovano alcuni dettagli sperimentali assieme ai cenni teorici sulle principali tecniche di caratterizzazione utilizzate.

## A) Materiali sorbenti per H<sub>2</sub>S

### **A1- Caratterizzazione sorbenti Sotacarbo freschi**

#### **A1.1 Sorbente Z3**

##### *A1.1.1 Aspetto macroscopico*



*Figura 1. Fotografia del campione Z3*

Il campione si presenta sotto forma di granuli sferici di diametro piuttosto variabile (ca. 2-4 mm) e di colore bianco-grigio tenue, il cui peso medio è ca. 50 mg.

##### *A1.1.2 Diffrazione di raggi X (XRD)*

Per le analisi XRD il campione è stato ridotto in polvere. Il diffrattogramma mostrato in *figura 2*, è costituito da una serie di picchi (riflessi cristallini) che cadono a diversi valori angolari e hanno intensità diverse. Attraverso un opportuno Software (Analyze) è possibile confrontare i dati sperimentali (linea blu continua) con quelli teorici (tacche verticali celesti) raccolti in una banca dati (Powder Diffraction File, PDF) e attribuire i diversi segnali. Tutti i riflessi cristallini osservabili sono associabili ad un'unica fase individuata come ZnO (PDF\_Card 79-205, *figura 3*); vi è infatti una perfetta corrispondenza tra i dati teorici e quelli sperimentali, sia nei valori degli angoli a cui cadono i riflessi, sia nelle intensità dei picchi. Nessun altro segnale è visibile nel diffrattogramma. Non si può comunque escludere la presenza di piccole percentuali (1-4% in peso) di altre fasi cristalline o amorfe. Attraverso il fit dei riflessi più intensi e ben risolti è possibile determinare la larghezza dei picchi a metà altezza e correlare tale valore con le dimensioni dei cristalliti di ossido di zinco (equazione di Scherrer, vedi sezione C). Il calcolo della dimensione media dei cristalliti porta ad un valore medio di 58 nm.



vanno da meno di 1  $\mu\text{m}$  fino a circa 10-15  $\mu\text{m}$  dispersi in una matrice filamentosa costituita probabilmente da un'altra fase minoritaria che non è stato possibile osservare attraverso la tecnica di diffrazione di raggi X. A tale scopo è stata eseguita l'analisi EDX su porzioni diverse del campione.

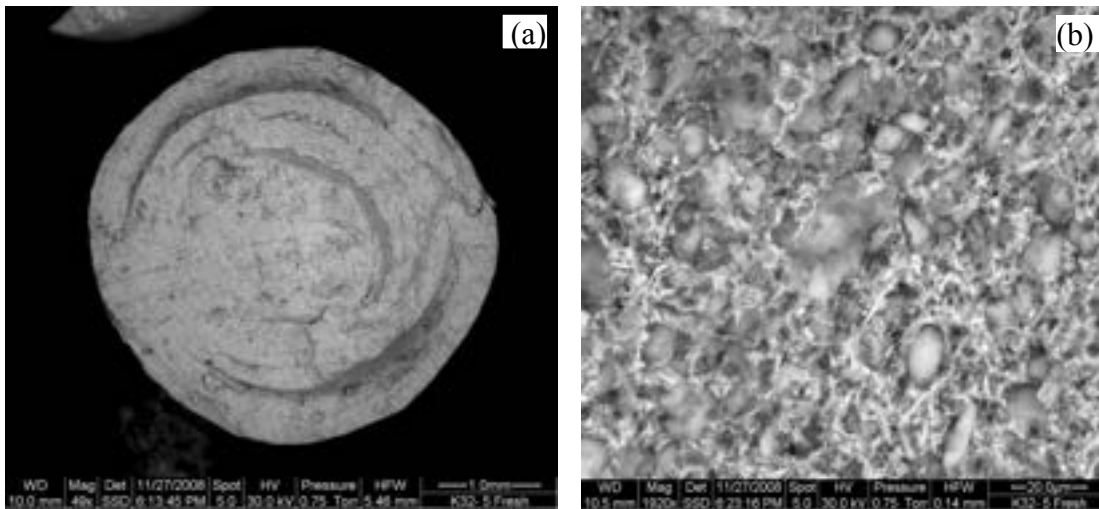


Figura 4. Immagine SEM di una sezione del campione Z3 (a)  
immagine SEM ingrandita di una zona interna (b)

Di seguito viene riportato lo spettro EDX di una zona interna del campione (figura 5), e i risultati dell'analisi elementare (tabella 1); oltre alla fase maggioritaria di ossido di zinco (97% in peso), già evidenziata attraverso la tecnica di diffrazione di raggi X, sono presenti piccole quantità di ossido di calcio, di ossido di alluminio e di ossido di ferro che probabilmente costituiscono la matrice filamentosa osservata. L'analisi EDX su parti diverse del campione conferma, a meno dell'errore sperimentale (tra il 5 e il 10%), i dati riportati in tabella 1; mettendo in evidenza una composizione omogenea su tutto il campione.

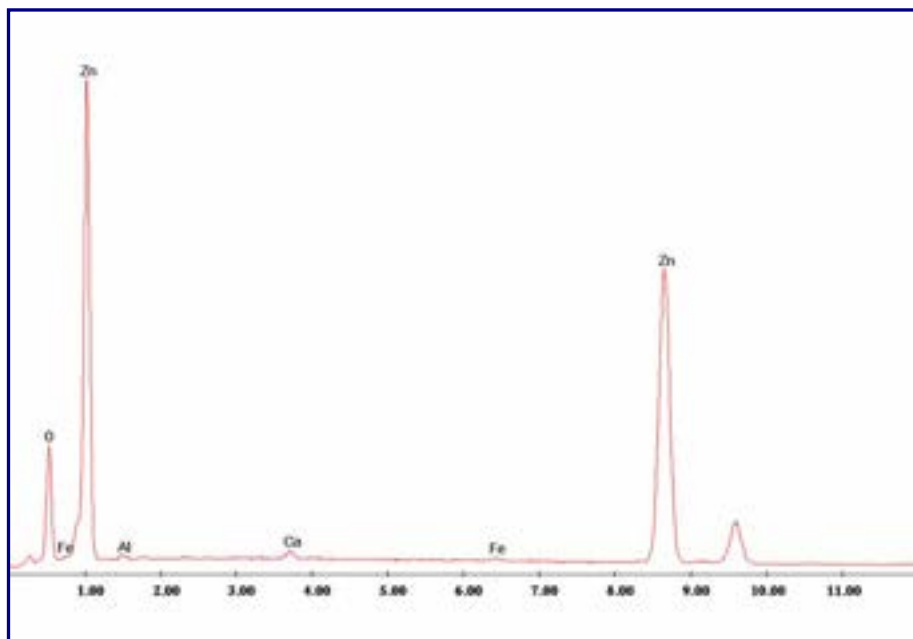


Figura 5. Spettro EDX del campione Z3

Tabella 1. Analisi EDX

Elemento	% in peso	% in atomi
O	24.68	56.68
Zn	73.42	41.27
Al	0.93	1.27
Ca	0.57	0.52
Fe	0.40	0.26
<b>Totale</b>	100	100

#### A1.1.4 Microscopia elettronica in trasmissione (TEM)

Le analisi TEM (*figure 6a e 6b*) evidenziano la presenza di aggregati di dimensioni dai 100 nm a oltre 1000 nm costituiti di particelle primarie di ossido di zinco di forma irregolare. La distribuzione delle dimensioni delle particelle primarie risulta piuttosto larga; insieme a particelle di 50-100 nm si osservano un gran numero di piccole particelle di circa 10-20 nm.

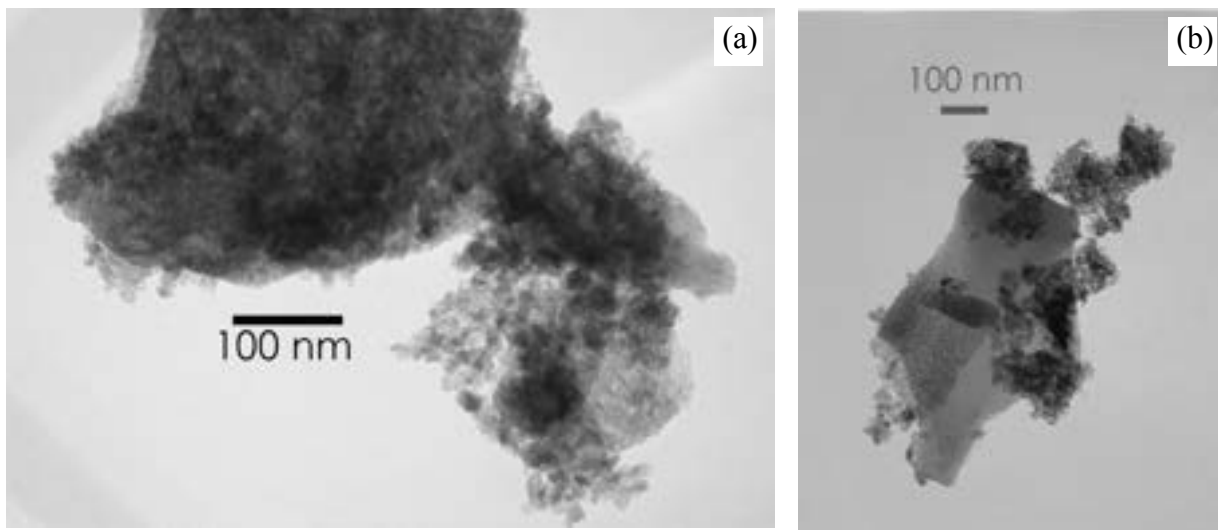


Figura 6. Immagini TEM in modalità Bright Field del campione Z3

#### A1.1.5 Adsorbimento fisico di N<sub>2</sub>

In *figura 7* si riportano le isoterme di adsorbimento e di desorbimento di N<sub>2</sub> a -196 °C. La forma dell'isoterma di adsorbimento (intermedia tra tipo IV e tipo V, con concavità verso l'alto) suggerisce una debole interazione del campione con il gas (N<sub>2</sub>). Con il desorbimento si osserva la formazione di un ciclo di isteresi, indicativo della presenza di mesopori (cioè nell'intervallo 2-50 nm). La forma del ciclo di isteresi può essere classificata come H3.

L'area superficiale specifica determinata applicando il metodo BET ( $S_{\text{BET}}$ ) e il volume poroso totale ( $V_p$ ) hanno valori piuttosto bassi:  $S_{\text{BET}} = 9 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  $V_p = 0.084 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

La distribuzione delle dimensioni dei pori, determinata applicando il metodo BJH al ramo di desorbimento, risulta non uniforme nel range 2-70 nm.

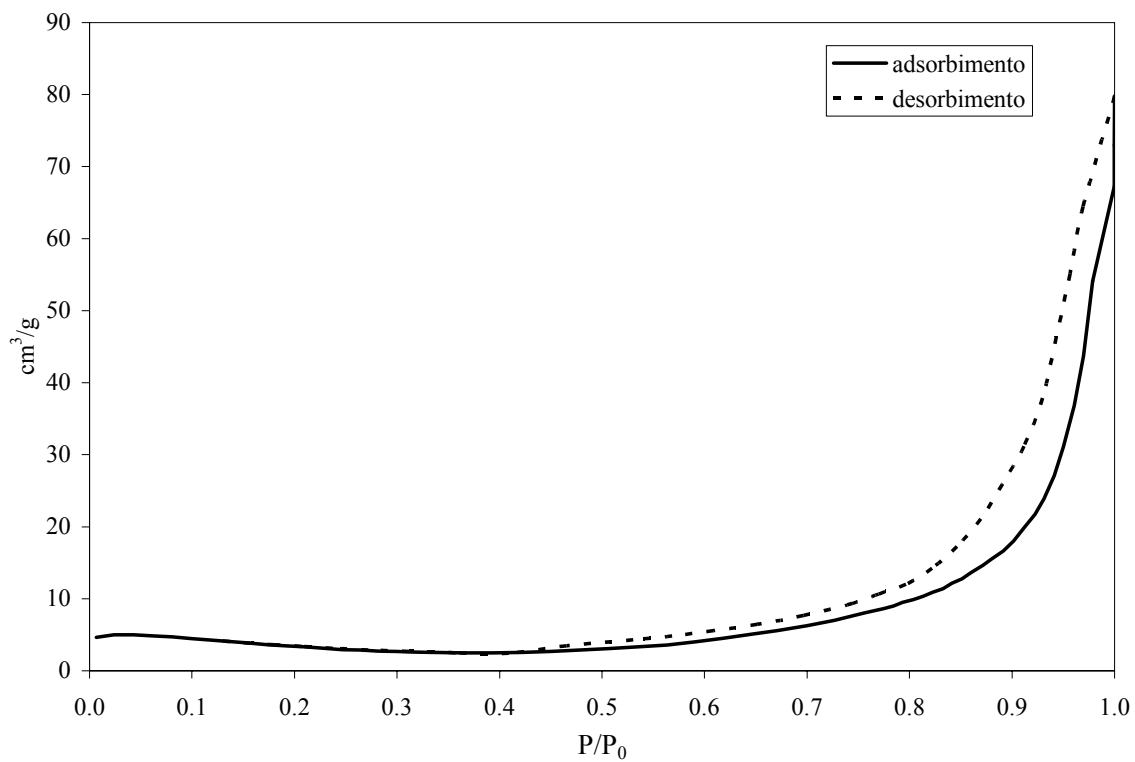


Figura 7. Isotherme di adsorbimento-desorbimento di azoto del campione Z3

## A1.2 Sorbente Z2

### A1.2.1 Aspetto macroscopico



Figura 8. Fotografia del campione Z2

Il campione si presenta sotto forma di granuli sferici di diametro piuttosto variabile (ca. 2-4 mm, ma mediamente più grandi del campione Z3) e di colore bianco-grigio tenue, il cui peso medio è ca. 75 mg.

### A1.2.2 Diffrazione di raggi X (XRD)

La figura 9 riporta il diffrattogramma del campione in polvere. Analogamente al caso del campione Z3, si osservano una serie di riflessi cristallini piuttosto stretti e associabili ad un'unica fase di ossido di zinco (ZnO, PDF\_Card 79-205). Non sono osservabili altri riflessi cristallini attribuibili ad altre fasi, ciò non ne esclude però la presenza in piccole percentuali. Le dimensioni medie delle particelle di ZnO risultano essere di circa 55 nm.

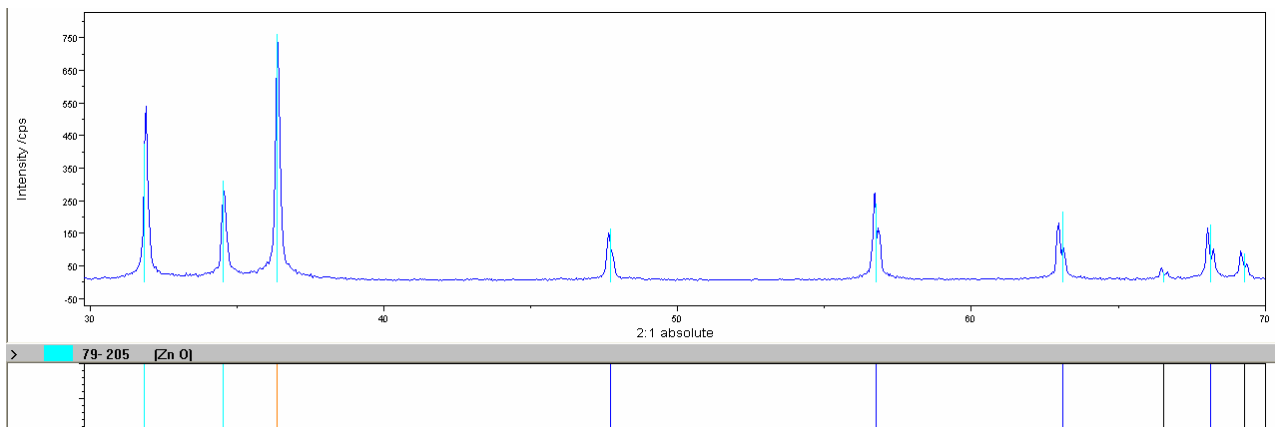
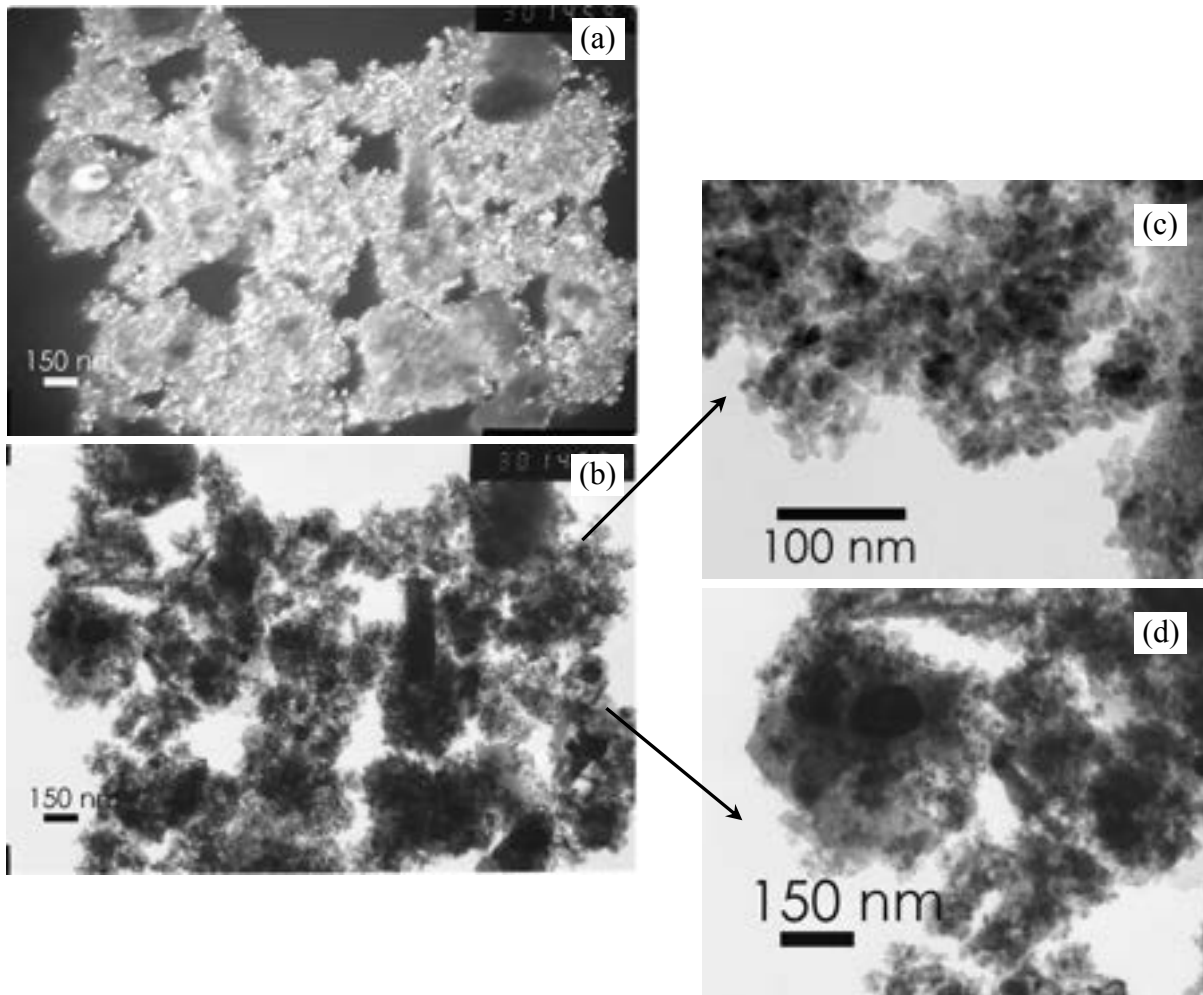


Figura 9. Diffrattogramma di raggi X del campione Z2

### A1.2.3 Microscopia elettronica in trasmissione (TEM)

L'immagine TEM riportata in *figura 10a*, raccolta in modalità dark field, mostra un gran numero di spot luminose che mettono in evidenza un'elevata cristallinità della polvere e una morfologia delle particelle piuttosto irregolare. L'immagine in *figura 10b*, e in particolare le zone ingrandite riportate nelle *figure 10c* e *10d* mostrano un gran numero di particelle di dimensioni tra i 10 e i 20 nm (*10c*) insieme ad un certo numero di particelle più grandi di circa 50-150 nm (*10d*).



*Figura 10. Immagine TEM del campione Z2 in modalità dark field (a) e in modalità bright field (b) e ingrandimenti della foto 10b (c e d)*

### A1.2.4 Adsorbimento fisico di $N_2$

In *figura 11* si riportano le isoterme di adsorbimento e di desorbimento di  $N_2$  a  $-196$  °C. La forma dell'isoterma di adsorbimento e del ciclo di isteresi è simile a quella ottenuta per il campione Z3 (cf. *figura 7*).

L'area superficiale specifica determinata applicando il metodo BET ( $S_{\text{BET}}$ ) e il volume poroso totale ( $V_p$ ) hanno valori significativamente meno bassi rispetto al campione Z3 (cf. A1.1.6):  $S_{\text{BET}} = 23 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  $V_p: 0.11 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

La distribuzione delle dimensioni dei pori, determinata applicando il metodo BJH al ramo di desorbimento, risulta non uniforme nel range 2-50 nm.

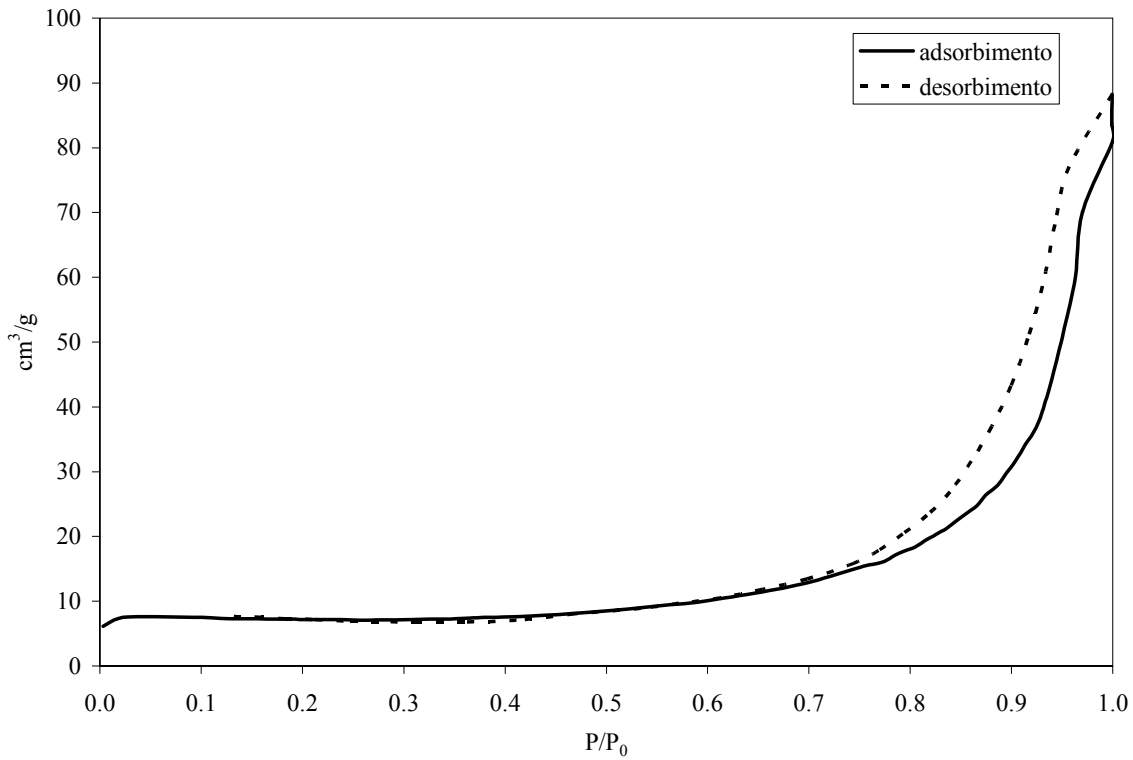


Figura 11. Isotherme di adsorbimento-desorbimento di azoto del campione Z2

## A1.3 Sorbente Z1

### A1.3.1 Aspetto macroscopico



Figura 12. Fotografia del campione Z1

Il campione si presenta sotto forma di pellet cilindrici di diametro regolare (ca. 5-6 mm) e altezza variabile (ca. 4-15 mm) e di colore bianco-grigio tenue, il cui peso medio è ca. 200 mg.

### A1.3.2 Diffrazione di raggi X (XRD)

Il diffrattogramma riportato in *figura 13* mostra una serie di riflessi cristallini intensi e piuttosto larghi, se confrontati con quelli dei campioni Z3 e Z2, assegnabili alla fase di ossido di zinco (ZnO PDF\_Card 79-205). Le dimensioni medie dei cristalliti di ossido di zinco, ottenuta dall'allargamento dei segnali, è di circa 13 nm. Oltre a questi segnali, in particolare nella zona tra i 25 e 30°, si osservano dei segnali stretti e poco intensi associabili ad altre fasi cristalline che in queste condizioni risultano difficilmente attribuibili.

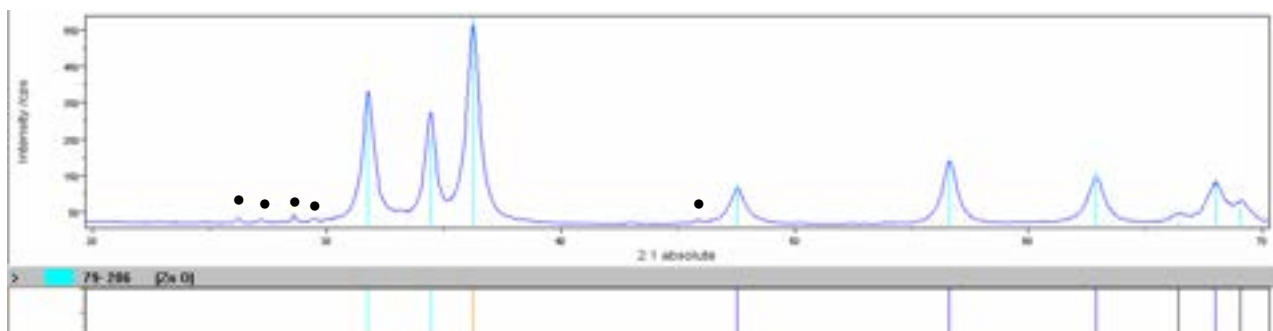
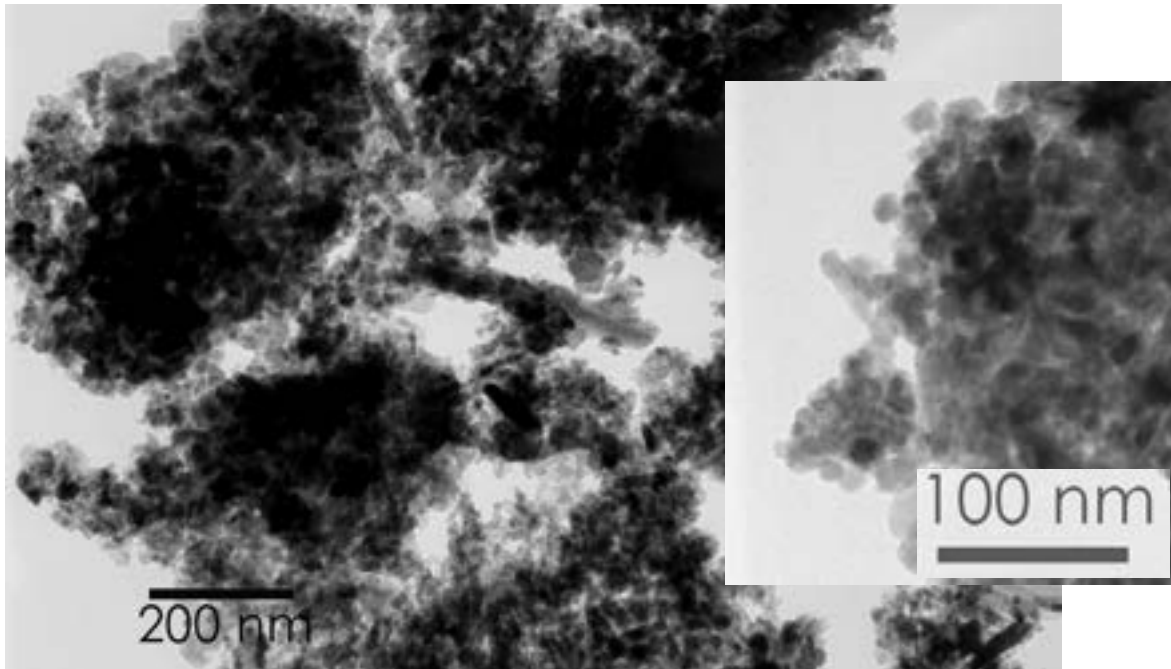


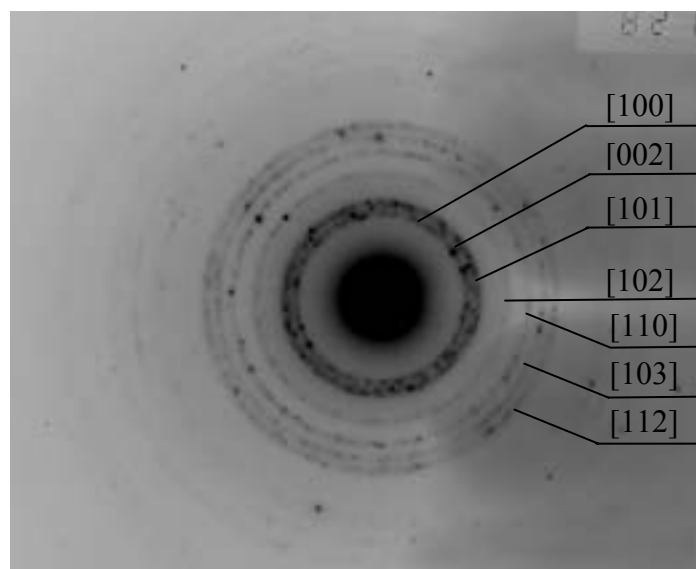
Figura 13. Diffrattogramma di raggi X del campione Z1

### A1.3.3 Microscopia elettronica in trasmissione (TEM)

Le immagini TEM riportate in *figura 14* mettono in evidenza aggregati irregolari costituiti da piccole particelle di dimensione dai 10 ai 15 nm. In *figura 15* viene mostrata l'immagine di diffrazione elettronica; essa è costituita da anelli concentrici con diametri che sono direttamente associabili alle distanze interplanari e quindi alle fasi cristalline presenti. Il calcolo dei diametri sperimentali consente di determinare i piani cristallini e quindi di confermare la presenza della fase ZnO (PDF\_Card 79-206), già individuata mediante l'analisi XRD. Non sono osservabili altri anelli o spot attribuibili ad altre fasi cristalline.



*Figura 14. Immagine TEM del campione Z1*



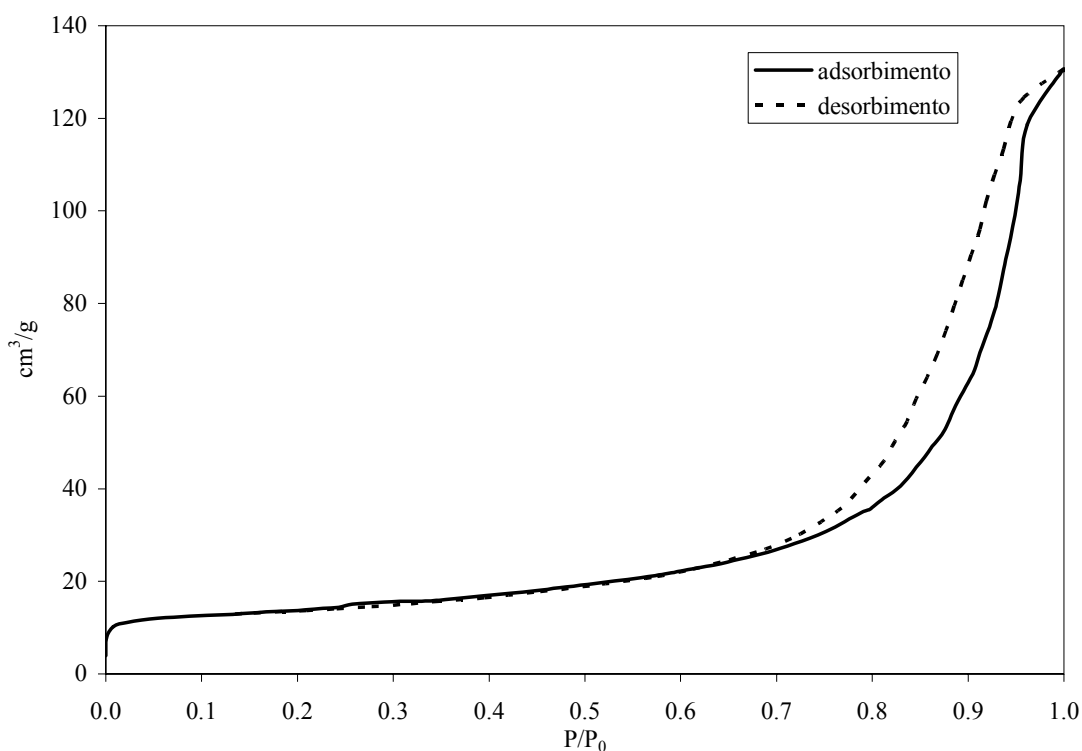
*Figura 15. Diffrazione elettronica del campione Z1*

### A1.3.4 Adsorbimento fisico di N<sub>2</sub>

In *figura 16* si riportano le isoterme di adsorbimento e di desorbimento di N<sub>2</sub> a -196 °C. La forma dell'isoterma di adsorbimento è tipo IV e quella del ciclo di isteresi può essere classificata come H3.

L'area superficiale specifica determinata applicando il metodo BET ( $S_{\text{BET}}$ ) e il volume poroso totale ( $V_p$ ) hanno valori significativamente più elevati rispetto ai campioni Z2 e Z3 (cf. A1.1.6 e A1.2.6):  $S_{\text{BET}} = 47 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  $V_p: 0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

La distribuzione delle dimensioni dei pori, determinata applicando il metodo BJH al ramo di desorbimento, risulta non uniforme nel range 2-50 nm, centrata attorno a 12 nm.



*Figura 16. Isotherme di adsorbimento-desorbimento di azoto del campione Z1*

## A2- Caratterizzazione sorbenti Sotacarbo usati

### A2.1 Sorbente Z3 usato

Il campione Z3 è stato utilizzato nell'impianto Sotacarbo per due cicli consecutivi di 6 e 5 ore rispettivamente.

#### A2.1.1 Aspetto macroscopico



Figura 17. Fotografia del campione Z3 usato

L'aspetto del campione usato è simile a quello del fresco, ma la colorazione è nell'insieme più scura. Appare interessante osservare che i granuli più grandi sono mediamente più scuri di quelli più piccoli.

#### A2.1.2 Diffrazione di raggi X (XRD)

Il diffrattogramma del campione in polvere, riportato in *figura 18*, mostra, oltre alla serie di riflessi associati alla fase zincite (ZnO), evidenziata nel campione fresco, diversi picchi allargati che cadono nell'intervallo angolare 25-32°. Tali riflessi, insieme ad altri che si sovrappongono a quelli dell'ossido (a circa 47° e 52°) sono attribuibili alla fase di solfuro di zinco, ZnS (wurtzite, PDF\_Card 3-1093).

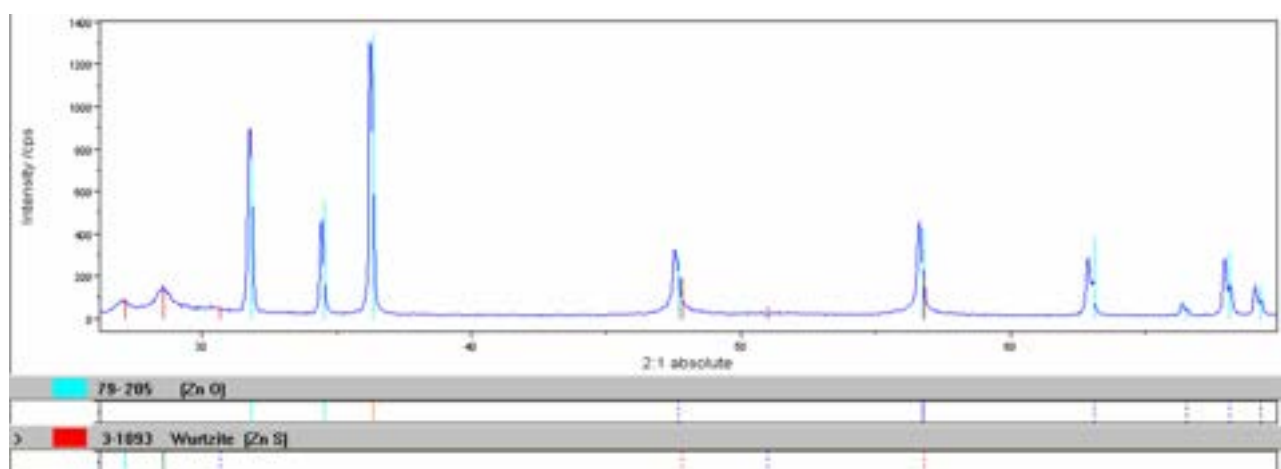


Figura 18. Diffrattogramma di raggi X del campione Z3 usato

### A2.1.3 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

La microscopia elettronica a scansione è stata utilizzata allo scopo di determinare la percentuale di zolfo presente nel campione e la sua distribuzione. In *figura 19* viene riportata un'immagine SEM di una sezione del campione e vengono evidenziate le zone analizzate mediante EDX. Dai dati riportati nella *tabella 2* è evidente come parte dell'ossido di zinco si sia trasformato nel corrispondente solfuro. Nella zona vicino al bordo il campione contiene una quantità di zolfo pari a circa il 22% in peso, che corrisponde ad una conversione dell'ossido a solfuro pari a circa il 70%. La quantità di zolfo diminuisce nella zona più interna (punto 2) fino al 14%, fino ad arrivare all' 11% al centro del granulo sferico (punto 3).

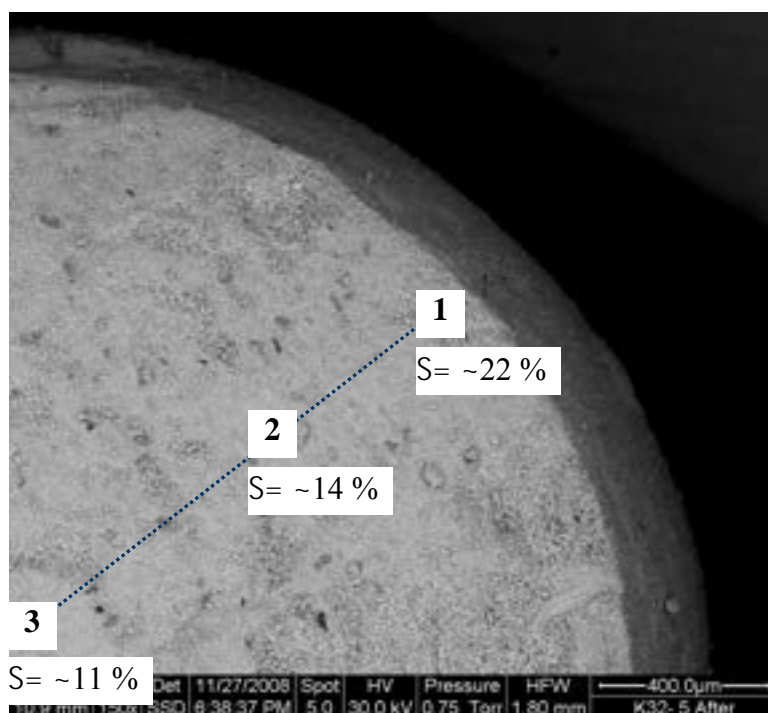


Figura 19. Immagine SEM di una sezione del campione Z3 usato

Tabella 2. Analisi EDX

Elemento	Punto 1		Punto 2		Punto 3	
	% in peso	% in atomi	% in peso	% in atomi	% in peso	% in atomi
<b>O</b>	11.45	28.87	13.96	34.63	15.72	39.31
<b>Zn</b>	62.97	38.95	65.91	40.01	69.72	42.67
<b>Al</b>	2.29	3.43	4.14	6.10	1.63	2.42
<b>Ca</b>	0.88	0.88	1.19	1.17	1.20	1.20
<b>Fe</b>	0.43	0.31	0.42	0.30	0.42	0.30
<b>S</b>	<b>21.98</b>	27.66	<b>14.38</b>	17.79	<b>11.31</b>	14.11
<b>Totale</b>	100	100	100	100	100	100

#### A2.1.4 Desorbimento, Riduzione e Ossidazione a Temperatura Programmata (TPD/R/O)

Il campione è stato sottoposto a riscaldamento a temperatura programmata (da 35 a 800 °C, 10 °C/min) in tre diverse atmosfere:

- TPD: flusso di N<sub>2</sub> (20 mL/min)
- TPR: flusso di H<sub>2</sub> (20 mL/min)
- TPO: flusso di aria (20 mL/min)

Il segnale generato dal rivelatore a conducibilità termica (TCD) in corrispondenza del trattamento in flusso di inerte (TPD) risulta piuttosto debole e negativo (*figura 20*). Seguendo, mediante lo spettrometro di massa (MS), accoppiato allo strumento TPD/R/O, le masse delle possibili specie derivanti da tale trattamento (H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>), si osserva che il segnale TCD deriva fundamentalmente dal rilascio di acqua. Il segnale dell'H<sub>2</sub>S (non riportato in figura) non si discosta mai dalla linea di base, mentre quello dell'SO<sub>2</sub> cresce leggermente solo sul finire dell'analisi. Ci potrebbero essere altre specie che contribuiscono in maniera modesta al segnale TCD, ma che attualmente non sono state individuate. Si può comunque concludere che il trattamento a TP sino a 800 °C in flusso di inerte porta fundamentalmente solo al desorbimento di acqua dalla superficie del campione.

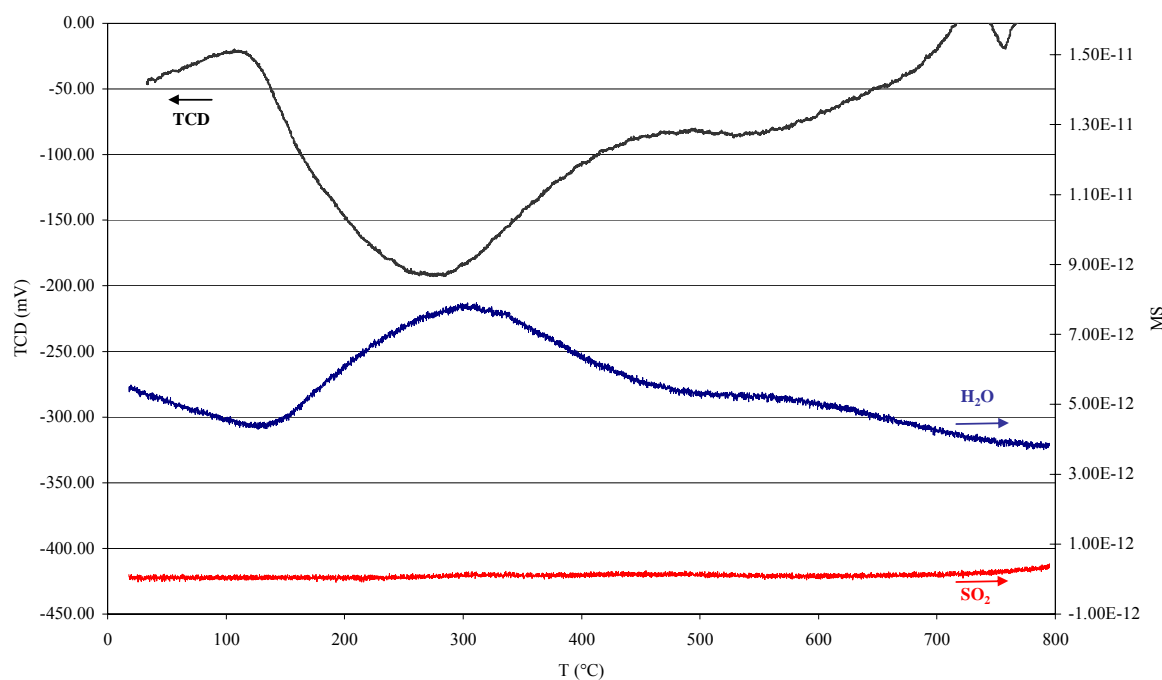


Figura 20. Segnali TCD e MS relativi al desorbimento a temperatura programmata per il campione Z3 usato

Il trattamento riduttivo (TPR) produce un segnale TCD caratterizzato da due picchi (a circa 410 e 675 °C circa) riconducibili, grazie al segnale delle loro masse, alla produzione di H<sub>2</sub>S e di SO<sub>2</sub> (*figura 21*). L'iniziale apparizione di una debole e larga banda negativa sembra legata sia al segnale dell'H<sub>2</sub>S, sia alla formazione di H<sub>2</sub>O (segnale non riportato), che - come osservato per la TPD - genera un segnale TCD negativo.

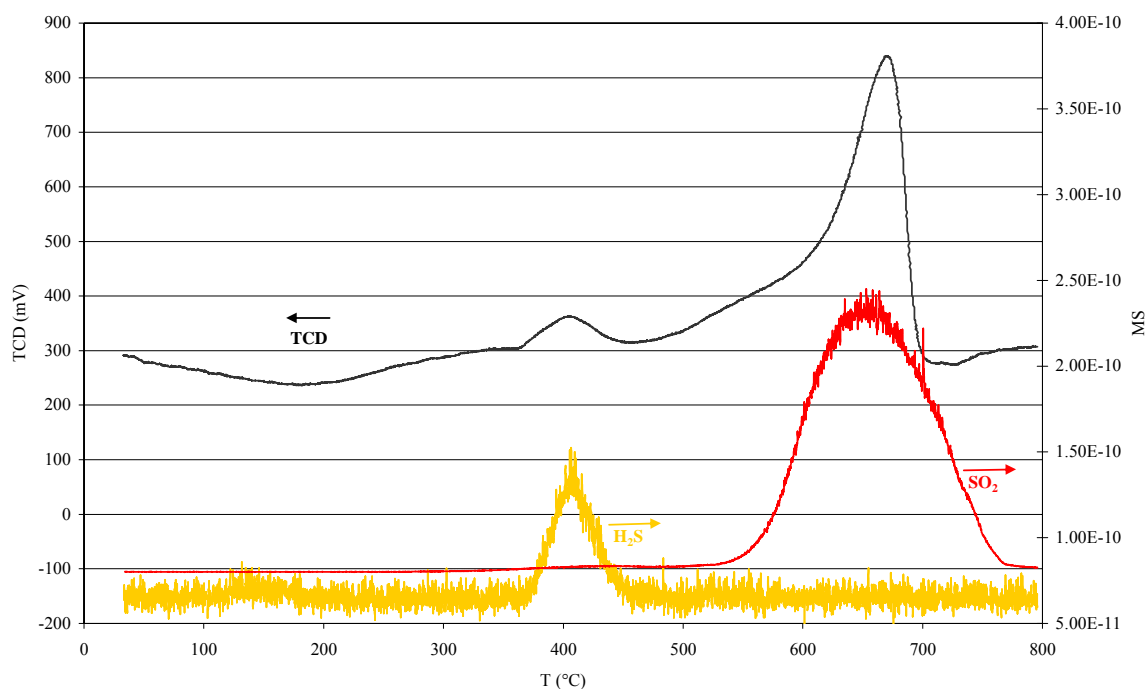


Figura 21. Segnali TCD e MS relativi alla riduzione a temperatura programmata per il campione Z3 usato

Il trattamento in ambiente ossidante (TPO) produce un segnale TCD in cui predomina un intenso picco positivo centrato a circa 655 °C (figura 22). Seguendo le masse, si può osservare che tale picco corrisponde alla formazione di SO<sub>2</sub>, che avviene in corrispondenza di un consumo di O<sub>2</sub>. La banda negativa a temperature basse può anche in questo caso essere associata alla formazione di acqua, come meglio evidenziato dalla figura 23 in cui la scala espansa evidenzia un segnale dell'acqua molto simile a quello generato nella TPD. Si può inoltre osservare un piccolo contributo di SO<sub>2</sub> a bassa temperatura. A differenza dei trattamenti in N<sub>2</sub> o in H<sub>2</sub>, il trattamento in aria permette di ottenere dei campioni completamente bianchi, almeno macroscopicamente uguali a quelli freschi. Sebbene siano necessarie ulteriori verifiche, i risultati TPO e l'aspetto finale del campione smembrano indicare che un trattamento di questo tipo permette di rimuovere completamente lo zolfo presente (trasformato in SO<sub>2</sub>). Per confermare ciò è comunque necessario confrontare i risultati dell'analisi CHNS sul campione solforato e su quello risultante dal trattamento TPO. Sarebbe interessante inoltre sottoporre il campione dopo TPO a misure di adsorbimento fisico di azoto e analisi XRD, per verificare se il trattamento ad alta temperatura abbia provocato qualche alterazione. Anche il confronto dei risultati TPO con quelli dell'analisi termogravimetrica (TGA) sarebbe molto interessante.

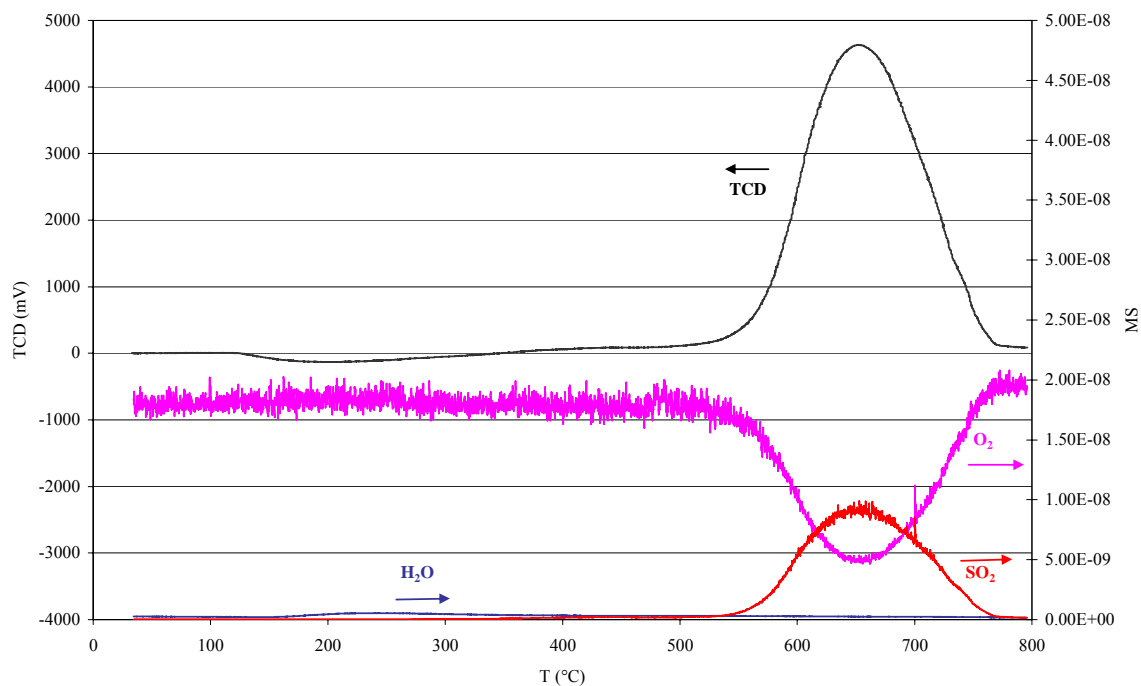


Figura 22. Segnali TCD e MS relativi all'ossidazione a temperatura programmata per il campione Z3 usato

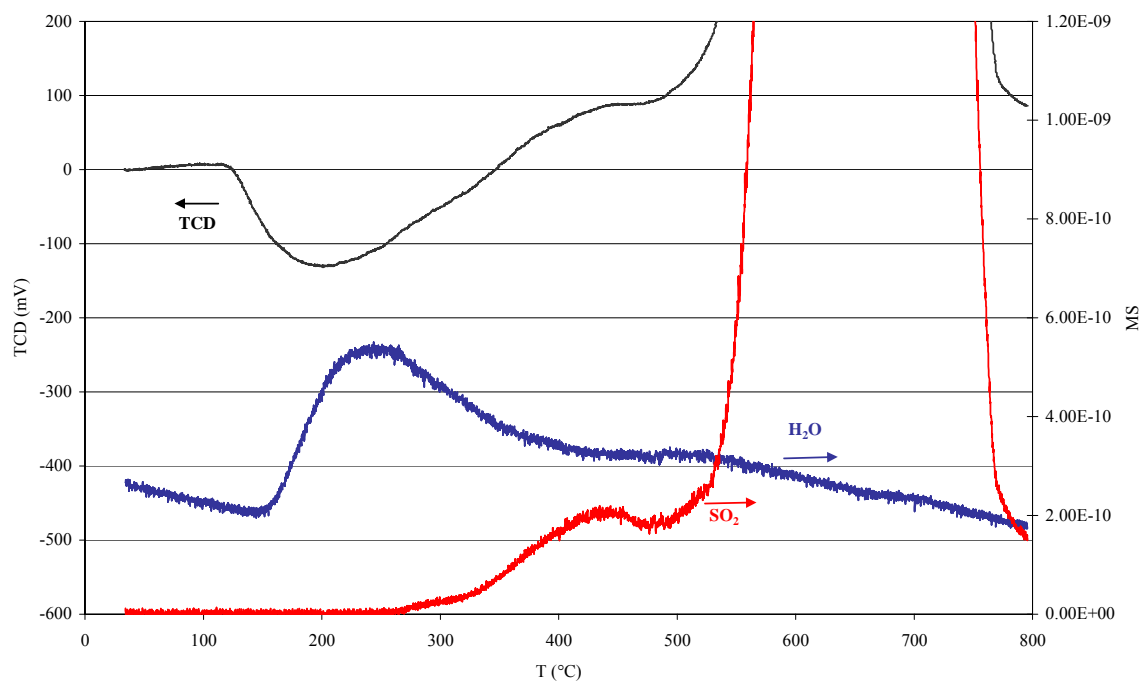


Figura 23. Dettaglio dei segnali TCD e MS relativi all'ossidazione a temperatura programmata per il campione Z3 usato

## A2.2 Sorbente Z2 usato

Il campione Z2 è stato utilizzato nell'impianto Sotacarbo per 6 ore.

### A2.2.1 Aspetto macroscopico



Figura 24. Fotografia del campione Z2 usato

L'aspetto del campione usato è simile a quello del fresco, ma la colorazione è nell'insieme più scura. Appare interessante osservare che i granuli più grandi sono mediamente più scuri di quelli più piccoli.

### A2.2.2 Diffrazione di raggi X (XRD)

Il diffrattogramma del campione in polvere, riportato in *figura 25*, risulta molto simile a quello del campione Z3 usato. Oltre alla serie di riflessi associati alla fase zincite (ZnO), osservati nel campione fresco, sono osservabili diversi picchi allargati che cadono nell'intervallo angolare 25-32°. Tali riflessi, insieme a quelli che cadono a circa 47° e 52° che si sovrappongono con quelli dell'ossido, sono attribuibili al ZnS (wurtzite, PDF\_Card 3-1093).

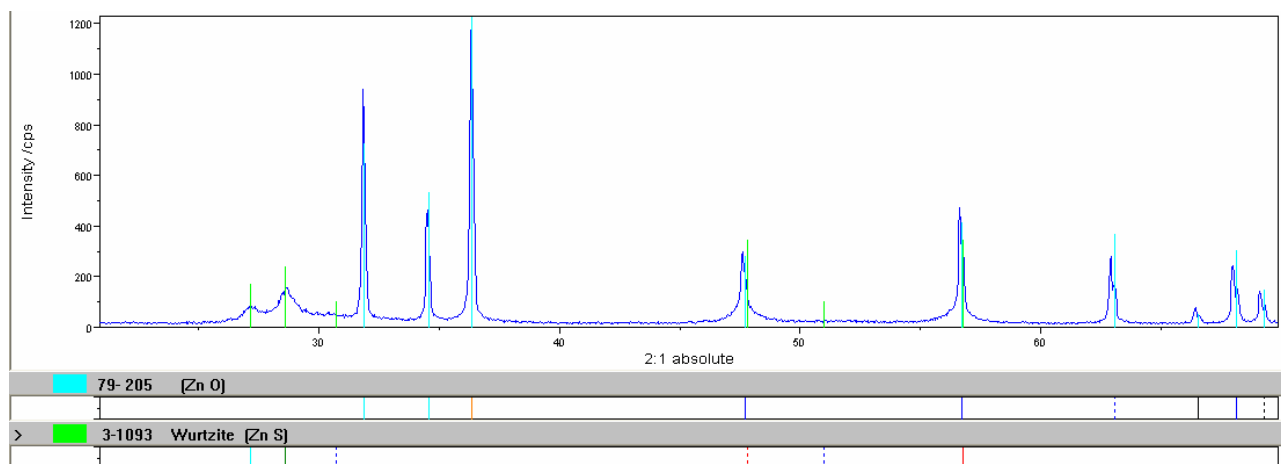


Figura 25. Diffrattogramma di raggi X del campione Z2 usato

### A2.3 Sorbente Z1 usato

Il campione Z1 è stato utilizzato nell'impianto Sotacarbo per 6 ore.

#### A2.3.1 Aspetto macroscopico

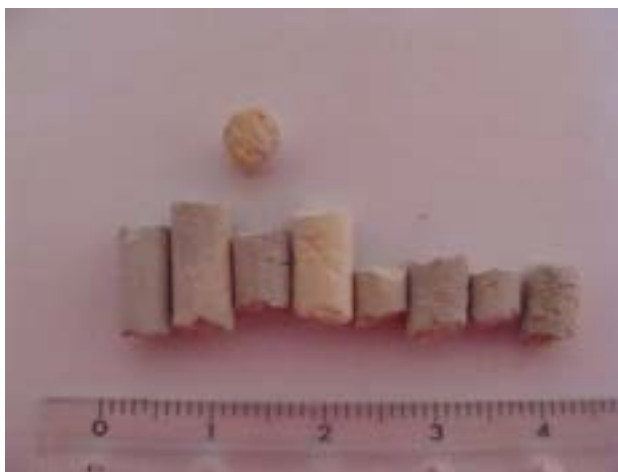


Figura 26. Fotografia del campione Z1 usato

Forma e dimensioni del campione usato sono simili a quelle del fresco. Si può però osservare una colorazione disomogenea che va dal giallo al grigio.

#### A2.3.2 Diffrazione di raggi X (XRD)

Il diffrattogramma del campione in polvere, riportato in *figura 27*, mostra, oltre alla serie di riflessi associati alla fase zincite (ZnO) osservati nel campione fresco, diversi picchi che cadono nell'intervallo angolare 25-32°. Tali riflessi, insieme ad altri che cadono nell'intervallo angolare 45-60° sono attribuibili al solfuro di zinco, ZnS (wurtzite, PDF\_Card 3-1093).

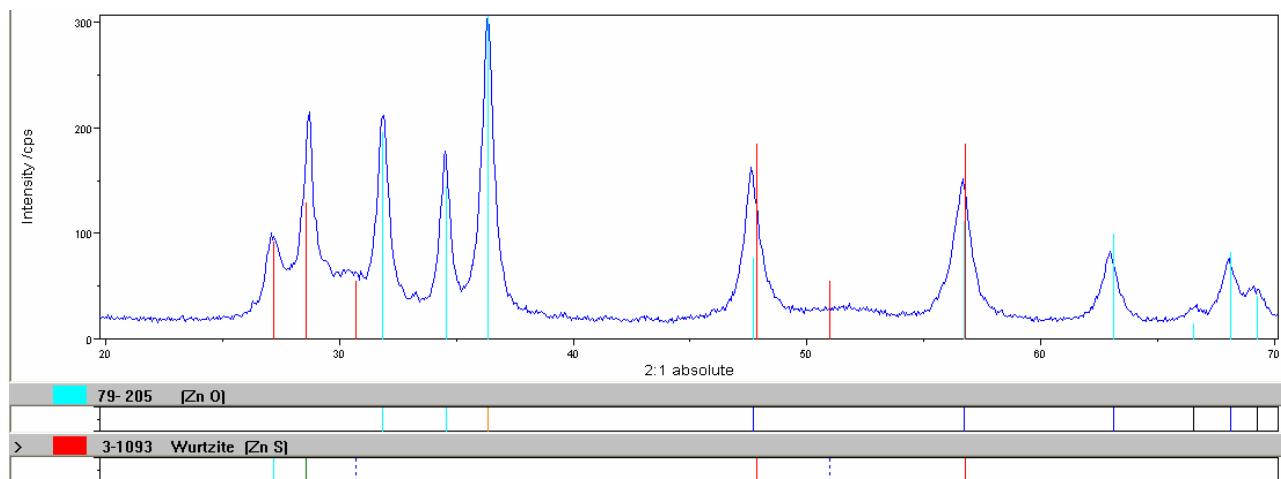


Figura 27. Diffrattogramma di raggi X del campione Z1 usato

### A3- Sintesi e caratterizzazione di nuovi sorbenti

Sono stati preparati diversi campioni con l'obiettivo di sviluppare nuovi sistemi che possano essere utilizzati come sorbenti per l' $H_2S$ , in alternativa a quelli già in uso. In particolare si è pensato di sintetizzare dei sistemi a base di ossido di zinco o di ferrite di zinco in forma di nanoparticelle confinate in una matrice ad elevata area superficiale come la silice amorfa.

#### A3.1 Preparazione e caratterizzazione di nanocompositi ZnO/SiO<sub>2</sub>

Il nanocomposito ZnO/SiO<sub>2</sub> (al 10% in peso di ZnO) è stato preparato con una variante del metodo sol-gel, nota come sol-gel di autocombustione. La sintesi consiste nel miscelare opportune soluzioni acquose di nitrati metallici e di acido citrico (agente complessante) con soluzioni etanoliche di tetraetilortosilicato (TEOS), precursore della silice. Attraverso un attento controllo delle concentrazioni dei reagenti, del rapporto tra nitrati e acido citrico e del pH (che influenza le capacità complessanti dell'acido citrico) è possibile ottenere un sol omogeneo. Il sol lasciato in stufa a 40 °C si trasforma gradualmente in un gel trasparente che, sottoposto a trattamenti di calcinazione in aria viene convertito nel composito finale.

I diffrattogrammi del nanocomposito ZnO/SiO<sub>2</sub> calcinato a 500 °C e successivamente a 700 °C in aria sono riportati in *figura 28*.

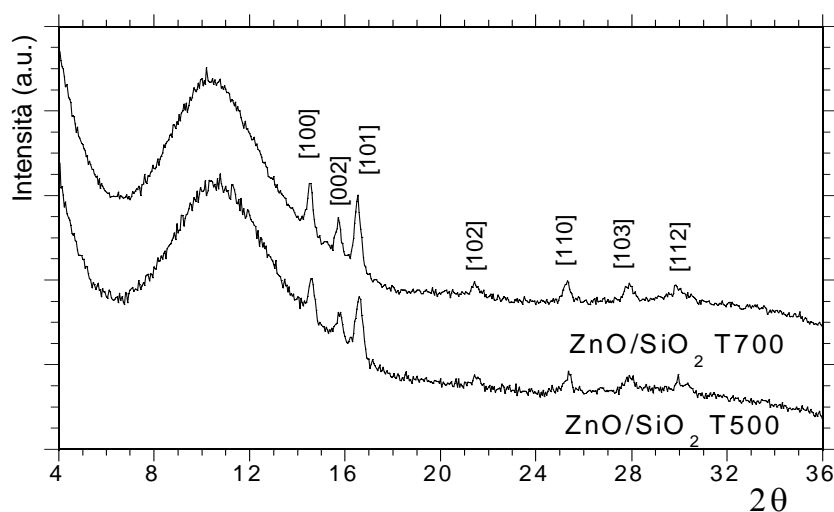


Figura 28. Diffrattogrammi di raggi X del nanocomposito ZnO/SiO<sub>2</sub> (Radiazione Mo K $\alpha$ )

Il diffrattogramma del nanocomposito ZnO/SiO<sub>2</sub> trattato a 500 °C mostra oltre alla banda che cade a circa 10°, tipica della silice amorfa, tutti i riflessi caratteristici della fase ZnO, (PDF\_Card 79-205). Col trattamento termico a 700 °C si può cogliere un lieve variazione nella larghezza dei picchi dell'ossido di zinco derivante dalla crescita delle nanoparticelle.

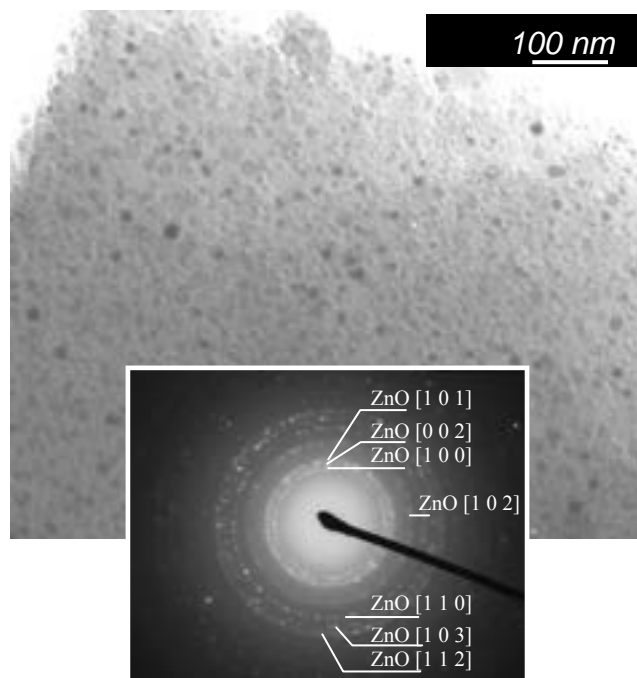


Figura 29. Immagine TEM e corrispondente diffrazione elettronica del nanocomposito ZnO/SiO<sub>2</sub>

La micrografia TEM (figura 29) mette in evidenza la presenza di nanoparticelle sferiche di dimensione dai 5 ai 10 nm disperse omogeneamente nella matrice di silice amorfa. L'immagine di diffrazione elettronica conferma i dati XRD, il campione è costituito da un' unica fase cristallina di ZnO.

### **A3.2 Preparazione e caratterizzazione di nanocompositi ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>**

I nanocompositi ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> (al 28% in peso in ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) sono stati preparati mediante la metodologia sol-gel. I nitrati dei metalli solubilizzati in acqua acidificata con acido nitrico (catalizzatore) vengono miscelati con una soluzione metanolica di TEOS alla quale è stata aggiunta formammide come agente modificatore. Il sol sottoposto a trattamento in stufa a 40 °C dopo circa 2 giorni si trasforma in un gel trasparente che viene trattato a 300 °C sotto vuoto e successivamente calcinato alle temperature di 800 °C, 900 °C e 1000 °C.

I diffrattogrammi di raggi X riportati in figura 30 mettono in evidenza le variazioni strutturali del nanocomposito in funzione del trattamento di calcinazione. Alla temperatura di 800 °C sono visibili oltre alla banda della silice amorfa a circa 10°, una serie di riflessi larghi associabili ad un'unica fase cubica nanostrutturata di ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PDF\_Card 22-1012). Le dimensioni medie delle particelle di ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> risultano di circa 4-5 nm. Col trattamento a 900 °C i riflessi si restringono e il valor medio delle dimensioni aumenta a 6 nm. La fase di ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> risulta stabile anche alla temperatura di 1000 °C, temperatura alla quale le dimensioni delle nanoparticelle aumentano ulteriormente fino a 13 nm e la silice rimane amorfa.

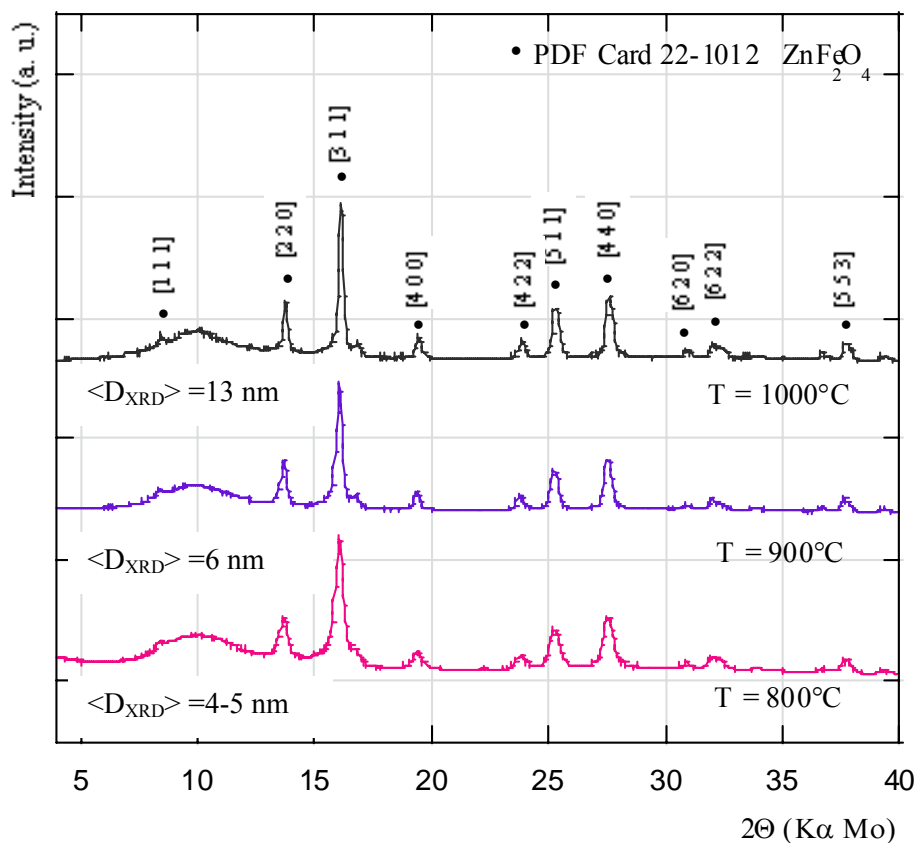


Figura 30. Diffratogrammi di raggi X del nanocomposito  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$  (Radiazione  $\text{Mo K}\alpha$ )

#### A4- Apparato da laboratorio per la misura di adsorbimento di $\text{H}_2\text{S}$

Si intende studiare l'adsorbimento di  $\text{H}_2\text{S}$  sui diversi sistemi sorbenti (sia quelli attualmente in uso presso gli impianti della Sotacarbo, sia quelli sintetizzati presso i laboratori DSC-UniCA). A tale scopo si utilizzerà la strumentazione TPD/R/O: inviando un flusso di  $\text{H}_2\text{S}$  sul campione, si seguirà il suo adsorbimento sia mediante TCD che MS. Alla prima fase di adsorbimento potranno seguire diverse fasi (di desorbimento, riduzione o ossidazione a temperatura programmata).

Per l'esecuzione di tali prove è stato necessario:

- costruire una cappa aspirante (su progetto del personale tecnico del DSC-UniCA) attorno all'apparecchio stesso (figura 31);
- predisporre un sistema per alimentare un flusso regolabile di  $\text{H}_2\text{S}$  in miscela con He.

Dopo il collaudo dell'impianto così assemblato, sarà necessaria una fase di calibrazione dello strumento, a cui potrà fare seguito la fase di studio dell'adsorbimento di  $\text{H}_2\text{S}$  sui diversi sistemi in esame.



*Figura 31. Apparato da laboratorio per la misura di adsorbimento di H<sub>2</sub>S*

## B) Catalizzatori per CO-shift

### **B1- Caratterizzazione catalizzatori Sotacarbo freschi**

#### **B1.1 Catalizzatore ad alta temperatura (CTZ HT)**

##### *B.1.1.1 Aspetto macroscopico*



Figura 32. Fotografia del campione CTZ\_HT

Il campione si presenta sotto forma di pellet cilindrici di diametro regolare (ca. 3 mm) e altezza variabile (ca. 3-5 mm) e di colore “melange” beige-grigio, il cui peso medio è ca. 60 mg.

##### *B1.1.2 Diffrazione di raggi X (XRD)*

Tutti i riflessi cristallini presenti nel diffrattogramma riportato in *figura 33* sono associabili ad un'unica fase individuata come  $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$  (PDF\_Card 38-1436, *figura 34*). La dimensione media dei cristalliti risulta di 10 nm. Nessun altro segnale è visibile nel diffrattogramma, indice del fatto che il platino è disperso sotto forma di cluster nella matrice di ceria-zirconia e che non sono presenti altre fasi cristalline, almeno in percentuali superiori al 3-4%.

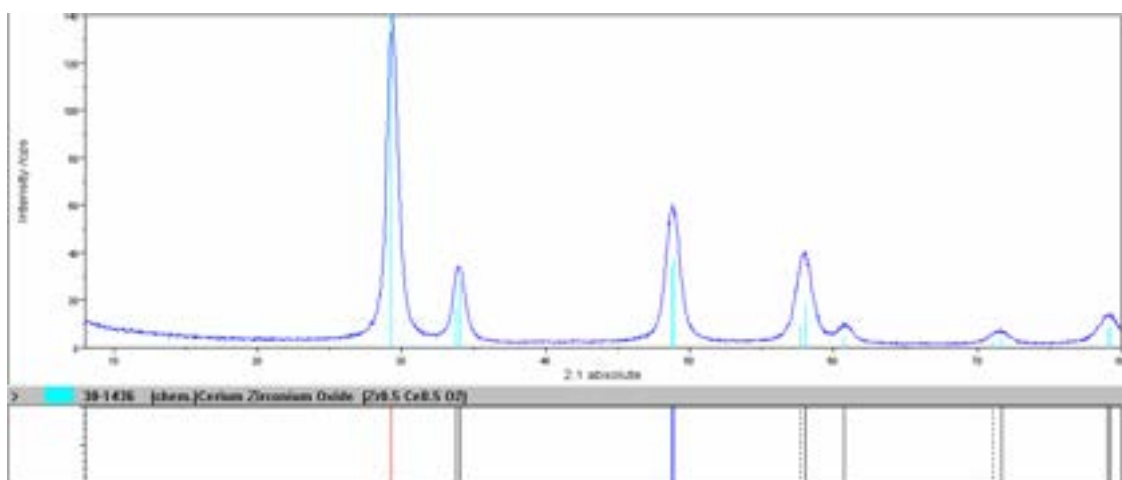


Figura 33. Diffrattogramma di raggi X del campione CTZ-HT

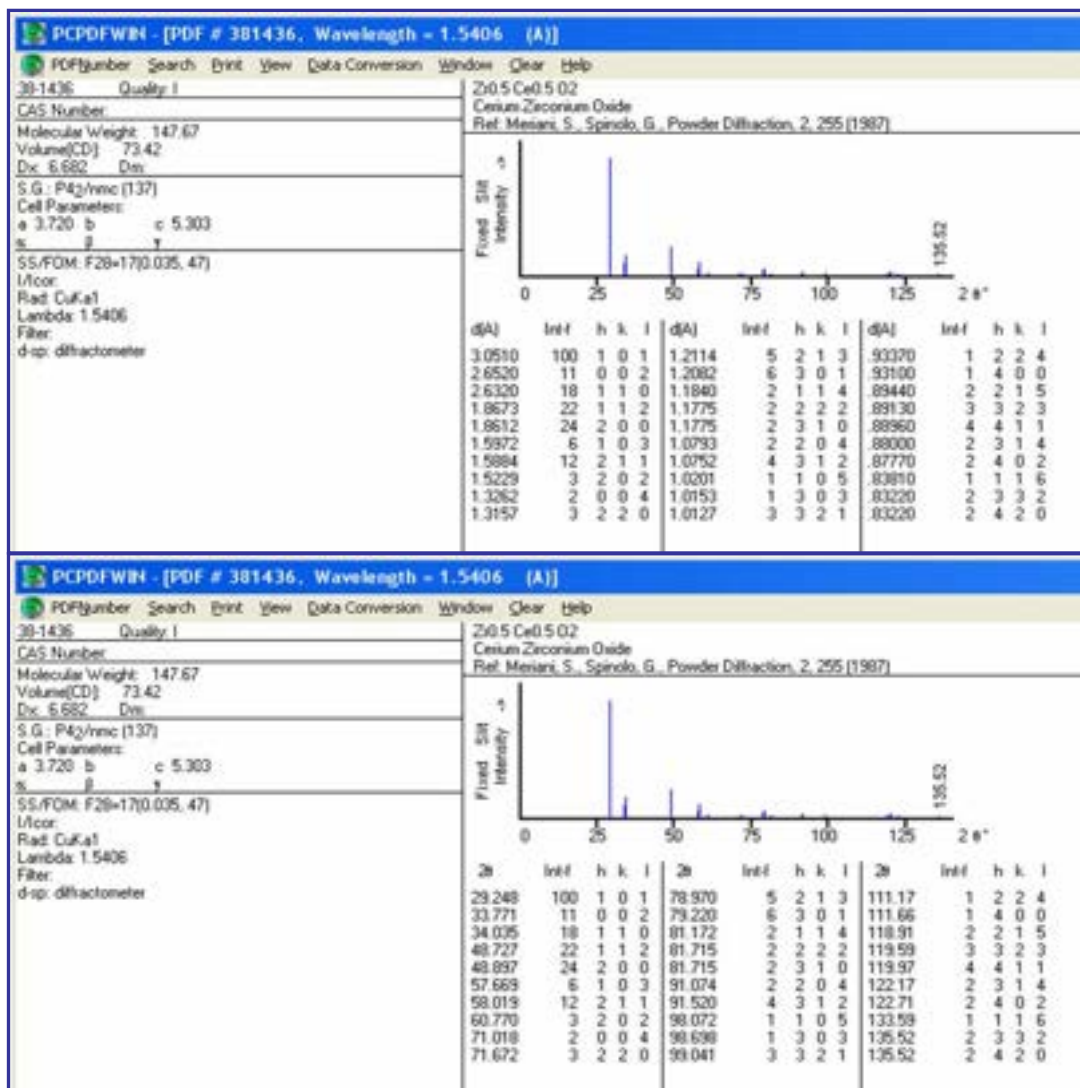


Figura 34. PDF\_Card  $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$

### B1.1.3 Microscopia elettronica in trasmissione (TEM)

In figura 35 viene riportata l'immagine di diffrazione elettronica; il calcolo dei diametri degli anelli di diffrazione ci consente di confermare la presenza della fase  $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$  individuata mediante l'analisi XRD. Nelle figure 36a e 36b è possibile osservare due micrografie che mettono in evidenza un aggregato irregolare di particelle di ossido misto di cerio e zirconio. Le due modalità di analisi (bright field –campo chiaro (36a) e dark field-campo scuro (36b)) ci consentono di mettere in evidenza la forma, le dimensioni delle particelle (ingrandimento della figura 36a) e la cristallinità; gli aggregati sono formati da nanoparticelle di forma pressoché rettangolare di dimensione di circa 8 nm x 12 nm e ad elevata cristallinità (spot chiare nella figura 36b) confermando i dati XRD.

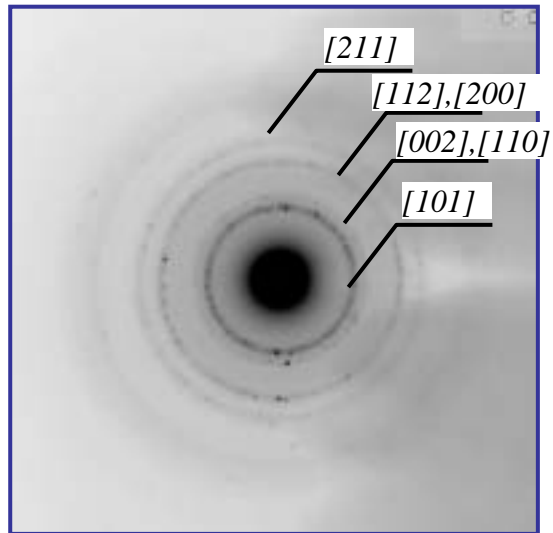


Figura 35. Diffrazione elettronica del campione CTZ\_HT (Selected Area diffraction, SAD) Camera Lenght 82 cm

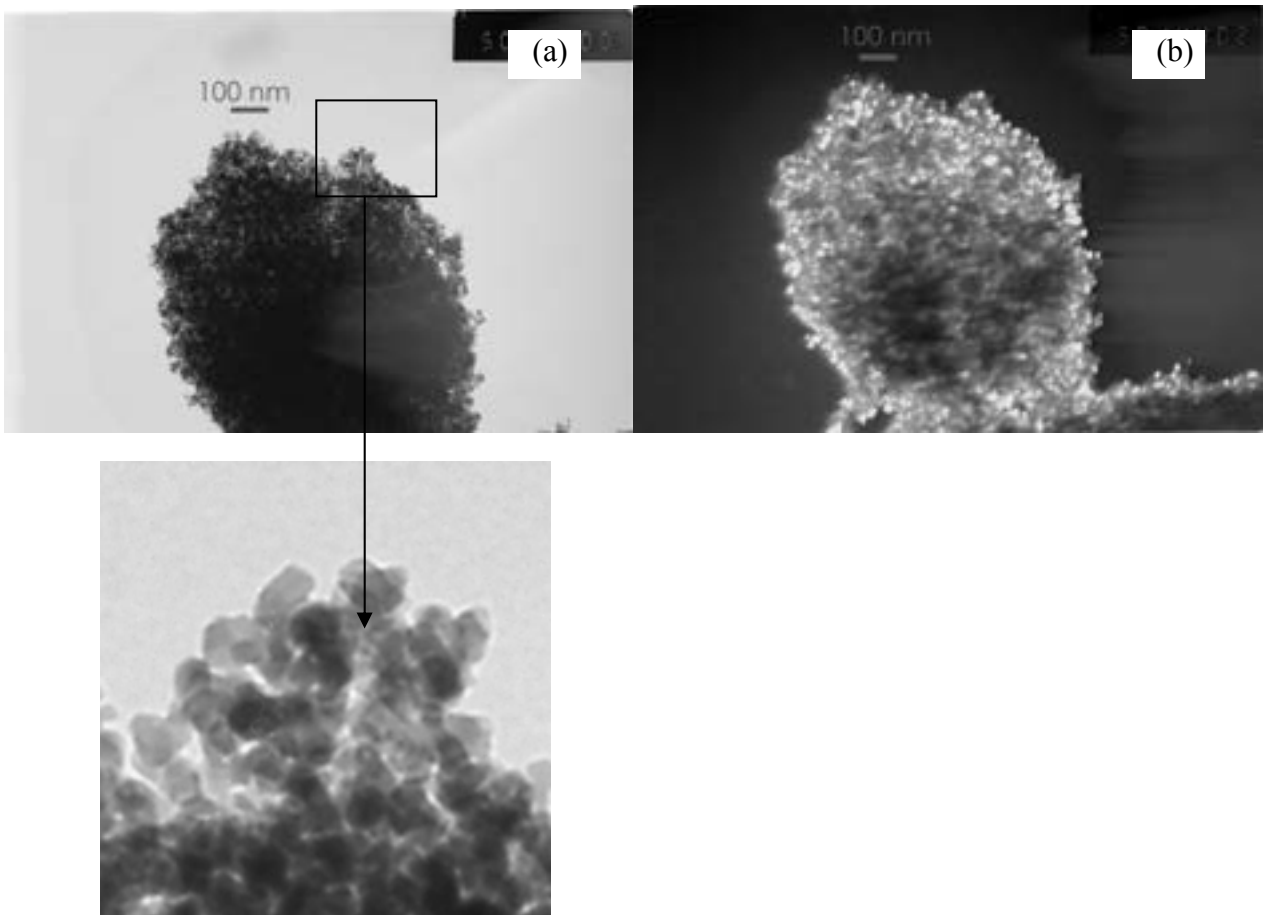


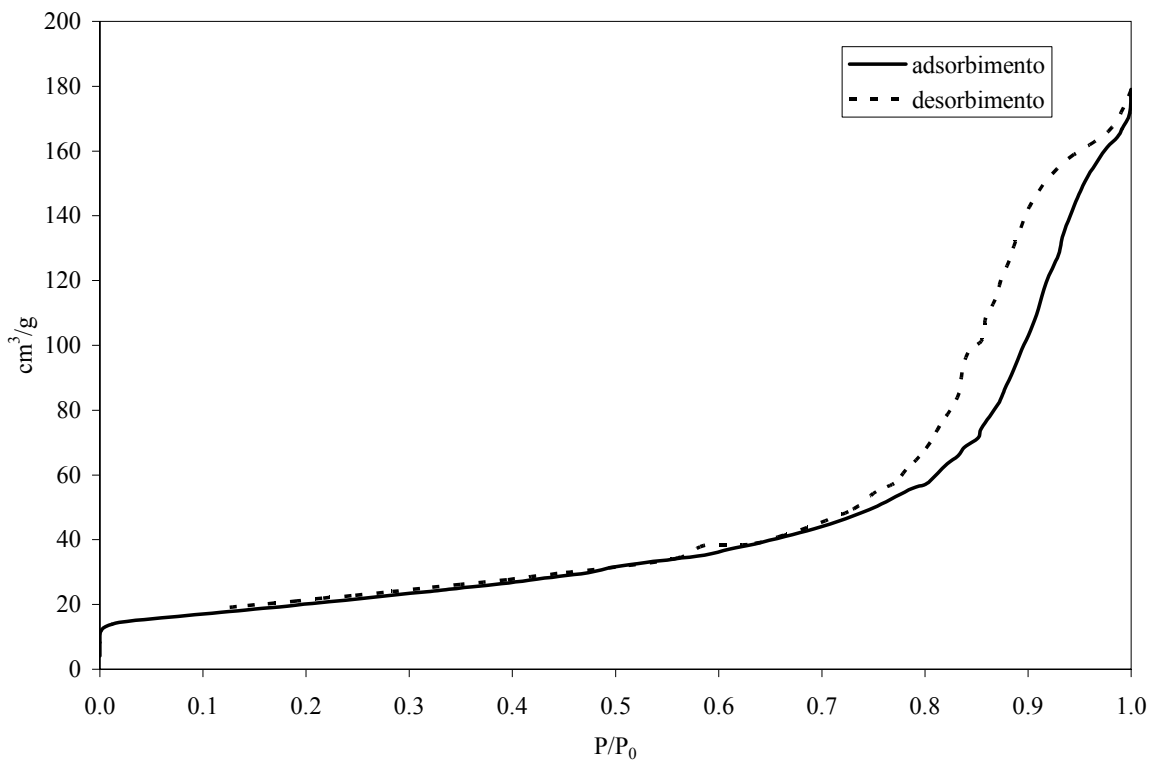
Figura 36. Immagine TEM del campione CTZ\_HT in modalità bright field (a) e in modalità dark field (b)

#### B1.1.4 Adsorbimento fisico di N<sub>2</sub>

In *figura 37* si riportano le isoterme di adsorbimento e di desorbimento di N<sub>2</sub> a -196 °C. La forma dell'isoterma di adsorbimento è tipo IV e quella del ciclo di isteresi è intermedia tra H1 e H3.

L'area superficiale specifica determinata applicando il metodo BET ( $S_{\text{BET}}$ ) e il volume poroso totale ( $V_p$ ) sono:  $S_{\text{BET}} = 73 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  $V_p: 0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

La distribuzione delle dimensioni dei pori, determinata applicando il metodo BJH al ramo di desorbimento, risulta non uniforme nel range 2-60 nm, ma è possibile individuare dei massimi a ca. 4.8 nm e nell'intervallo 12-15 nm.



*Figura 37. Isotherme di adsorbimento-desorbimento di azoto del campione CTZ\_HT*

## **B1.2 Catalizzatore a bassa temperatura (CTZ\_LT)**

### *B1.2.1 Aspetto macroscopico*

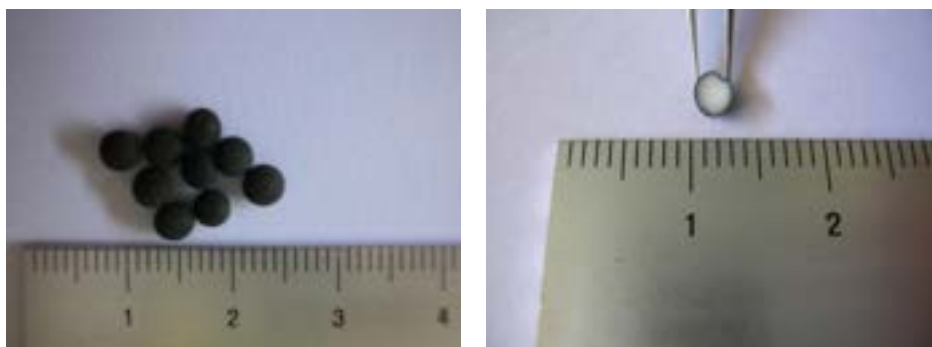


Figura 38. Fotografie del campione CTZ\_LT

Il campione si presenta sotto forma di granuli sferico-lenticolari di diametro piuttosto regolare (ca. 3.0-3.5 mm), costituiti da un nucleo interno bianco e da un sottile strato esterno nero, il cui peso medio è ca. 15 mg.

### *B1.2.2 Diffrazione di raggi X (XRD)*

In figura 39 è riportato il diffrattogramma del campione CTZ\_LT; esso è costituito da una serie di riflessi piuttosto larghi e sovrapposti. Il confronto dei dati sperimentali con la banca dati mette in evidenza la possibile presenza di una fase di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (PDF\_Card 47-1770), caratterizzata da bande molto larghe (tacche verticali rosse), e una fase di platino (PDF\_Card 4-802, tacche verticali celesti) che presenta segnali che si sovrappongono quasi completamente con quelli della fase di ossido di alluminio.

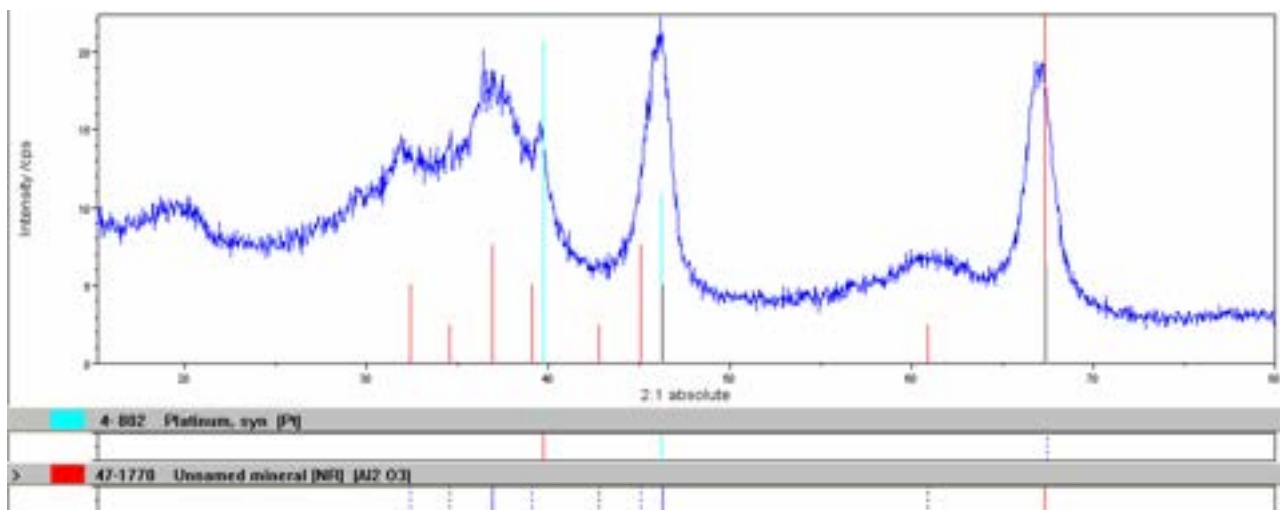


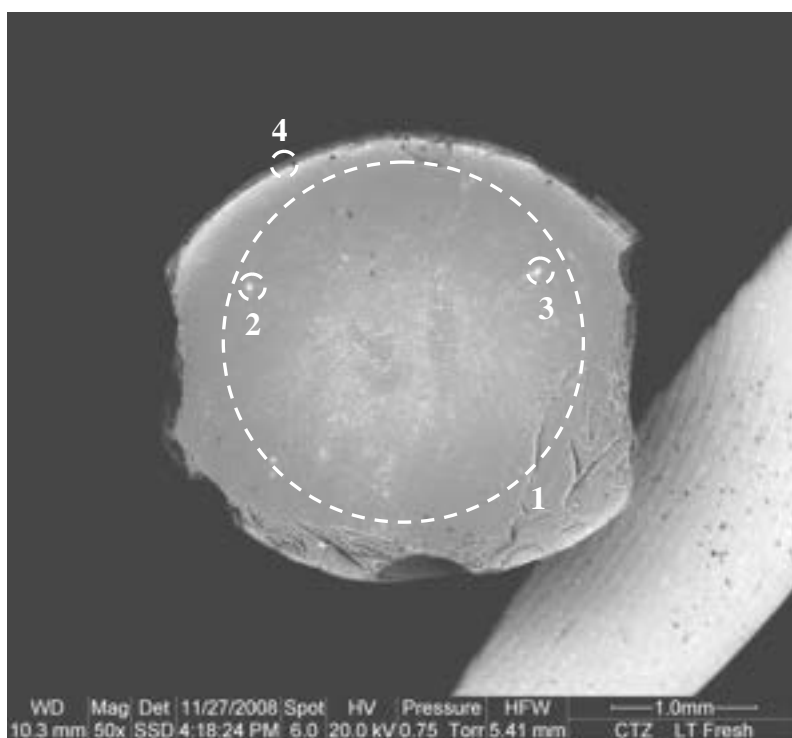
Figura 39. Diffrattogramma di raggi X del campione CTZ\_LT

Per avere ulteriori informazioni relative alla composizione chimica del campione e alla distribuzione degli elementi o fasi presenti, sono state eseguite le analisi EDX semiquantitative attraverso microscopia elettronica a scansione.

### B1.2.3 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Qui di seguito vengono riportate alcune immagini SEM a diversi ingrandimenti che mettono in evidenza la morfologia della sezione del campione analizzato e le diverse zone dove si concentrano le diverse fasi presenti.

La *figura 40* mette in evidenza la morfologia del catalizzatore fresco CTZ\_LT; pellet pressoché sferiche con una struttura core-shell costituita da un core di circa 3 mm e una shell di spessore di circa 20-25  $\mu\text{m}$ .



1. Analisi core
2. Analisi puntuale spot bianca
3. Analisi puntuale spot bianca
4. Analisi shell

*Figura 40. Immagine SEM di una sezione del campione CTZ\_LT*

L'analisi di una zona ampia interna (zona 1, *tabella 3*) mette in evidenza la composizione media del core del pellet: 98 % in peso di allumina e 2% di un ossidi semplici o misti di zirconio e di cerio (o lantanio).

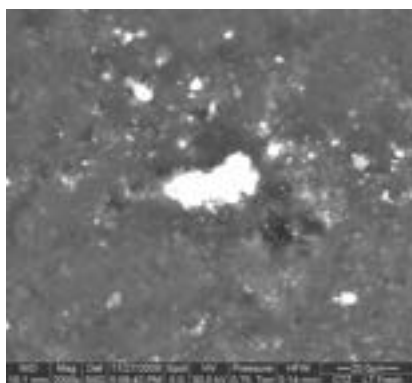
I segnali relativi al cerio e al lantanio cadono a valori di energia molto vicini, quindi con percentuali così basse degli elementi risulta spesso difficile distinguerli.

Tabella 3: Analisi EDX del core

Elemento	% in peso	% in atomi
<b>O</b>	45.29	58.83
<b>Al</b>	53.08	40.88
<b>Zr</b>	0.63	0.14
<b>Ce/La</b>	1.00	0.15
<b>Totale</b>	100	100

L'analisi puntuale di una zona chiara, associata ad elementi pesanti, mette in luce la presenza di quantità elevate di zirconio e cerio. La zona 2, mostrata in *figura 41* è costituita infatti da circa il 65% in peso di  $Al_2O_3$ , dal 32% da ossidi di zirconio e cerio e dal 3% di silice. Il fatto che zirconio e cerio si trovino nella stessa zona fa ritenere che questi formino degli ossidi misti.

Tabella 4: Analisi EDX puntuale della zona 2



Elemento	% in peso	% in atomi
<b>O</b>	37.20	59.62
<b>Al</b>	35.02	33.28
<b>Si</b>	1.07	0.98
<b>Zr</b>	12.57	3.53
<b>Ce</b>	14.13	2.59
<b>Totale</b>	100	100

Figura 41. Immagine SEM di una zona ad elevata concentrazione di cerio e/o lantanio e zirconio (zona bianca)

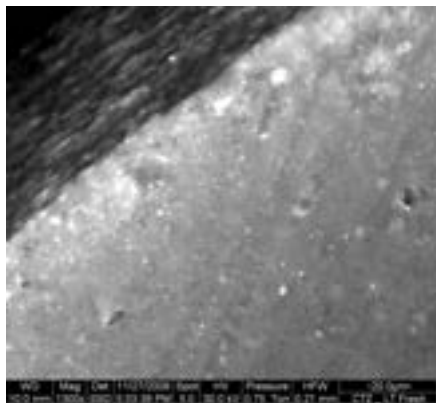
I dati ottenuti per la zona 2 sono stati confermati analizzando un'altra zona chiara ad elevata concentrazione di atomi pesanti, la zona 3. La *tabella 5* mette in evidenza anche in questo caso un'elevata concentrazione di zirconio e cerio con percentuali degli elementi molto simili a quelle ottenute nella zona 2.

Tabella 5: Analisi EDX puntuale della zona 3

Elemento	% in peso	% in atomi
<b>O</b>	36.48	58.59
<b>Al</b>	37.04	35.27
<b>Si</b>	0.08	0.07
<b>Zr</b>	12.41	3.50
<b>Ce</b>	13.99	2.57
<b>Totale</b>	100	100

L'analisi puntuale nella zona del guscio scuro (*figura 42*) mette in evidenza la presenza, oltre che dell'alluminio, dello zirconio e del cerio anche quella del carbonio e del platino (*tabella 6*). E' quindi probabile che lo strato superficiale del pellet sia costituito da platino disperso su una matrice di carbone. Da un'attenta analisi dello spettro EDX è stato inoltre possibile in questo caso distinguere i due segnali del cerio e del lantanio e confermare la coesistenza dei due elementi probabilmente associati allo zirconio a formare l'ossido misto.

Tabella 6: Analisi EDX puntuale della zona 4



Elemento	% in peso	% in atomi
<b>C</b>	40.95	55.13
<b>O</b>	34.20	34.57
<b>Al</b>	15.23	9.13
<b>La</b>	1.42	0.17
<b>Ce</b>	2.11	0.24
<b>Pt</b>	3.28	0.27
<b>Zr</b>	2.80	0.50
<b>Totale</b>	100	100

Figura 42. Immagine SEM della shell

### B1.2.5 Microscopia elettronica in trasmissione (TEM)

Le immagini riportate in *figura 43* mettono in evidenza la morfologia della fase di ossido di alluminio; fasci di particelle aciculari di lunghezza di circa 100-200 nm e diametro di circa 10 nm omogeneamente distribuite su tutta la superficie del campione. Al fine di mettere in evidenza la presenza e la morfologia delle fasi minoritarie si è proceduto cercando di separare le due fasi presenti come core (bianco) e come shell (nera) e analizzandole una alla volta. Nelle immagini mostrate in *figura 44*, relative alla shell, sono visibili nanoparticelle sferiche cristalline di platino di dimensioni nell'intervallo 8-20 nm, distribuite omogeneamente nella matrice costituita da allumina filamentosa e probabilmente da carbone poroso.

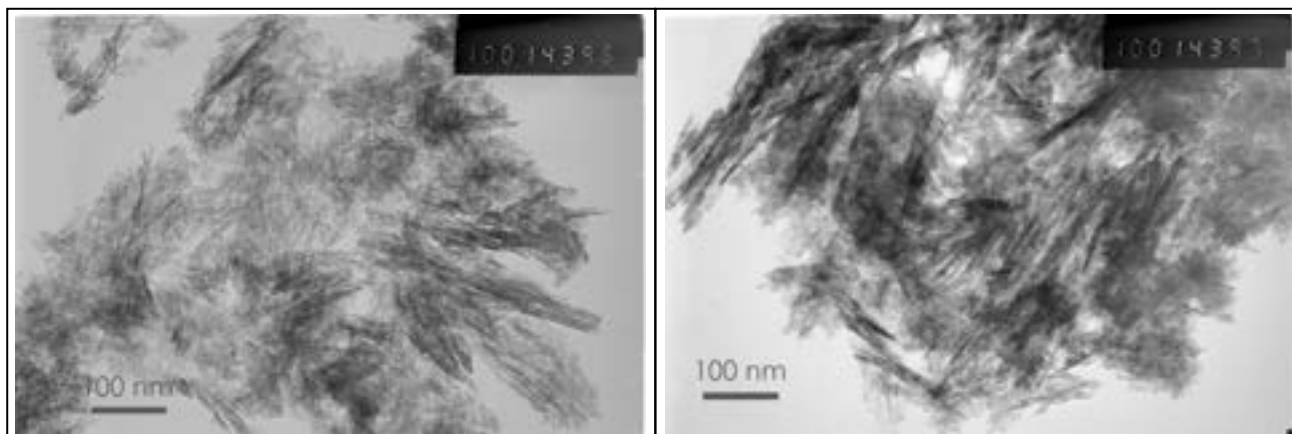
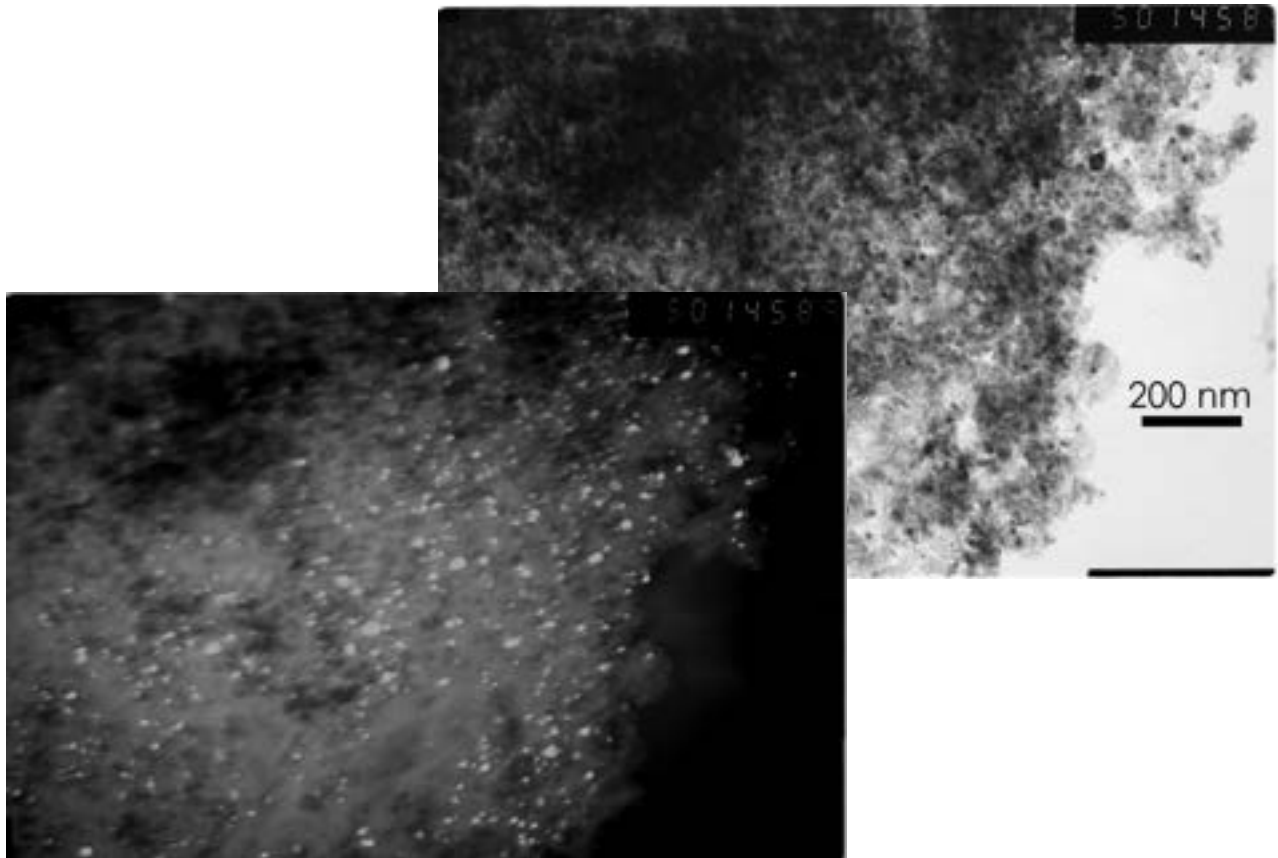


Figura 43. Immagini TEM in modalità bright-field del campione CTZ\_LT



*Figura 44 . Immagini TEM della shell del campione CTZ\_LT in modalità bright field (in alto) e dark field (in basso)*

#### *B1.2.4 Adsorbimento fisico di N<sub>2</sub>*

In *figura 45* si riportano le isoterme di adsorbimento e di desorbimento di N<sub>2</sub> a -196 °C. La forma dell'isoterma di adsorbimento è tipo IV, ma mostra una brusca impennata ad alti valori di P/P<sub>0</sub>. La forma del ciclo di isteresi sembra intermedia tra H1 e H3, ma non può essere individuata con precisione soprattutto a causa della forma anomala della isoterma di adsorbimento.

L'area superficiale specifica determinata applicando il metodo BET ( $S_{\text{BET}}$ ) e il volume poroso totale ( $V_p$ ) sono:  $S_{\text{BET}} = 173 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  $V_p: 0.66 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

La distribuzione delle dimensioni dei pori, determinata applicando il metodo BJH al ramo di desorbimento, risulta non uniforme nel range 2-60 nm.

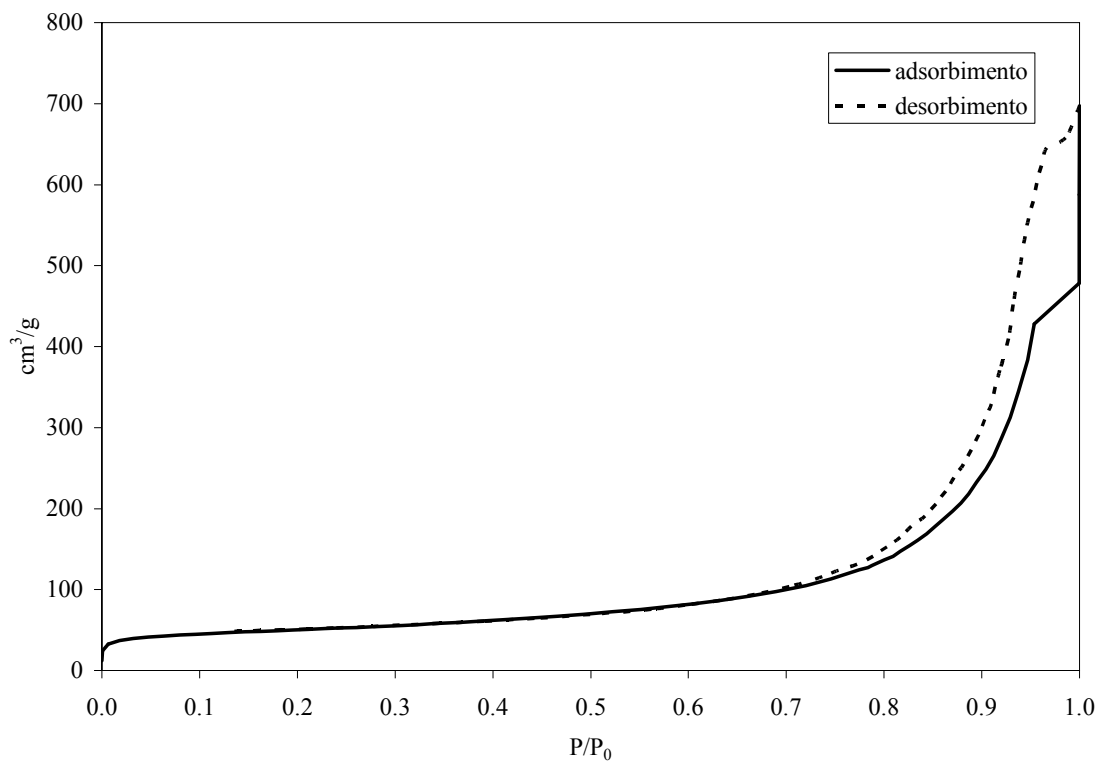


Figura 45. Isotherme di adsorbimento-desorbimento di azoto del campione CTZ\_LT

## B2- Caratterizzazione catalizzatori Sotacarbo usati

### B2.1 Catalizzatore ad alta temperatura (CTZ HT) usato

Il campione CTZ\_HT è stato utilizzato nell'impianto CO-shift Sotacarbo.

#### B2.1.1 Aspetto macroscopico



Figura 46. Fotografia del campione CTZ\_HT usato

Il campione usato presenta una colorazione grigio scuro e gran parte dei pellet risultano polverizzati.

#### B2.1.2 Diffrazione di raggi X (XRD)

In figura 47 il diffrattogramma del catalizzatore usato viene confrontato con quello fresco; si può notare come vi sia una perfetta sovrapposizione di tutti i segnali ad indicare che l'utilizzo del catalizzatore non comporta una variazione della fase presente  $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$  (PDF\_Card 38-1436) e delle dimensioni delle particelle primarie.

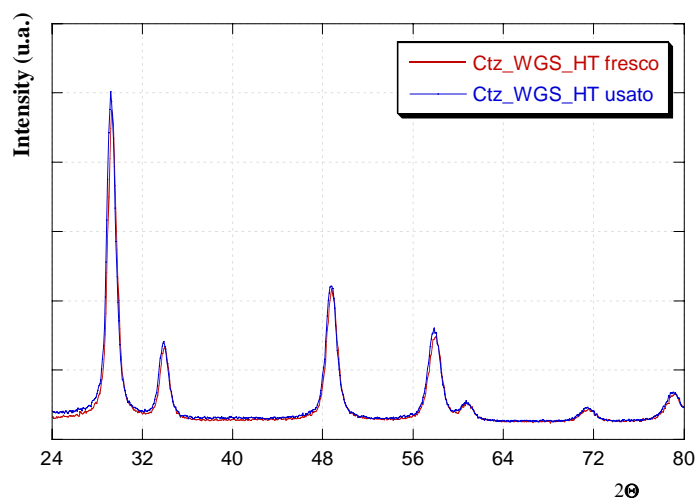


Figura 47. Diffrattogrammi di raggi X del campione CTZ\_HT fresco e usato

## **B2.2 Catalizzatore a bassa temperatura (CTZ LT) usato**

Il campione CTZ\_LT è stato utilizzato nell'impianto CO-shift Sotacarbo.

### *B2.2.1 Aspetto macroscopico*

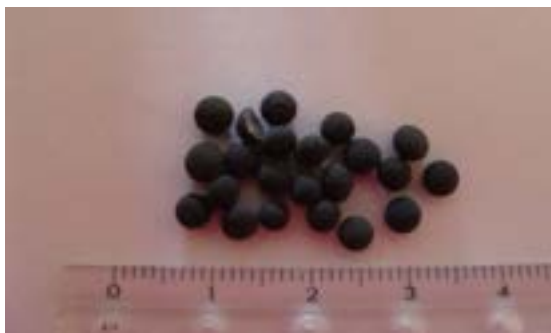


Figura 48. Fotografia del campione CTZ\_LT usato

L'aspetto del campione usato è simile a quello del fresco.

### *B2.2.2 Diffrazione di raggi X (XRD)*

In figura 49 il diffrattogramma del catalizzatore usato viene confrontato con quello fresco; si può notare come i dati si sovrappongano quasi perfettamente, fatta eccezione per i riflessi relativi al platino (pallini neri). Si nota infatti che il riflesso cristallino che cade a circa  $68^\circ$  risulta più intenso rispetto a quello del campione fresco mentre quelli che cadono a circa  $30^\circ$  e  $46^\circ$  hanno la stessa intensità; questo effetto potrebbe essere dovuto ad una lieve crescita dei cristalliti di platino lungo quella direzione cristallografica per effetto dell'utilizzo.

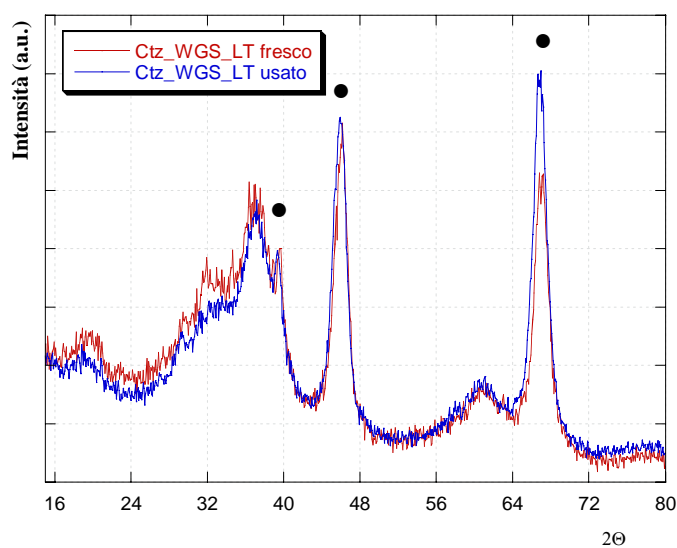


Figura 49. Diffrattogrammi di raggi X del campione CTZ\_LT fresco e usato

### *B2.2.3 Estrazione e analisi di residui carboniosi*

Il trattamento in Soxhlet con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  per 24 h permette di estrarre i residui carboniosi che si sono eventualmente formati sulla superficie e che hanno una struttura tale da poter essere solubili in diclorometano; mediante analisi GC-MS dell'estratto è quindi possibile l'identificazione di tali composti eventualmente estratti.

Applicando tale procedimento al campione CTZ\_LT usato, non si è verificata l'estrazione di alcun residuo organico; ciò indica che i residui carboniosi – se presenti – sono insolubili in diclorometano (“coke insolubile”).

### B3- Sintesi e caratterizzazione di nuovi catalizzatori

Sono stati preparati diversi campioni con l'obiettivo di sviluppare nuovi sistemi che possano essere utilizzati come catalizzatori per la reazione di CO-shift, in alternativa a quelli già in uso. In particolare sono stati sintetizzati dei sistemi in cui l'oro – metallo nobile sensibilmente meno costoso del platino – è stato supportato su ceria e ossidi misti ceria-zirconia.

#### B3.1 Preparazione e caratterizzazione dei supporti $Ce_xZr_{1-x}O_2$

La ceria e gli ossidi misti ceria-zirconia da impiegare come supporti sono stati preparati col metodo di coprecipitazione in ambiente basico a partire dai corrispondenti nitrati di Ce(III) e di zirconile ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  e  $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ ) e sottoponendo il precipitato ottenuto ad un trattamento che associa alla digestione idrotermale una successiva fase di calcinazione. I diffrattogrammi dei sistemi  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  sono rappresentati in *figura 50*.

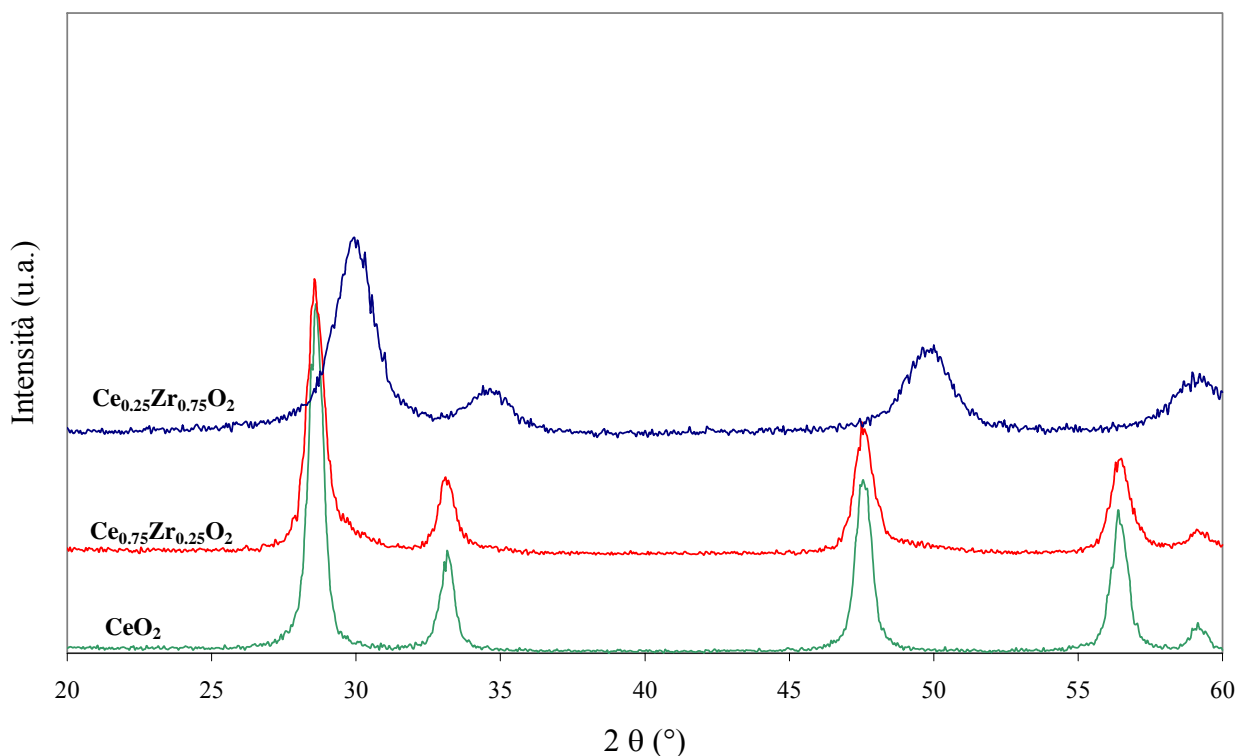


Figura 50. Diffrattogrammi di raggi X dei supporti  $Ce_xZr_{1-x}O_2$

Il diffrattogramma della ceria mostra i riflessi caratteristici della fase cubica tipo fluorite. Anche i sistemi misti presentano una struttura cubica. In particolare, il campione ricco in cerio ( $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ) è caratterizzato da segnali sovrapponibili a quelli della ceria pura, mentre il campione ricco in zirconio ( $Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$ ) mostra uno spostamento dei riflessi verso valori angolari maggiori, dovuto alla diminuzione del parametro di cella originata dalle minori dimensioni dello ione  $Zr^{4+}$  (0.84 Å) rispetto a  $Ce^{4+}$  (0.97 Å), e un allargamento dei segnali, indice di una minore dimensione dei cristalliti.

Le proprietà di tessitura dei supporti ceria-zirconia sono riassunte in *tabella 7*.

Tabella 7. Area superficiale specifica e volume poroso dei supporti  $Ce_xZr_{1-x}O_2$

Supporto	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_p$ ( $cm^3/g$ )
$CeO_2$	53	0.21
$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$	81	0.20
$Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$	157	0.16

### **B3.2 Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori $2Au/Ce_xZr_{1-x}O_2$**

L'oro è stato depositato sui supporti ceria-zirconia con il metodo della deposizione-precipitazione, a partire da una quantità di  $HAuCl_4$  tale da ottenere il 2% in peso di Au.

I diffrattogrammi (figura 51) mostrano la presenza di due picchi a valori angolari ( $2\theta$ ) di  $38.2$  e  $44.4^\circ$ , tipici dell'oro metallico, solo per il campione  $Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$ . Il fatto che i pattern per gli altri due campioni non presentino alcun riflesso a questi valori di  $2\theta$  suggerisce che per essi l'oro è presente in forma di cluster.

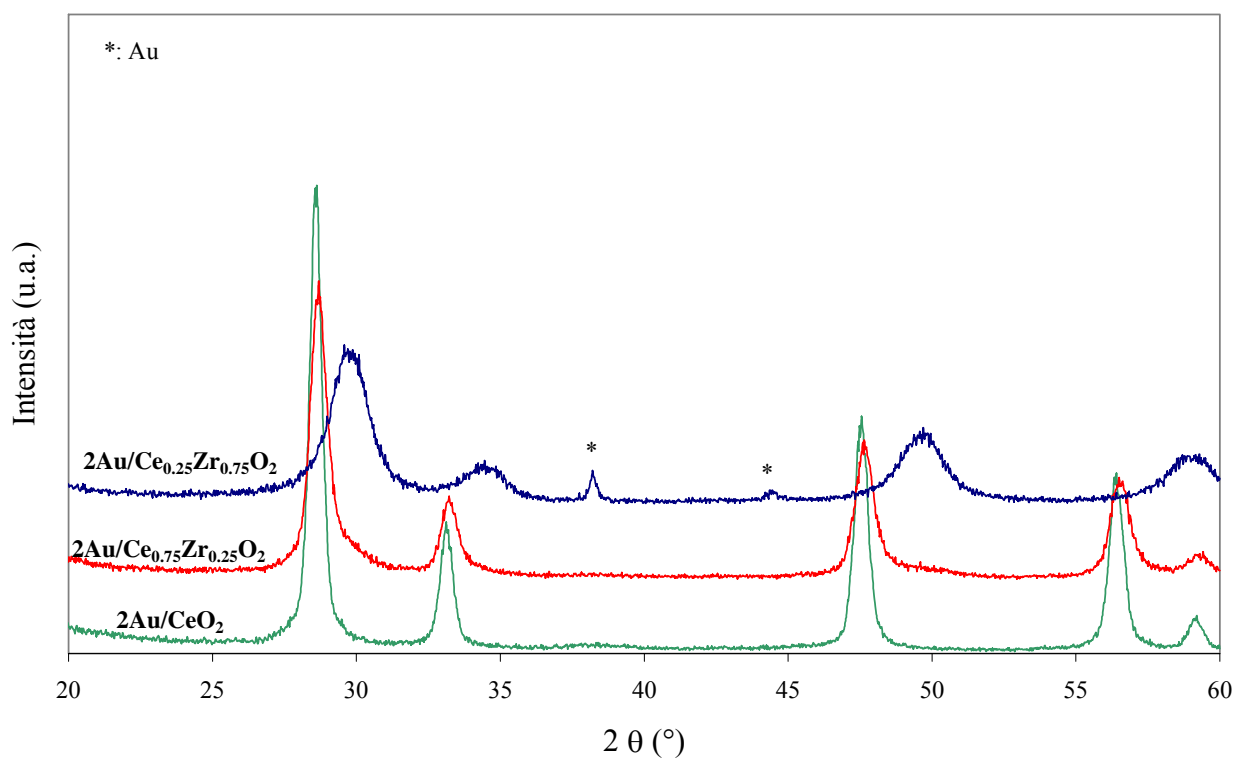


Figura 51. Diffrattogrammi di raggi X dei campioni  $2Au/Ce_xZr_{1-x}O_2$

Le caratteristiche di tessitura dei catalizzatori sono riportate in *tabella 8*.

*Tabella 8. Area superficiale specifica e volume poroso dei supporti  $Ce_xZr_{1-x}O_2$*

Catalizzatore	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)
2Au/CeO <sub>2</sub>	46	0.20
2Au/Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub>	75	0.13
2Au/Ce <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub>	133	0.14

## **B4- Misure di attività catalitica per la reazione di CO-shift**

### **B4.1 Apparecchiatura**

Le prove catalitiche sono state eseguite in un microimpianto assemblato in laboratorio, schematizzato in *figura 52*. La reazione avviene in un microreattore continuo a letto fisso in quarzo, all'interno del quale viene posto il catalizzatore. Il reattore è alloggiato all'interno di un forno tubolare, governato da un controllore di temperatura, collegato ad una termocoppia di cromo-allumel rivestita in acciaio, inserita all'interno del reattore stesso e contenuta in una termoguaina in quarzo. La camicia esterna del reattore è riempita con carborundum in polvere, tenuto in agitazione da un flusso di aria compressa. L'acqua viene prelevata da un serbatoio mediante una pompa di precisione per liquidi che la invia ad una camera di miscelazione, riscaldata a 200 °C per mezzo di resistenze collegate ad un variatore di tensione, in cui l'acqua viene vaporizzata e miscelata con il CO (24.99 % in N<sub>2</sub>) prima di essere inviata al reattore. I reagenti miscelati entrano quindi nel reattore, dove vengono a contatto con il catalizzatore. I flussi dei gas reagenti e di quelli usati per l'attivazione dei catalizzatori (idrogeno, aria o azoto) sono opportunamente controllati attraverso controllori di flusso. L'acqua in uscita dal reattore viene trattenuta attraverso un condensatore di vetro immerso nel ghiaccio e una trappola riempita con setacci molecolari. La miscela gassosa secca in uscita dal reattore viene inviata attraverso una linea calda – mantenuta a 160 °C per mezzo di resistenze collegate ad un variatore di tensione – ad una valvola campionatrice automatica riscaldata anch'essa a 160 °C. A opportuni intervalli di tempo la valvola viene attivata, prelevando un campione di effluente dal reattore e inviandolo al gas-cromatografo per l'analisi; nel periodo in cui la valvola è a riposo i gas uscenti dal reattore vengono inviati, attraverso la linea calda, direttamente allo scarico.

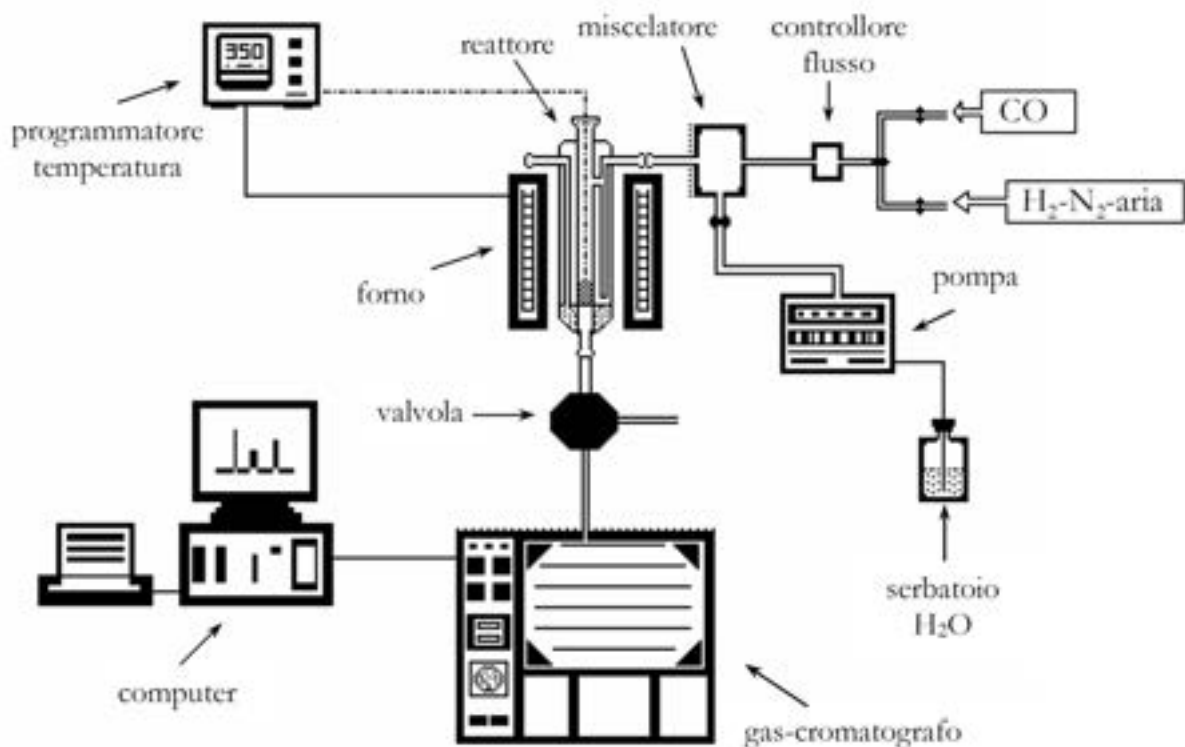


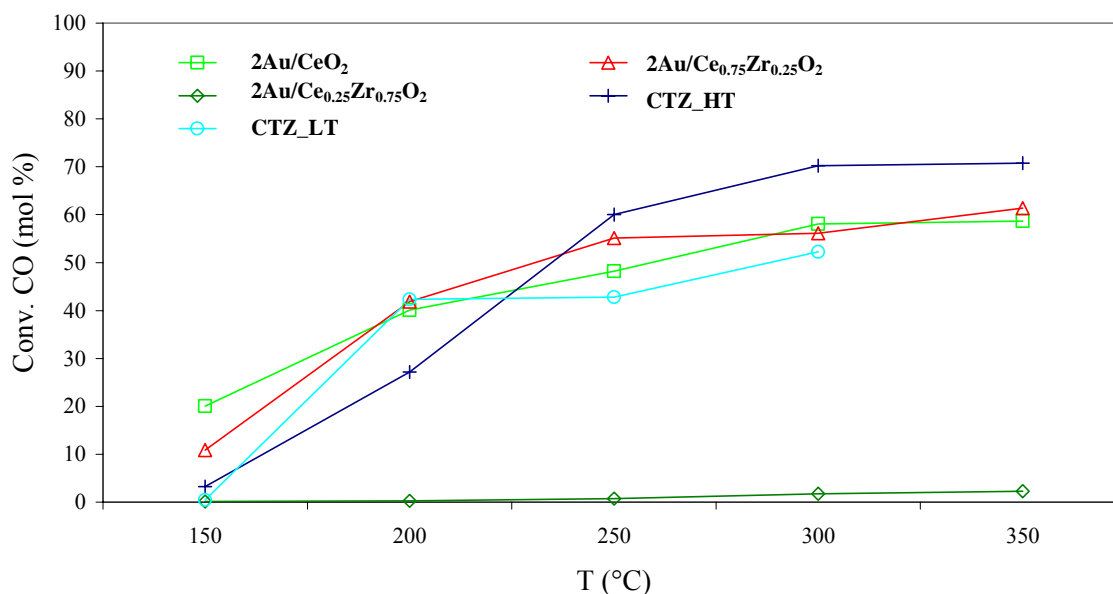
Figura 52. Schema dell'apparecchiatura utilizzata per le prove catalitiche

## **B4.2 Conduzione delle prove**

Le prove catalitiche vengono condotte su 150 mg di catalizzatore miscelati con 100 mg di quarzo (entrambi di granulometria di 40-80 mesh) e depositati su 150 mg di letto di quarzo (40-120 mesh) per evitare fenomeni di trascinamento del catalizzatore da parte dell'acqua. I campioni CTZ\_LT e CTZ\_HT, originariamente sotto forma di pellet, sono stati macinati prima di essere caricati nel reattore. La miscela reagente è costituita da: 15.1% mol CO, 39.6 % mol H<sub>2</sub>O, carrier N<sub>2</sub>, il flusso totale dei gas è di 25 ml/min, equivalente ad una velocità spaziale (GHSV) di 10 000 ml/ g·h. Prima della reazione i catalizzatori vengono attivati *in-situ* in flusso di aria a 400 °C per 2 ore. I test catalitici vengono eseguiti in un ampio intervallo di temperature, tra 150 e 350 °C, prelevando il campione un'ora dopo il raggiungimento dell'equilibrio termico. L'analisi in linea dei gas in uscita dal reattore viene effettuata utilizzando un gas-cromatografo HP 6890 PLUS dotato di colonna capillare in silice fusa (Carboxen™ 1010 Plot, Supelco) e rivelatore TCD con He come gas di trasporto. Il segnale proveniente dal TCD viene elaborato da un computer che mediante un software di gestione (Chem-Station, Agilent Technologies) controlla l'intera procedura analitica e fornisce la composizione percentuale della miscela uscente dal reattore. Da tali dati viene calcolata la conversione del CO, utilizzata per descrivere il comportamento catalitico dei sistemi in esame.

### B4.3 Risultati catalitici

I risultati dei test catalitici eseguiti sui tre campioni sintetizzati in laboratorio e sui due catalizzatori attualmente utilizzati negli impianti della Sotacarbo sono riassunti in *figura 53*. Mentre il campione  $2\text{Au}/\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$  è risultato completamente inattivo, gli altri due catalizzatori contenenti oro catalizzano in modo rimarchevole la reazione di CO-shift già a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . A questa temperatura infatti i campioni  $2\text{Au}/\text{CeO}_2$  e  $2\text{Au}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  danno rispettivamente il 20 % e il 10 % di conversione, contro lo 0.5 % del catalizzatore commerciale CTZ\_LT. La totale inattività del campione  $2\text{Au}/\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$  è probabilmente dovuta alla cattiva dispersione dell'oro sulla superficie del supporto (*cf.* XRD in *figura 51*), sebbene non si possa escludere che la quantità di ceria nel supporto sia insufficiente a garantire adeguate capacità redox per il ciclo catalitico. Oltre i  $250\text{ }^\circ\text{C}$  il catalizzatore CTZ\_HT risulta essere il più attivo, anche se i valori di conversione non superano il 70 % nemmeno a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ .



*Figura 53. Conversione in funzione della temperatura per i campioni  $2\text{Au}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ , e i catalizzatori CTZ\_HT e CTZ\_LT*

Da queste prove preliminari appare dunque che due campioni  $2\text{Au}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  sintetizzati presso i laboratori del DSC\_UniCA sono, nelle condizioni di esercizio utilizzate, competitivi con i sistemi catalitici attualmente utilizzati presso gli impianti della Sotacarbo. In particolare, appare interessante il confronto con il campione CTZ\_LT: i sistemi  $2\text{Au}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  mostrano praticamente lo stesso valore di conversione a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , mentre risultano sensibilmente più attivi sia al di sopra che al di sotto di tale valore di temperatura. Ciò indica i sistemi sintetizzati come possibili alternative ai sistemi attualmente utilizzati per la reazione di CO-shift a bassa temperatura. D'altronde, il campione CTZ\_HT è effettivamente più attivo di quelli sintetizzati in laboratorio per temperature superiori ai  $240\text{ }^\circ\text{C}$ , ma tale comportamento si inverte a bassi valori di temperatura. Pertanto, se si fosse interessati allo sviluppo di un sistema che possa funzionare sia a bassa che ad alta temperatura, i catalizzatori sintetizzati sembrano offrire buone prospettive. Naturalmente ulteriori prove devono essere eseguite, variando le condizioni di esercizio e verificando la durata dei sistemi in esame. Inoltre è necessario tentare di ridurre il contenuto di oro, che - pur essendo sensibilmente meno costoso del platino - è pur sempre un metallo prezioso.

## C) Tecniche di caratterizzazione

### **C1- Diffrazione di Raggi X (XRD)**

#### **C1.1 Principi**

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

La diffrazione di raggi X è una tecnica basata sull'interazione tra la radiazione X, caratterizzata dalla lunghezza d'onda dell'ordine di grandezza delle distanze interatomiche e gli atomi del materiale. Tale interazione consiste in una diffusione della radiazione incidente da parte degli atomi che permette di indagare strutturalmente la materia. Gli atomi costituenti la materia esposti ad un fascio primario di raggi X generano nuove radiazioni X che interferiscono fra loro dando luogo ad una interferenza costruttiva o distruttiva. Se noi consideriamo un reticolo cristallino come composto da piani di atomi separati da caratteristiche distanza interplanari rappresentate da tre indici (h k l), noti come indici di Miller, che determinano le orientazioni dei piani rispetto all'origine, il fenomeno di diffrazione può essere interpretato come la riflessione dei raggi X dovuta a quel set di piani. Infatti, si verifica interferenza costruttiva quando la condizione data dall'equazione di Bragg viene rispettata:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\Theta_{hkl}$$

dove  $d_{hkl}$  è la distanza interplanare;

$\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione X

e  $\Theta_{hkl}$  è l'angolo di incidenza (e di riflessione) del fascio di raggi X rispetto ai piani investigati.

Le misure di diffrazione di raggi X vengono effettuate su polveri policristalline, su materiali amorfi e su liquidi.

Nella tecnica di diffrazione su polveri, il campione investigato è uno strato di polvere costituito da cristalli orientati casualmente. Le intensità diffuse sono raccolte in funzione dell'angolo di diffrazione e l'immagine di diffrazione consiste di picchi stretti. Ciascun picco cade ad un angolo per il quale si verifica interferenza costruttiva in accordo alla legge di Bragg per una certa distanza interplanare caratteristica di una certa famiglia di piani reticolari.

Nel caso di sostanza amorfe in cui si perde l'ordine a lungo raggio, i picchi stretti dei materiali cristallini sono sostituiti da larghe bande. In questi casi, i piani paralleli separati dalla stessa distanza e caratteristici dei reticoli cristallini che producono picchi intensi e stretti a causa dell'estesa interferenza costruttiva sono assenti.

Per campioni contenenti cristalli di dimensione inferiore a 200 Angstrom, come nel caso dei materiali nanostrutturati, i picchi di diffrazione risultano più larghi che nel caso dei cristalli di dimensioni maggiori. Infatti, per cristalli di dimensioni sufficientemente grandi e privi di stress, i picchi di diffrazione subiscono un allargamento intrinseco dovuto al principio di indeterminazione di Heisenberg, al moto termico degli atomi attorno alle loro posizioni di equilibrio, e altri fattori strumentali come la non perfetta monocromaticità della radiazione X, imperfezioni nella geometria focalizzante dello strumento, e così via. Per i cristalli di dimensioni ridotte si verifica un'ulteriore allargamento dei riflessi di diffrazione; più piccoli sono i cristalliti maggiore risulterà l'allargamento. La relazione tra la dimensione media dei cristallini privi di difetti e la larghezza a metà altezza ( $\square$ ) è espressa dall'equazione di Scherrer:

$$\langle D \rangle = \frac{K\lambda}{\beta_{\text{campione}} \cos \theta}$$

dove:

$\langle D \rangle$  = dimensione media dei cristalliti;

$\lambda$  = lunghezza d'onda della radiazione X utilizzata ( $K_{\alpha}$  Cu = 1.5457 Å,  $K_{\alpha}$  Mo = 0.7107 Å).

$\beta$  = larghezza a metà altezza del picco, dovuta al solo contributo del campione, espressa in radianti.

$K$  = è una costante il cui valore è vicino all'unità (in questo lavoro verrà assunta uguale a 0.9) ed è correlato sia alla forma dei cristalli che al modo in cui  $\beta$  è definito.

$\theta$  = angolo corrispondente al riflesso preso in considerazione per il calcolo, espresso in radianti.

La larghezza a metà altezza  $\beta$  reale (dovuta al solo contributo del campione) è stata calcolata attraverso la formula di Warren:

$$\beta_{\text{campione}} = \sqrt{\beta_{\text{sper}}^2 - \beta_{\text{std}}^2}$$

La larghezza a mezza altezza del solo campione viene calcolata come differenza tra la larghezza a metà altezza sperimentale al quadrato e la larghezza a mezza altezza del campione standard (Silicio) al quadrato che rappresenta l'allargamento strumentale.

A sua volta la larghezza a metà altezza sperimentale e del campione standard sono stati calcolati mediante fit del riflesso cristallino utilizzando il software OriginPro 7 con una funzione pseudovoigt.

## **C1.2 Dettagli sperimentali**

La maggior parte dei dati di diffrazione sono stati raccolti attraverso un diffrattometro  $\theta - \theta$  (Seifert X3000), che utilizza la geometria focalizzante di Bragg – Brentano. La radiazione utilizzata è la  $K_{\alpha}$  del Cu, il monocromatore è costituito da un cristallo di grafite posto prima del rivelatore ed è di tipo a scintillazione. I diffrattogrammi di raggi X delle polveri nanocristalline sono costituiti da una serie di riflessi larghi, le cui posizioni e intensità sono specifiche di ogni fase presente. I dati ottenuti confrontati con la banca dati Powder Diffraction File (PDF) consentono quindi di individuare le fasi presenti.

Alcune misure sono state effettuate utilizzando un diffrattometro Siemens  $2\theta - \theta$  (Siemens D500) che utilizza la geometria focalizzante di Bragg – Brentano e la radiazione  $K_{\alpha}$  del Molibdeno.

## C2- Microscopia Elettronica a Scansione (SEM)

### C2.1 Principi

Il microscopio elettronico a scansione (SEM), è uno strumento di analisi di superficie che ormai da 50 anni riveste un ruolo fondamentale nello studio di svariate discipline fra le quali si possono citare le scienze dei materiali, della Terra, e biologiche. Questa tecnica è ormai giunta ad un livello di sviluppo tale che lo strumento viene impiegato in maniera routinaria anche a livello industriale.

Comunemente la sorgente del fascio elettronico è costituita da un filamento di tungsteno che emette elettroni per effetto termoionico, sebbene siano entrate in uso altre tipologie di emettitori (cannone con filamento di esaboruro di lantanio LaB<sub>6</sub> e cannone ad emissione di campo con filamento di tungsteno). Il fascio così prodotto, accelerato da una differenza di potenziale che va da 1 a 50 kV, viene focalizzato sul campione dalle lenti elettromagnetiche. Il sistema di deflessione consente poi di fare la scansione del fascio lungo la superficie del campione, la cui immagine viene digitalizzata sullo schermo del computer. I segnali generati in seguito all'interazione fra materia e fascio elettronico, sono di varia natura, per questo motivo lo strumento è in genere dotato di diversi tipi di rivelatore. Il SEM nella sua configurazione classica consente l'analisi morfologia solo di materiali conduttori o resi tali attraverso la deposizione sulla superficie del campione di uno strato sottile d'oro o grafite (metallizzazione). Questo è reso necessario dal fatto che nei materiali isolanti si osserva il caricamento del campione che disturba enormemente la qualità dell'immagine. Spesso, se è presente un opportuno rivelatore per raggi X lo strumento consente di effettuare l'analisi chimica sia qualitativa che quantitativa (analisi EDX).

L'analisi quantitativa può essere eseguita sia con che senza standards, in quest'ultimo caso si tratta più propriamente di analisi semiquantitativa.

Il principio su cui si basa l'analisi quantitativa che semiquantitativa, è che l'intensità dei picchi degli elementi presenti in un campione è proporzionale alla concentrazione degli elementi stessi. Da questo ne scaturisce che la percentuale in peso di ogni elemento nel campione sarà data da:

$$\%wt = \frac{I_x}{I_{std}} [ZAF] = \frac{C_x}{C_{std}} = K \text{ ratio}[ZAF]$$

dove  $I_x$  indica l'intensità del picco nella specie  $x$  (nel campione incognito) e  $I_{std}$  nello standard di composizione nota,  $C_x$  indica la concentrazione dell'elemento  $x$  nel campione e  $C_{std}$  nello standard. Il rapporto fra le intensità ( $K$  ratio) in genere viene corretto a causa dell'effetto matrice che modifica le intensità dei picchi. Uno dei metodi di correzione usato più diffusamente è il metodo ZAF, in cui  $Z$  indica un fattore di correzione che tiene conto del numero atomico,  $A$  tiene conto di una certa percentuale di raggi X prodotti che vengono assorbiti ed  $F$  tiene conto della fluorescenza.

### C2.2 Dettagli sperimentali

Le immagini SEM e l'analisi EDX sono state eseguite utilizzando un microscopio elettronico a scansione ambientale FEI Quanta 200. Questo strumento è dotato dei detector che gli consentono di lavorare in condizioni di alto vuoto ( $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  Torr), basso vuoto (<1 Torr), e ambientali (1-20 Torr).

## C3- Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM)

### C3.1 Principi

#### **Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM)**

Le tecniche di microscopia elettronica si basano sulle interazioni di un fascio di fotoelettroni, accelerato da una forte differenza di potenziale, con il campione in esame. In particolare, nella tecnica in trasmissione, si rileva il fascio trasmesso dal campione dopo l'interazione con i fotoelettroni; il campione deve, perciò, essere abbastanza trasparente da permettere la trasmissione di un fascio sufficientemente intenso. Le diverse specie costituenti il campione assorbono la radiazione in modo diverso generando un contrasto che definisce l'immagine osservata. Per questo motivo la microscopia elettronica in trasmissione si adatta perfettamente allo studio di materiali convenzionali e a quelli nanostrutturati. Essa infatti permette di visualizzare sia la fase attiva, sia la fase continua ed individuare in essa la distribuzione della fase dispersa. L'osservazione delle particelle e la possibilità di rilevarne le dimensioni medie rappresentano un aiuto insostituibile nella caratterizzazione dei materiali composti.

La microscopia elettronica in trasmissione (TEM) è basata sull'osservazione del fascio trasmesso su uno schermo fluorescente o su un sistema di registrazione fotografica. L'intensità del fascio trasmesso dipende principalmente dalla composizione chimica e dallo spessore del campione che deve quindi essere inferiore ad un valore limite, intorno ai 200 nm.

Inoltre, poiché la lunghezza d'onda del fascio elettronico è comparabile con le dimensioni atomiche il TEM può funzionare anche da diffrattometro, permettendo di calcolare le distanze interplanari, e quindi di riconoscere le fasi presenti.

Le distanze  $d$  tra i piani reticolari viene calcolata con l'equazione:

$$d = \frac{\lambda L}{R}$$

dove il prodotto  $\lambda L$  rappresenta la costante di camera dello strumento ( $\lambda$  = Lunghezza d'onda = 0.00251 nm;  $L$  = Camera Length = 82.0 o 137 cm);  $R$  è il raggio ricavato dal pattern delle spot di diffrazione.

La modalità *Bright – Field* e *Dark – Field* permettono di avere immagini del campione dalle quali è possibile dedurre dimensioni, forma e dispersione delle nanoparticelle, con l'ulteriore possibilità di distinguere cristallini con diversa orientazione cristallografica solo se si lavora in modalità *Dark Field*.

### C3.2 Dettagli sperimentali

Le immagini TEM sono state ottenute con un microscopio a trasmissione elettronica JEOL-200 CX con un voltaggio di esercizio di 200 kV operante ad una tensione di accelerazione di 200 KV che corrisponde ad una lunghezza d'onda  $\lambda = 2.51 \cdot 10^{-2}$  Å, e una lunghezza della camera di 82 cm o di 137 cm.

Il campione viene preparato disperdendo la polvere in ottano, attraverso un trattamento ad ultrasuoni; la sospensione risultante viene depositata su una piccola griglia di rame ricoperta di un film di carbonio amorfo. Per ottenere informazioni sulla distribuzione delle particelle è necessario analizzare le immagini acquisite con il TEM in campo scuro, e valutare la dimensione media delle particelle discriminandole in funzione della loro dimensione.

## C4- Adsorbimento fisico di azoto a -196 °C

### C4.1 Principi

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

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

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 la curva di desorbimento è sfruttata per la determinazione della 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.

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 oltre il primo si assume che la velocità di adsorbimento sia proporzionale alla frazione dello strato sottostante ancora libera e 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 è 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 del gas corrispondente al monostato,  $P_0$  la pressione di saturazione del gas alla temperatura considerata e  $C$  una costante, collegata ai calori di adsorbimento del primo strato ( $q_1$ ) e di liquefazione del gas ( $q_L$ ) dalla relazione:

$$C = e^{\frac{(q_1 - q_L)}{RT}} \quad (4)$$

Tanto più grande è il valore di C, tanto meglio l'isoterma si avvicina alla forma di tipo II o IV, 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 monostato. 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. L'area che occupa una molecola d'azoto è assunta pari a  $16.2 \text{ \AA}^2$  ( $0.162 \text{ nm}^2$ ).

Per determinare le dimensioni dei mesopori dall'isoterma di desorbimento, si utilizza un metodo basato sul principio secondo il quale la pressione a cui un liquido evapora in un capillare è funzione del raggio di curvatura del menisco di liquido condensato nel poro, secondo l'equazione di Kelvin

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{2\gamma V}{rRT} \quad (5)$$

dove P e  $P_0$  sono le tensioni di vapore del liquido rispettivamente su una superficie curva e su una superficie piana, V è il volume molare del liquido, r il raggio di curvatura del menisco, R la costante dei gas, T è la temperatura assoluta e  $\gamma$  la tensione superficiale.

Applicando l'equazione (5) a tutti i punti dell'isoterma a pressioni relative più alte di quelle corrispondenti al volume occupato da un monostato si ottengono informazioni relative al volume di gas adsorbito nei pori di diverso raggio.

Per la determinazione delle dimensioni dei mesopori il metodo B.J.H. (Barrett, Joyner e Halenda) è il più utilizzato. È necessario assumere che:

- 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.

## **C4.2 Dettagli sperimentali**

Le misure di adsorbimento fisico di azoto a  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  sono state effettuate con lo strumento Sorptomatic 1990 (Fisons Instruments). Le isoterme di adsorbimento e desorbimento sono state ottenute in modo automatizzato. La procedura prevede l'attivazione del campione (tipicamente 250 mg) direttamente nella cella di misura per trattamento termico ( $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , velocità di riscaldamento di  $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) sotto vuoto per 12 h. Dopo l'attivazione, la buretta contenente il campione (sempre sotto vuoto) 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 dell'azoto.

## **C5- Analisi CHNS**

### **C5.1 Principi**

L'analisi elementare consiste nella determinazione del contenuto di C, H, N e S. Il metodo è basato su una combustione istantanea del campione che converte tutte le sostanze organiche ed inorganiche in gas di combustione facilmente rivelabili. Il campione viene pesato in un contenitore di stagno dello spessore di ~ 0,01 mm, quindi sigillato ed inserito nel campionatore; un flusso continuo di elio consente di eliminare presenze indesiderate prima della sua immissione nella camera di combustione la cui temperatura è di circa 1000 °C.

Contemporaneamente una corrente di ossigeno puro arricchisce il flusso di elio provocando una violenta reazione del contenitore e del campione detta flash combustion. La presenza di un catalizzatore costituito da anidride tungstica supportata da allumina assicura un livello di ossidazione non inferiore all'85÷90 %. La miscela composta dai gas di combustione passa attraverso una camera di riduzione contenente Cu ridotto alla temperatura di 600 °C. In questa fase l'O<sub>2</sub> che non ha reagito viene trattenuto dal Cu sotto forma di CuO e Cu<sub>2</sub>O e i vari ossidi di azoto vengono ridotti a N<sub>2</sub>. La miscela di gas composta da N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> viene inviata a una colonna cromatografia dove, alla temperatura di ~ 60-70 °C, avviene la separazione e un detector a conducibilità termica ne consente la rilevazione.

La colonna cromatografica è mantenuta a temperatura costante da un termoregolatore. La durata di una analisi dipende dalla velocità flusso del gas di trasporto (He) che deve essere abbastanza alta da ridurre i tempi di analisi ma non eccessivamente in quanto si pregiudicherebbe la separazione dei picchi in uscita. Al rivelatore i gas presenti nella miscela arrivano in sequenza secondo il seguente ordine: N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>.

Generalmente l'analisi viene effettuata in doppio al fine di assicurarne la riproducibilità. I risultati vengono mediati e l'errore sperimentale ammesso è dello 0.5 % su ogni elemento.

Le principali cause di errore possono derivare da una scarsa omogeneità del campione, dalla eventuale igroscopicità, da una cattiva combustione e da reazioni parassite.

Nel caso in cui la combustione non sia istantanea si forma una coda non rivelabile perché al di fuori dei tempi di ritenzione, mentre nel caso delle reazioni parassite queste si verificano per la presenza di metalli pesanti; nel caso di presenza di fluoro si ha, durante la combustione, la formazione di SiF<sub>4</sub> il cui tempo di ritenzione è uguale a quello dell'N<sub>2</sub>. La pesata del campione deve essere effettuata con la massima precisione per non interferire sul calcolo delle percentuali.

### **C5.2 Dettagli sperimentali**

L'analisi elementare è stata effettuata impiegando un analizzatore EA 1108 CHNS-O della FISON INSTRUMENTS, per combustione totale a 1070 °C in atmosfera di ossigeno ed elio.

## **C6- Desorbimento, Riduzione e Ossidazione a Temperatura Programmata (TPD/R/O)**

### **C6.1 Principi**

I metodi “a temperatura programmata” consistono nel monitorare i fenomeni associati all'adsorbimento chimico in funzione della temperatura. Il campione viene sottoposto ad un trattamento in cui la temperatura viene aumentata con una velocità prestabilita in un opportuno flusso gassoso (inerte, riducente, ossidante). In uscita dalla cella di misura, il gas viene analizzato mediante un rivelatore a conducibilità termica (TCD), sensibile a variazioni di composizione del gas (consumo o produzione di diverse specie). Per riconoscere e distinguere le diverse specie responsabili del segnale TCD è conveniente analizzare il gas anche con uno spettrometro di massa (MS).

Il Desorbimento a Temperatura Programmata (TPD) consiste nello scaldare il campione (sul quale è stata fatta adsorbire una determinata specie sonda) in flusso di inerte. Questa tecnica viene utilizzata per studiare l'interazione tra una specie adsorbita e il solido. La temperatura corrispondente al massimo del segnale è rappresentativa della forza del legame tra adsorbato e superficie. L'esistenza di diversi massimi può essere interpretata come dovuta alla eterogeneità della superficie (cioè alla presenza di siti di adsorbimento di diversa forza), a interazioni tra molecole sonda (eterogeneità indotta) o alla diffusione delle molecole nel solido. Nel caso di “desorbimento con reazione” i prodotti desorbiti si formano sulla superficie attraverso una reazione chimica quando la temperatura aumenta.

La Riduzione a Temperatura Programmata (TPR) consiste nello scaldare il campione in flusso riducente ( $H_2$  puro o in miscela con inerte). Il consumo di idrogeno viene seguito in funzione della temperatura. Questa tecnica viene utilizzata per determinare la riducibilità di un campione e il grado di ossidazione della fase attiva.

L'Ossidazione a Temperatura Programmata (TPO) è utile per caratterizzare la natura dei depositi carboniosi (coke) nel caso di catalizzatori disattivati. Nel caso di una reazione a temperatura programmata (riduzione, desorbimento con reazione o ossidazione).

### **C6.2 Dettagli sperimentali**

Le misure sono state effettuate con uno strumento TPD/R/O-1100 della Thermo-Finishing, equipaggiato di rivelatore TCD per l'analisi dei gas in uscita. È stato utilizzato un flusso di 20 ml/min di  $N_2$ ,  $H_2$  o aria, rispettivamente per le misure TPD, TPR o TPO, aumentando la temperatura da 35 a 800 °C con una velocità di riscaldamento di 10 °C/min.

L'accoppiamento dello strumento TPD/R/O con uno spettrometro di massa (ProLab, Thermo Electron Corporation) ha permesso di seguire, contemporaneamente al segnale TCD, la massa di alcuni ioni selezionati.

## **C7- Estrazione ed analisi di residui organici**

### **C7.1 Principi**

Questa procedura ha lo scopo di caratterizzare la natura chimica dei depositi carboniosi trattenuti dal catalizzatore solido nel corso della reazione. Il catalizzatore usato viene sottoposto ad una procedura di estrazione con diclorometano. In questo modo, tutte e sole le specie carboniose solubili in tale solvente (indicate nel loro insieme come “coke solubile”) vengono estratte e possono essere analizzate al GG-MS. Le specie più pesanti e insolubili (“coke insolubile”) non vengono estratte, ma possono essere quantificate sottoponendo il solido essiccato ad una analisi CHNS.

### **C7.2 Dettagli sperimentali**

La soluzione ottenuta mediante estrazione in Soxhlet in flusso di diclorometano per 24 ore è stata concentrata e analizzata mediante GC-MS, utilizzando gascromatografo HP 5890 series (colonna capillare HP 5-MS; gas di trasporto He) accoppiato con uno spettrometro di massa quadrupolare HP59721A.