



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero delle Attività Economiche

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Produzione e caratterizzazione di catalizzatori bimetallici a supporto del
processo di gassificazione con acqua in condizioni supercritiche

Massimo Migliori & Girolamo Giordano



Report RdS/2012/291

PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI CATALIZZATORI BIMETALLICI A SUPPORTO DEL PROCESSO DI GASSIFICAZIONE CON ACQUA IN CONDIZIONI SUPERCRITICHE

Massimo Migliori & Girolamo Giordano (Università della Calabria)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse a scarti

Responsabile Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Indice

Sommario	4
<i>Introduzione</i>	5
<i>Caratterizzazione dei catalizzatori per applicazioni industriali</i>	7
<i>Tecniche di preparazione dei catalizzatori solidi industriali</i>	8
<i>Catalizzatori supportati</i>	12
<i>Produzione di Catalizzatori Co-Mo e Ni-Mo su γ-Al₂O₃</i>	13
<i>Caratterizzazione di Catalizzatori Co-Mo e Ni-Mo su γ-Al₂O₃</i>	16
Conclusioni	18
Riferimenti bibliografici	19
Curriculum Responsabile scientifico dell'attività	20

Sommario

La presente relazione riporta i risultati delle attività di ricerca volte all'individuazione di catalizzatori in grado di incidere positivamente sul processo di gassificazione di biomasse in presenza di acqua in condizioni supercritiche (SCWG). L'obiettivo dello studio è quello di descrivere le caratteristiche e le tecniche di preparazione di catalizzatori a base di Cobalto (o Nichel) e Molibdeno attraverso le seguenti fasi:

- Tipologie e proprietà di catalizzatori industriali;
- Caratterizzazione dei catalizzatori per applicazioni industriali;
- Tecniche di preparazione dei catalizzatori solidi industriali
- Catalizzatori supportati
- Produzione di Catalizzatori Co-Mo e Ni-Mo su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Introduzione

La catalisi occupa un posto di rilievo nell'industria chimica in cui delle reazioni (chimiche) sono utilizzate per trasformare materie prime di costo contenuto in prodotti ad alto valore aggiunto. In questo scenario oltre 85% dei processi prevedono l'uso di un catalizzatore e nel 80% dei casi si tratta di un catalizzatore eterogeneo. L'utilizzo di catalizzatori consente di ridurre la produzione di sottoprodotti, rispetto al caso delle reazioni non catalizzate, ottenendo un minore impatto ambientale delle produzioni, oltre a significativi vantaggi economici anche considerando il costo che i catalizzatori stessi hanno.

La catalisi è solitamente classificata secondo la tipologia di catalizzatore in: omogenea, eterogenea e biocatalisi. In catalisi omogenea reagenti, prodotti e catalizzatore si trovano nella stessa fase e la si provvede alla dispersione a livello molecolare del catalizzatore in fase, generalmente liquida. La struttura dei centri attivi è, di norma, ben nota e la reazione catalitica mostra ottima selettività. Inoltre la possibilità di ricorrere a modelli molecolari di supporto porta notevoli vantaggi in fase di progettazione di processo e prodotto. Il principale problema si incontra nella separazione dei catalizzatori dalla miscela di reazione, operazione necessaria sia per purificare i prodotti sia per recuperare i complessi catalitici e provvedere al loro riutilizzo. La tendenza è, quindi, quella di rendere eterogeni i catalizzatori operanti in fase omogenea pur sapendo che tale operazione, quando possibile, comporta una diminuzione della attività catalitica oltre che una perdita di componenti attivi.

In ogni caso, proprio in riferimento alla separazione ed al recupero, i catalizzatori solidi presentano indiscutibili vantaggi. Tipicamente essi sono più affidabili ed operano in fase diversa rispetto a reagenti e prodotti. La reazione avviene all'interfaccia tra le fasi e la miscela risultante può essere separata molto facilmente. Inoltre, tranne che nei casi in cui si opera in sospensione liquida, i catalizzatori solidi possono essere recuperati senza uno specifico stadio di separazione. Tuttavia i catalizzatori eterogeni hanno alcune criticità che devono essere considerate quando ne si considera l'applicazione in sistemi industriali:

- La difficoltà di controllare la temperatura in caso di reazioni fortemente esotermiche
- Le limitazioni indotte dal trasporto di materia di reagenti e prodotti sia tra le fasi sia all'interno dei pori.
- La necessità di materiali aventi elevata resistenza meccanica ed all'erosione.

Per soddisfare le diverse necessità, tecniche ed economiche, connesse con l'utilizzo di un catalizzatore eterogeneo, diverse tipologie strutturali possono essere considerate anche in relazione alla specifica reazione da condurre:

- Catalizzatori "carrier free" ovvero solidi composti interamente dalla specie catalitica;
- Catalizzatori supportati in cui il materiale cataliticamente attivo, solitamente caratterizzato da una ridotta area specifica, è ancorato e disperso su un supporto che può essere, a sua volta, una specie catalitica. In genere il supporto, per presentare un'area specifica elevata, è di tipo poroso e la presenza dei pori consente un utilizzo ottimale delle specie catalitiche supportate. Questo suggerisce anche l'uso di metalli nobili come specie attive, i cui costi sono compensanti dall'utilizzo pressoché totale con conseguente miglioramento delle prestazioni del processo;
- Catalizzatori ricoperti in cui un sottile strato di specie catalitica è depositato su un supporto inerte e scarsamente poroso. Tipicamente lo spessore di materiale attivo è dell'ordine delle centinaia di micron ed il reagente può diffondere in esso con sufficiente rapidità, contenendo i tempi di residenza in prossimità della superficie reattiva. Questa è una caratteristica che si rivela importante in reazioni (come le ossidazioni parziali o le idrogenazioni selettive) in cui è importante evitare che la reazione progredisca oltre (es fino alla produzione di CO_2).

Questi catalizzatori possono essere impiegati in diverse forme, in accordo alle caratteristiche fluidodinamiche dei reattori di utilizzo.

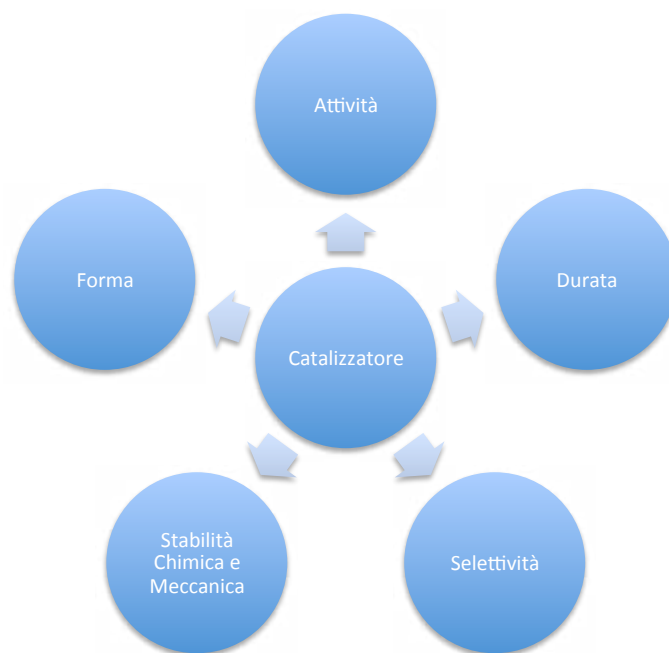


Fig. 1. Caratteristiche di un catalizzatore

A parte le polveri (utilizzate solo in caso di sospensioni in liquidi), i reattori a letto fisso prevedono l'adozione di sfere, pellets, anelli o celle ad alveare (queste ultime particolarmente indicate nei casi in cui è richiesta una ridotta caduta di pressione).

In ogni caso l'identificazione, progettazione e realizzazione di un catalizzatore coinvolge una serie di aspetti (Fig. 1) che devono essere considerati in simultanea per pervenire al miglior risultato su scala industriale. Ovviamente attività (capacità di favorire significativamente le reazioni chimiche) e selettività (capacità di promuovere in maniera privilegiata la reazione di interesse) rappresentano le principali caratteristiche del catalizzatore, anche se una forma adeguata, la stabilità e la durata non sono parametri da trascurare nell'applicazione di campo. A titolo di esempio, si pensi ad una scelta inappropriata della forma del catalizzatore o ad una stabilità meccanica inferiore alla necessità: entrambi i casi porterebbero ad un flusso non uniforme nel letto impaccato con conseguenti aggravii di costi del processo.

Lo sviluppo di un catalizzatore solido, operando in un sistema in flusso multifase, richiede, oltre alla conoscenza delle prestazioni della specie catalitica, informazioni ulteriori che influenzano significativamente le prestazioni complessive del sistema. Tra queste occorre menzionare:

- Le caratteristiche di purezza delle materie prime con cui il catalizzatore è prodotto;
- Le caratteristiche fisiche della struttura del catalizzatore: porosità ed eventuali fasi del solido;
- Composizione chimica della miscela reagente
- Il trasporto di materia e di energia sia nel catalizzatore sia nel sistema reagente.

Caratterizzazione dei catalizzatori per applicazioni industriali

I parametri chimico fisici e meccanici dei catalizzatori sono generalmente valutati, insieme alle caratteristiche della superficie catalitica attraverso una serie di tecniche riassunte in fig. 2.

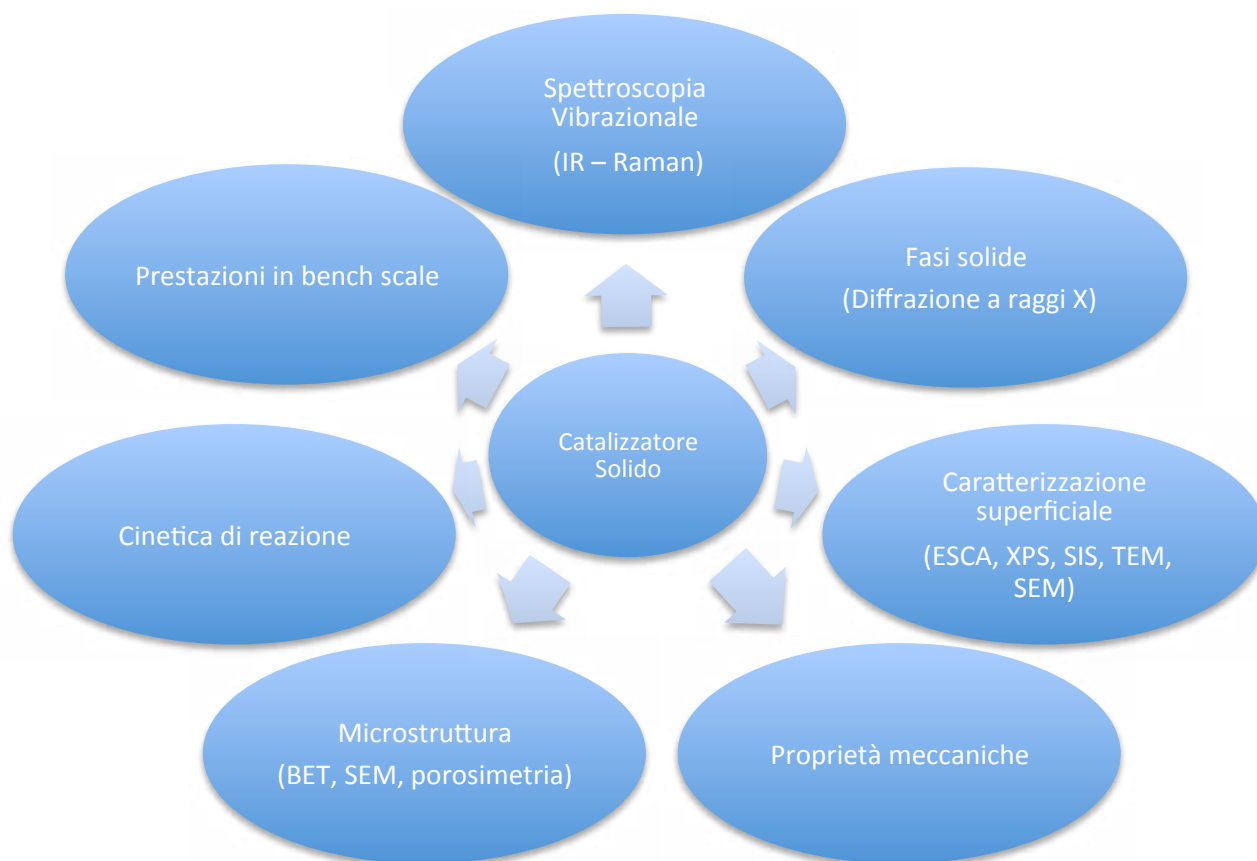


Fig. 2. Proprietà dei catalizzatori solidi e tecniche di misura

Le prestazioni in impianto da laboratorio (volume di catalizzatore di ml) o in impianti pilota e semipilota (litri di catalizzatore) resta, ad oggi, la metodica più affidabile per la valutazione complessiva delle prestazioni di un catalizzatore. Spesso questi test sono compendati da caratterizzazione cinetiche per determinare le condizioni ottimali in cui condurre la reazione. Anche in questo caso, essendo rilevanti i fenomeni di trasporto coinvolti è necessario condurre i test su differente scala cercando di comprendere sia la cinetica intrinseca che quella apparente, valutando i parametri che contribuiscono a rendere differenti i due comportamenti. Ovviamente quest'ultimo aspetto pone significative difficoltà quando si deve procedere allo scale-up fino alla taglia industriale per la quale le resistenze al trasporto potrebbero essere diverse ed è necessario ricorrere a dati fondamentali accoppiati ad un difficoltoso studio modellistico.

In merito alle proprietà chimico-fisiche del catalizzatore, molte di esse che sono direttamente quantificabili (attività, selettività e durata) dovrebbero essere massimizzate in fase di progettazione. Tuttavia si tratta di proprietà non indipendenti tra di loro, per le quali è necessario operare una ottimizzazione piuttosto che una massimizzazione singola che potrebbe non coincidere con la condizione migliore operativamente o vantaggiosa per l'economia del processo.

Attualmente, non esistono test rapidi che consentono di valutare in maniera affidabile le prestazioni a lungo termine dei catalizzatori ed è necessario ricorrere a test di correlazione statistica che comprendano i seguenti parametri:

- La struttura fisica: le caratteristiche dei pori valutate attraverso le isoterme di adsorbimento, la porosimetria;

- La stabilità meccanica e chimica: definita attraverso le valutazioni della resistenza all'abrasione, alle caratteristiche in macinazione ed alla resistenza chimica (inerzia) verso il mezzo reagente.
- La composizione chimica: determinata di solito attraverso spettroscopia IPC o fluorescenza a raggi X.

Inoltre la caratterizzazione della superficie del catalizzatore oltre che della struttura di bulk richiede tecniche di spettroscopia elettronica (ESCA o XPS), microscopia a trasmissione e microscopia a scansione. La scansione dello stato solido, invece è in genere condotta attraverso l'uso di Infrarossi e spettroscopia NMR. Occorre sottolineare che l'insieme di queste tecniche ha visto un notevole sviluppo nel corso degli ultimi decenni e le nuove tecnologie in fase di immissione sul mercato lasciano sperare in ulteriori raffinamenti delle tecniche sperimentali.

Tecniche di preparazione dei catalizzatori solidi industriali

Esistono differenti tecniche di preparazione dei catalizzatori solidi le quali fanno uso delle operazioni unitarie riportate nella tab.1.

Precipitazione	Gelazione	Trattamento Idrotermico	Separazione fisica
Lavaggio	Essiccamento	Calcinazione	Impregnazione
Macinazione	Mescolamento	Formatura	Attivazione

Tab. 1 Operazioni unitarie per la preparazione di catalizzatori

La maggioranza dei catalizzatori coinvolge una combinazione di alcune di tali operazioni, tuttavia, dal momento che la sequenza e la tipologia di operazioni coinvolte può differire notevolmente si preferisce utilizzare una classificazione basata sul tipo di catalizzatore prodotto al quale corrispondono, procedure di preparazione simili, ovvero:

- Catalizzatori "carrier free" o supporti catalitici, accomunati dal fatto che si tratta di materiali composti da una sola specie chimica, reagente o meno. Tra questi si ricordano sistemi silice allumina per il cracking, ossidi di Zn-Cr per la sintesi del metanolo o ferro- molibdato per la sua ossidazione parziale. I supporti sono preparati con procedure simili e sono in genere di silice o allumina
- Catalizzatori impregnati, tra i quali ricadono quelli di interesse della presente relazione. Preparati per impregnazione di supporti con una fase attiva, in questa categoria ricadono i catalizzatori di idrogenazione.
- Miscele agglomerate di catalizzatori. Ovvero miscele di specie attive e supporto (anche in forma di precursore) successivamente agglomerati. In relazione alle tecniche di preparazione tali sistemi

possono essere assimilati ai primi descritti ma la fase di mescolamento spesso prevede uno step di impregnazione vero e proprio. Questo suggerisce di trattare questa tipologia di catalizzatori a parte.

Preparazione del supporto

Precipitazione. In questa operazione si procede alla precipitazione di un solido da una soluzione, di fatto determinando in maniera significativa le proprietà meccaniche che il solido finale esibirà anche nei passaggi successivi. La precipitazione avviene in tre passaggi: la sovrasaturazione, la nucleazione e la crescita dei cristalli.

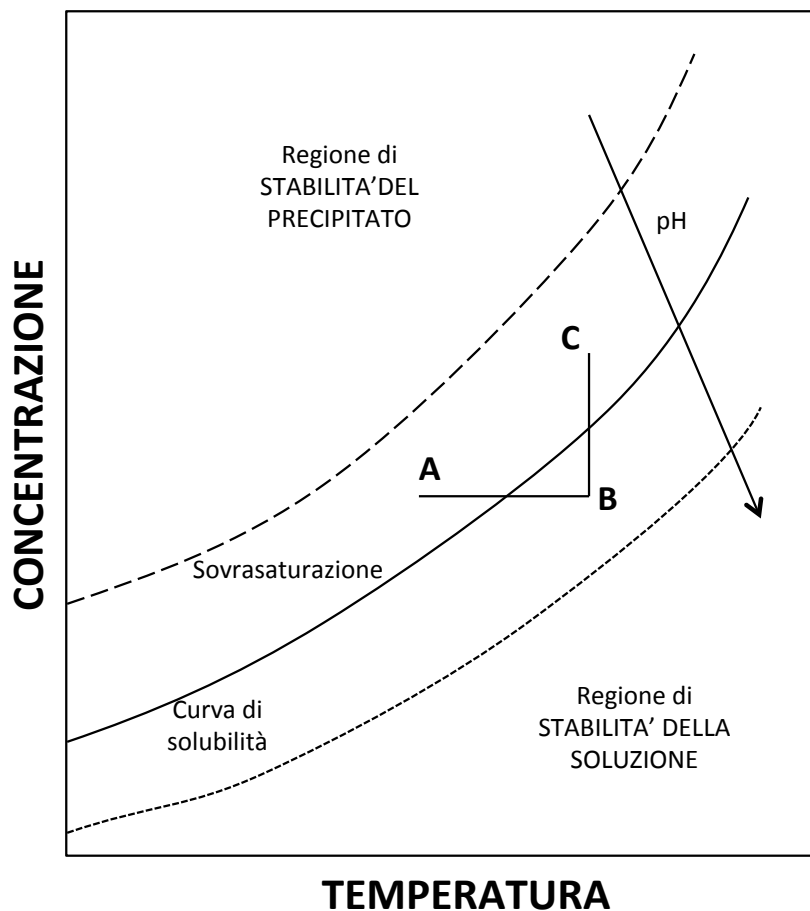


Fig. 3. Curva di equilibrio in funzione della temperatura

La fig. 3 mostra la curva di solubilità di un componente in una soluzione che dipende dalla temperatura e dal pH e divide lo spazio in due regioni caratterizzate dalla stabilità del solido o del precipitato in soluzione. A queste zone, termodinamicamente definite, si associa un'altra zona determinata dalla linea tratteggiata superiore detta di sovrasaturazione all'interno della quale è ancora possibile l'esistenza della fase liquida ma ogni perturbazione determina la comparsa del precipitato. Tale regione, partendo da una condizione di soluzione stabile B può essere raggiunta attraverso variazione di concentrazione (evaporazione del solvente) da B ad A o tramite aumento della temperatura a composizione costante da B a C. Altrimenti è possibile tramite incremento del pH spostare in basso la curva di saturazione fino a far ricadere anche il punto B all'interno della zona di sovrasaturazione. Quest'ultima pratica è molto utilizzata quando si intendono preparare idrossidi e solfuri (come quello di molibdeno utilizzato nei catalizzatori di nostro interesse). Lo sviluppo del solido all'interno della zona di sovrasaturazione avviene in due fasi: la nucleazione e la crescita. Il primo passaggio può avvenire spontaneamente (nucleazione omogenea) o essere indotto da semi di cristallizzazione (nucleazione eterogenea), quali possono essere eventuali

impurezza dei reagenti o le superfici scabre dei contenitori. Ancora l'innesco del processo può essere favorito dall'aggiunta di semi di cristallizzazione, mentre la velocità di crescita dei cristalli dipende dalla concentrazione, dalla temperatura e dal pH della soluzione. In particolare la dimensione dei cristalli è legata in maniera inversa al livello di sovrasaturazione. Inoltre in dipendenza dalle condizioni di precipitazione è possibile ottenere solidi amorfi se, in condizioni di elevata sovrasaturazione, la velocità di crescita supera quella di orientazione. Tuttavia la successiva diminuzione della velocità di crescita, dovuta alla riduzione della concentrazione nel liquido può promuovere una successiva transizione dal solido amorfo a solidi cristallino

Trattamenti Idrotermali.

Sono trattamenti cui il precipitato è soggetto attraverso un aumento della temperatura (100-300°C) e rimanendo a contatto con la sua acqua madre (usualmente acqua). Si innescano variazioni strutturali e di texture che possono essere riassunte in:

- Aumento della dimensione dei cristalli
- Aumento della dimensione delle particelle amorfe
- Transizione di fase da amorfo a cristallino
- Transizione tra fasi cristalline
- Decremento della porosità nei gel.

Tutte queste trasformazioni sono termodinamicamente favorite dalla variazione di energia libera di Gibbs e sono largamente utilizzate per la preparazione di sistemi zeolitici o setacci molecolari.

Separazione fisica.

Sono le classiche operazioni di sedimentazione, filtrazione e centrifugazione, volte a separare il solido dall'acqua madre. A questo segue di norma un lavaggio che elimina le impurezze dal precipitato. L'operazione di separazione è semplice in presenza di precipitato solido, mentre diventa più complessa quando si ha a che fare con idrogel o flocculati. Il metodo più efficace, sebbene poco conveniente da un punto di vista di tempi di trattamento è la decantazione per sedimentazione. In questa operazione unitaria si combina anche il lavaggio del sedimento in quanto, per agevolare la deposizione, si aggiunge acqua che promuove anche la purificazione del solido. La separazione è semplice in caso di particolati solidi perché l'interfaccia è netta mentre problemi nascono quando si cerca di operare con sistemi flocculati in cui la rimozione del solvente può creare problemi di risolubilizzazione del flocculato.

Essiccamento.

Inteso come l'eliminazione del solvente dai pori di un solido. Si tratta di una procedura di routine per i solidi cristallini mentre può diventare una operazione delicata per i sistemi flocculati o per gli idrogel che contengono fino al 90% di acqua.

Calcinazione.

Si tratta di un ulteriore trattamento termico a valle dell'essiccamento e come quest'ultimo, può essere utilizzata, secondo necessità, a monte o a valle dell'operazione di formatura. La condizione più ricorrente è quella di calcinazione in aria con temperature superiori a quelle di reazione e di rigenerazione del materiale catalitico.

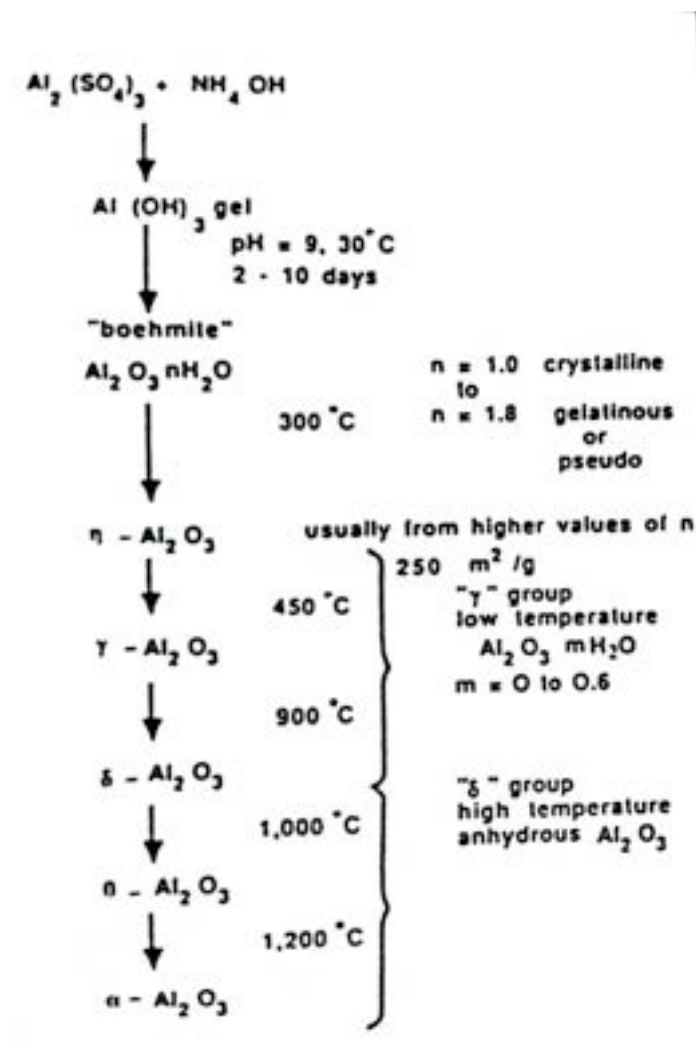


Fig.4. Effetto della calcinazione sulle proprietà dell'allumina

Da non confondere con le operazioni di attivazione del catalizzatore che promuovono reazioni di riduzione o solfonazione e che sono condotte in corrente di gas inerte ed, in genere, nel reattore prima dell'avviamento del processo. Differenti fenomeni avvengono durante la calcinazione: la rimozione dell'acqua legata e dell'anidride carbonica, la modifica della texture del catalizzatore attraverso la transizione da particelle o cristalli di dimensioni ridotte verso agglomerati più grandi, la generazione di fasi attive e stabilizzazione delle proprietà meccaniche. Di seguito si riporta il caso dell'Allumina, supporto utilizzato nei catalizzatori oggetto dello studio. La fig.4 riporta la sequenza di decomposizione che ha luogo riscaldando l'idrossido di Alluminio. Dalla calcinazione della boehmite (sopra i 300 °C) avvengono diverse trasformazioni di fase determinate dalla perdita di gruppi idrossilici e di acqua. Il risultato è la formazione di una serie di ossidi (fasi η , γ e δ) altrimenti noti come pseudo gamma allumina e, quindi, ottimi leganti e supporti catalitici. Superati i 1000°C si forma la forma monoclinica θ - Al_2O_3 che si trasforma nella forma esagonale α - Al_2O_3 a 1200°C. Queste sono forme anidre a bassa area superficiale e quindi poco indicate come supporti. Al contrario sono utilizzate per applicazioni in cui è richiesta una marcata resistenza meccanica. Peraltro la questione dei pori diventa rilevante anche quando si rimane nell'intervallo di temperature di stabilità della forma γ - Al_2O_3 .

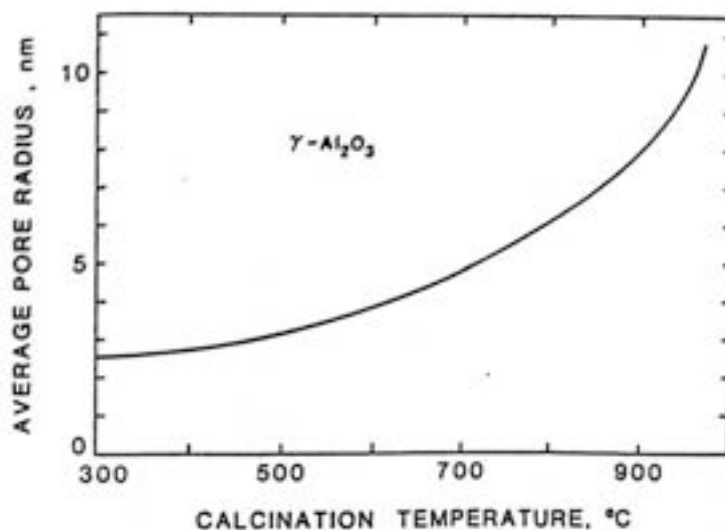


Fig.5 Effetto della calcinazione sulle dimensioni dei pori in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La fig. 5 riporta, in questo senso l'effetto della temperatura sulla dimensione dei pori evidenziando come a condizioni di calcinazione più severe consegue il collasso dei micropori in pori dal diametro medio più grande.

Catalizzatori supportati

I catalizzatori supportati sono utilizzati in maniera diffusa perché combinano una buona dispersione di componente catalitica (migliore attività) con buone caratteristiche di stabilità. La preparazione di catalizzatori supportati coinvolge le operazioni appena descritte fino alla formazione del supporto (inerte o cataliticamente attivo) sul quale si deve disperdere il mezzo catalitico attraverso diverse tecniche (precipitazione, impregnazione o deposizione di vapori). La caratteristica che deve assicurare il supporto è abbastanza semplice: consentire la creazione di catalizzatori di dimensioni grandi ma formati da piccoli cristalli dei quali si previene la coalescenza attraverso l'interposizione del supporto. Questo può essere ottenuto in più modi: mediante la dispersione di cristalli sul supporto (come posizionare del mercurio su una superficie) oppure frapponendo cristalli di supporto tra quelli di catalizzatore per impedirne la coalescenza. La prima soluzione presenta un volume del supporto molto maggiore di quello delle specie attive, pertanto è utilizzata in presenza di metalli nobili attraverso il processo di impregnazione del supporto. Al contrario la seconda soluzione, prevede un uso maggiore di specie reattiva rispetto al supporto e si preparano i catalizzatori attraverso la precipitazione delle specie reattive sulle polveri di supporto e successiva formatura.

La scelta del supporto è orientata dalle seguenti considerazioni:

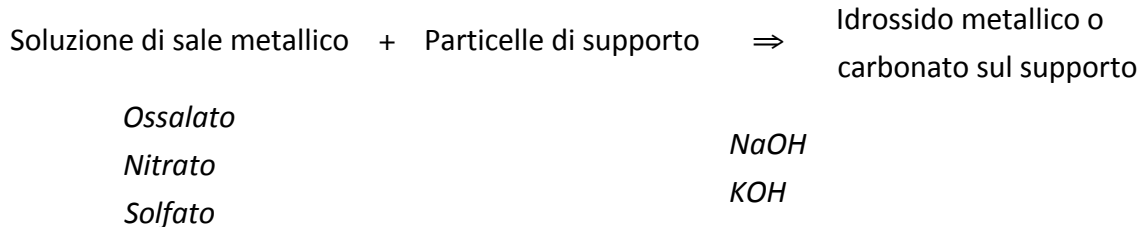
- Inerzia ai processi reattivi;
- Proprietà meccaniche quali la resistenza all'abrasione ed all'attrito, oltre che il modulo elastico apparente;
- Stabilità in condizione di reazione e rigenerazione;
- Area superficiale ottimale, non necessariamente massima;
- Porosità opportuna, con particolare riferimento sia alla dimensione media dei pori sia alla distribuzione delle dimensioni. Questo in considerazione del fatto che aree specifiche elevate implicano pori piccoli con il rischio di occlusione nelle fasi di impregnazione;
- Costo contenuto.

Tra tutti i materiali possibili quelli più diffusamente utilizzati sono la silice, il carbonio attivo e soprattutto l'allumina. Quest'ultima è quella impiegata nei catalizzatori di nostro interesse. Oltre alla scelta del

supporto si è accennato all'importanza del metodo di combinazione tra supporto e specie catalitica e di seguito si riporta una breve descrizione delle due tecniche principali utilizzate.

Precipitazione

Nella precipitazione si sfrutta una reazione del tipo:



La scelta del sale o della specie alcalina dipende da fattori chimico fisici e termodinamici in analogia a quanto discusso per la precipitazione del supporto. Si sviluppano due processi importanti: (1) la precipitazione nel bulk e nei pori e (2) l'interazione della specie attiva con il supporto. I migliori risultati si ottengono quando i gruppi OH del supporto interagiscono con il metallo. È necessario evitare la rapida nucleazione e crescita nel bulk della soluzione poiché questo produrrebbe la precipitazione solo sulla parte esterna del supporto. In genere la precipitazione si utilizza quando la percentuale di specie reattiva, rispetto al supporto, supera il 15-20% in peso. Per frazioni inferiori si ricorre all'impregnazione, come nel caso dei catalizzatori di nostro interesse.

Impregnazione

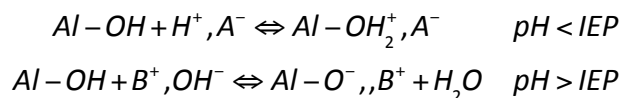
L'impregnazione prevede tre fasi: (1) il contatto tra il supporto e la soluzione impregnante per un tempo prestabilito, l'essiccamento del supporto per la rimozione del liquido imbibito e (3) l'attivazione del catalizzatore, in genere tramite calcinazione. Due sono i metodi di contatto più utilizzati:

- L'eccesso di soluzione. Il supporto è immerso in un eccesso di soluzione per un tempo congruo e successivamente essiccato e calcinato. Questa operazione presenta lo svantaggio di una variazione della composizione della soluzione impregnante con il tempo, con conseguente effetto sulla velocità e sull'efficienza di deposizione delle specie reattive nel corso del processo. Inoltre non si riesce a sfruttare totalmente la specie attiva solubilizzata.
- Ripetute impregnazioni. Si può meglio controllare il processo se si prevedono una serie di stadi di impregnazione con soluzioni a concentrazioni fissate, in leggero difetto rispetto alla quantità teoricamente necessaria per saturare tutti i pori. Si ripete l'operazione più volte fino a garantire una più completa ed uniforme copertura delle superfici con la specie attiva. Altro vantaggio di questo metodo di conduzione è che l'operazione può essere continua.

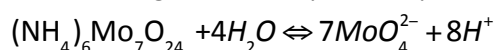
Produzione di Catalizzatori Co-Mo e Ni-Mo su γ -Al₂O₃

Si tratta di catalizzatori bimetallici, in cui gli elementi agiscono da promotori (Co e Ni) e da fase attiva per le reazioni (MoS₂), supportati su γ -Al₂O₃ avente una area superficiale di circa 200-300 m²/g. Sono prodotti per ripetute impregnazioni, introducendo simultaneamente i due componenti di interesse in forma di composti solubili e con una concentrazione in leggero difetto rispetto a quella necessaria per depositare i relativi ossidi: CoO, NiO, e MoO₃. Il supporto impregnato è calcinato in aria (400-500°C) per eliminare l'acqua, oltre a cationi ed anioni presenti nella soluzione (NH₄⁺ e NO₃⁻). L'uso di tale tecnica consente, nelle produzioni di larga scala, di ridurre i costi di essiccamento conseguenti all'elevato quantitativo di acqua presente. Il risultato finale sono catalizzatori classicamente etichettati come CoO(NiO)-MoO₃- γ -Al₂O₃, dove la formulazione non implica necessariamente la presenza di ossidi in fase distinta nel catalizzatore. Considerando, ad esempio, l'impregnazione del molibdeno, occorre partire dal fatto che l'allumina in acqua tende a caricarsi elettricamente come molti ossidi ed è stato suggerito che siano proprio le forze elettrostatiche all'interfaccia soluzione-solido a guidare il meccanismo di impregnazione. Al punto isoelettrico (IEP), coincidente con un pH=8 per l'allumina, il solido presenta neutralità di carica mentre, per

pH inferiori esso è caricato positivamente e viceversa. Gli equilibri che si instaurano in presenza di un acido HA o di una base BOH sono:



La fonte di molibdeno è, in genere eptamolibdato di ammonio $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ perché si preferisce la presenza di ioni ammonio NH_4^+ , rispetto a quelli alcalini, in quanto, nella successiva fase di calcinazione, è più facile la loro decomposizione. Mentre la presenza di ioni Na^+ , non fornirebbe garanzie rispetto all'adsorbimento, con conseguente modifica delle proprietà superficiali dell'allumina. Nella soluzione di molibdato le reazioni di condensazione avvengono in ossequio all'equilibrio:



La caratteristica rilevante è che l'equilibrio è influenzato dal pH e le specie contenenti Mo sono sempre cariche negativamente. Le soluzioni di Molibdati hanno pH che oscilla nell'intervallo 5,1-5,5, in dipendenza delle concentrazioni ed in queste condizioni, come visto, l'allumina presenta carica superficiale positiva. Pertanto, l'attrazione elettrostatica promuove l'adsorbimento dei molibdati come chiaramente evidenziato dalla curva (a) della fig. 6.

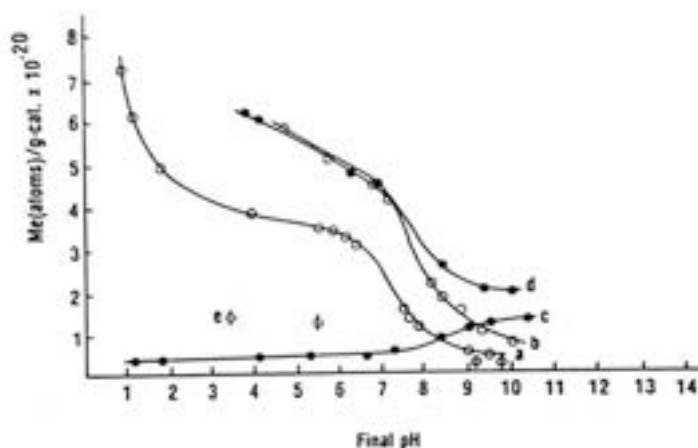


Fig.6 Quantità di ioni adsorbiti su g-Al₂O₃ in funzione del pH finale della soluzione di adsorbato (a) Molibdati, (b) Tungstati, (c) Na⁺, (d) Vanadiati, (e) Cromati.

Ad elevati valori di pH l'adsorbimento è molto contenuto mentre un valore di pseudo-plateau si osserva nell'intervallo di pH 2-6. Ulteriori diminuzioni del pH provocano precipitazioni all'interno dei pori producendo precipitati alterati per cui questa zona non è rappresentativa di un equilibrio di adsorbimento. Inoltre esiste una diretta relazione tra la forza dei legami che si instaurano tra supporto e molibdati in funzione del pH, come testimoniato dalla variazione di IEP e quindi delle forze elettrostatiche che governano il fenomeno. Addirittura per pH superiori ad 11 il (poco) precipitato può essere rimosso con un semplice lavaggio in acqua.

Attraverso la spettroscopia RAMAN è possibile identificare la natura dei molibdati depositati e seguire l'evoluzione a seguito della calcinazione che, essenzialmente decompone gli ioni ammonio e rafforza i legami degli ossidi di Mo con il supporto. Inoltre l'analisi degli spettri conferma la presenza di complessi di ossidi in predominanza rispetto ai monomeri, in genere con un buon grado di dispersione. Al contrario la presenza di MoO₃ nei pori o la formazione di Al₂(MoO₄) è da evitare in quanto entrambi non sono buoni precursori per la dispersione della fase attiva MoS₂. La presenza dei cristalliti di MoO₃ è rivelabile attraverso XRD mentre la formazione di Al₂(MoO₄) è promossa solo da temperature di calcinazione ampiamente superiori a 500°C.

Per quanto riguarda Co^{2+} e Ni^{2+} esiste minore certezza in merito alla deposizione. Alcuni studi di dettaglio hanno mostrato che l'allumina non è totalmente inerte anche in condizioni non drastiche di deposizione (temperatura ambiente e pH intorno al IEP).

In ogni caso la via più economica e semplice per la preparazione dei catalizzatori è la deposizione simultanea del promotore e della specie attiva, atteso che i quantitativi di Co (o Ni) e Mo necessari siano compatibili con la preparazione di una unica soluzione (ovvero si evitino fenomeni di coprecipitazione). Utilizzando questa tecnica, però, si pone un problema relativo alla valutazione delle interazioni delle coppie Co-Mo o Ni-Mo e sulle caratteristiche della dispersione sulla superficie catalitica. In particolare per il nichel è noto che, al termine della deposizione esso può essere parzialmente incorporato in un monostato di molibdato, mentre il resto di Ni^{2+} è allocato nella matrice di allumina. Inoltre la quantità di nichel successivamente riducibile dipende molto da quanto di esso è presente nello strato di molibdato ed esso facilita molto la riduzione degli ossidi di Mo. Infine, la distribuzione tra il molibdato e l'allumina del nichel dipende molto dalla sequenza di impregnazione, dalle temperature e dai tempi di calcinazione. Al di sopra di 870K vi è una dispersione dei molibdati lungo tutta la superficie del supporto ed una contemporanea migrazione del Ni verso l'allumina. Tal emigrazione è promossa proprio dalla calcinazione e la dipendenza dalla temperatura conferma che le interazioni tra specie promotrici e specie attive sono di tipo chimico, fino a poter ipotizzare la formazione di sali (isopoli)molibdati di Co o Ni. Inoltre tale interazione è favorevolmente competitiva, per il nichel, rispetto all'interazione con la superficie di allumina e si previene in tal modo la formazione di NiAl_2O_4 , specie cataliticamente inattiva.

Inoltre la presenza di Ni sulla superficie del supporto presenta un grado di mobilità tale da promuovere, nel successivo stadio la formazione dei solfuri metallici (pre-sulphiding). L'aggiunta di agenti complessanti (es acido citrico) nella soluzione di impregnazione può significativamente modificare le proprietà catalitiche di questo sistema in quanto si modificano le interazioni tra promotore e componente attivo.

Pre-sulphiding

La trasformazione degli ossidi in solfuri metallici determina il passaggio tra i precursori (molibdati) e la specie realmente attiva MoS_2 . In alcuni casi il trattamento è effettuato tramite la deposizione di molecole contenenti zolfo e successivo trattamento di contatto con H_2 . La maggioranza dei processi, però prevede l'alimentazione simultanea di idrogeno e molecole quali acido solfidrico, solfuro di carbonio o tiofene, con conseguente complessità nell'approccio volto alla comprensione delle dinamiche molecolari coinvolte. Quello che si osserva in tali processi è che l'interazione $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorisce la formazione dei solfuri rispetto agli ossidi metallidi puri. In questo senso, è da evitare, nelle fasi di impregnazione, la formazione di cristalli di MoO_3 il cui utilizzo catalitico, in forma di solfuro, risulterebbe meno agevole. Come detto il chimismo del processo è molto complesso ed il risultato dipende molto dal tipo di reagenti (rapporto $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$), dalla temperatura e dalla durata del trattamento. È stata inoltre accertata (Fig. 7) la presenza di OssiSolfuri ottenuti tramite lo scambio S/O nei polimolibdati.

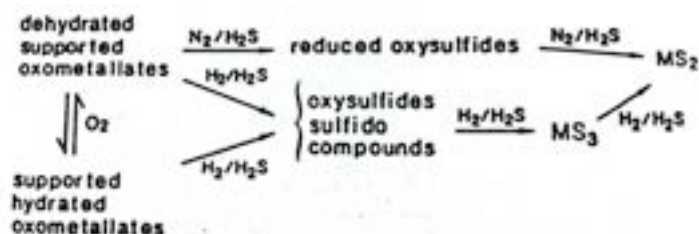


Fig.7 Schema della trasformazione di MoO_3 su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in solfuro metallico

Tuttavia il prodotto finale è sempre MoS_3 , con potenziale formazione dell'intermedio MoS_2 . In generale la conversione in solfuri supera il 90% e la struttura di MoS_2 , composto naturale noto come molibdenite, è riportata in fig. 8.

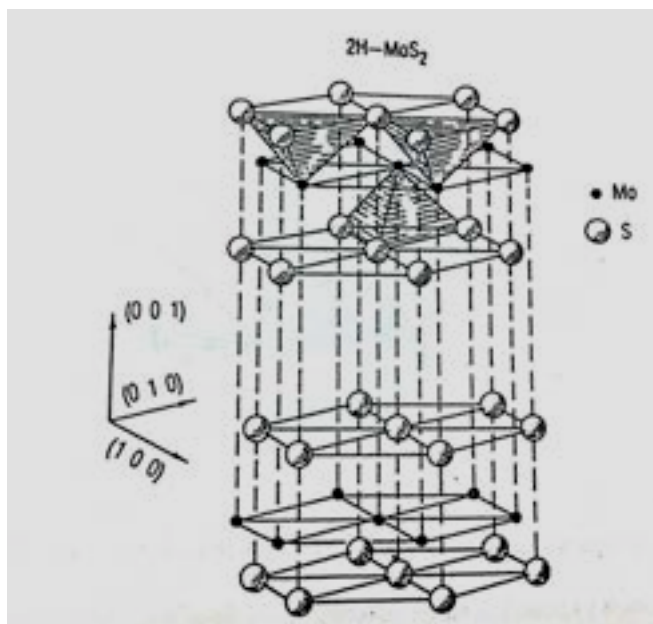


Fig.8 Struttura esagonale di MoS₂

Si vede una struttura esagonale che è stata ritrovata in maniera simile anche nel MoS₂ formato partendo da precursori immobilizzati su allumina. Un confronto con altri supporti evidenzia che la γ -Al₂O₃ promuove la formazione di aggregati più piccoli, in forma di piccole piastre e questo potrebbe spiegare la migliore efficienza del molibdeno su tale supporto. Inoltre, proprio la presenza di dette piccole piastre favorisce la sinergia con il cobalto, fino alla formazione di una fase Co-Mo-S che mostra, appunto, una migliore attività catalitica.

Caratterizzazione di Catalizzatori Co-Mo e Ni-Mo su γ -Al₂O₃

Sono stati caratterizzati due campioni di catalizzatori bimetallici da utilizzare nei processi di gassificazione. Le indagini hanno fatto uso di analisi adsorbimento di azoto per la determinazione della area specifica superficiale del campione, all'analisi a raggi X e infine alla analisi chimica tramite la fluorescenza a raggi X. Le analisi di adsorbimento di azoto hanno dato dei valori di area specifica superficiale intorno ai 200m²/g. Per quanto riguarda le analisi chimiche i valori sono riportati in tabella:

Elemento	Concentrazione			
	Catalizzatore Ni-Mo		Catalizzatore Co-Mo	
	Spot 1	Spot 2	Spot 1	Spot 2
Cu	8,8%	10,7%	1,3%	0,7%
Ni	0,2%	0,2%	7,2%	9,5%
Co	5,1%	12,6%	-	-
Fe	0,7%	1,2%	0,1%	0,0%
Ca	-	-	0,2%	0,2%
Mo	23,4%	36,9%	18,4%	22,9%
P	-	-	10,1%	14,5%
Al	61,7%	38,4%	62,7%	52,1%

Tab. 1 Analisi chimico fisica catalizzatori

In tabella sono riportate le percentuali in peso dei due campioni. Si nota subito la differenza tra i due nel contenuto di cobalto e di nichel mentre il molibdeno e l'alluminio hanno sostanzialmente un tenore equivalente.

Conclusioni

Il lavoro svolto ha riguardato essenzialmente la valutazione delle principali caratteristiche dei catalizzatori utili per i processi di gassificazione. In particolare è stata dato risalto alle caratteristiche dei catalizzatori bimetallici che hanno mostrato la migliore efficacia nei processi che coinvolgono l'idrogeno. Sono state mostrate tutte le tecniche di preparazione e caratterizzazione, oltre alle caratteristiche salienti dei catalizzatori stessi. Da ultimo è stata fornita una caratterizzazione chimico fisica dei campioni forniti di catalizzatori tipo Co-Mo e Ni Mo rispettivamente.

Lo sviluppo del lavoro prevede il loro utilizzo nel processo di gassificazione e, previa verifica dell'efficacia dei catalizzatori, la ripetizione delle analisi chimico fisiche per valutare la stabilità dei catalizzatori sotto le severe condizioni operative in condizioni di alte pressioni come quelle che si raggiungono nel processo.

Riferimenti bibliografici

1. Brunelle J.P., 1978, *Pure Applied Chemistry*, 50, 1211;
2. Eijsbouts S., Heinerma J., Elzerman H., 1993, *Appl. Catal. A*, 105, 53;
3. Eijsbouts S., Heinerma J., Elzerman H., 1993, *Appl. Catal. A*, 105, 69;
4. Gallei E.F., Hesse M., Schwab E., 2008, "Preparation of Solid Catalysts" in Ertl G., Knozinger H., Schulth F., Weitkamp J. (Ed.s), "Handbook of heterogeneous Catalysis", Wiley-VCH, Weinheim, Germany;
5. Grimblot J., 1996, "Genesis, architecture and nature of sites of Co(Ni)-MoS₂ supported Hydroprocessing Catalysts" in Bellussi G (ed.), "Materials design for Catalytic Applications", Italian Chemical Society;
6. Hilton M.R., Fleischhauer P.D., 1990, *J. Mater. Res.*, 5, 406;
7. Housenbay S., Payen E., Kasztelan S., Grimblot J., 1991, *Catal. Today*, 10, 541;
8. Kasztelan S., Payen E., Toulhoat H., Grimblot J., Bonnelle J.-P., 1986, *Polyhedron*, 5, 157;
9. Liang K.S., Chianelli R.R., Chien F.Z., Moss S.C., 1986, *J. Non-Cryst. Solids*, 79, 251;
10. Marceau E., Carrier X., Che M., Clause O., Marcilly C., 2008, "Ion exchange and impregnation" in Ertl G., Knozinger H., Schulth F., Weitkamp J. (Ed.s), "Handbook of heterogeneous Catalysis", Wiley-VCH, Weinheim, Germany;
11. Maugé F., Duchet J.C., Lavalley J.C., Housenbay S., Payen E., Grimblot J., Kasztelan S., 1991, *Catal. Today*, 10, 561;
12. Paulhiac J.L., Clause O., 1993, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 11602;
13. Payen E., Grimblot J., Kasztelan S., 1987, *J. Phys. Chem.* 91, 6642;
14. Payen E., Kasztelan S., Housenbay S., Szymanski R., Grimbolt J., 1989, *J. Phys. Chem.*, 93, 6501;
15. Sarrazin P., Baudouin C., Martino G., 2008, "Energy-related Catalysis" in Ertl G., Knozinger H., Schulth F., Weitkamp J. (Ed.s), "Handbook of heterogeneous Catalysis", Wiley-VCH, Weinheim, Germany;
16. Spanos N., Lycourghiotis A., 1995, *J. Colloid Interface Sci.*, 171, 306;
17. Trifirò F., 1994, "Classification of Industrial Catalysts and Catalysis for the Petrochemical Industry" in "The catalytic process from Laboratory to the Industrial Plant", Italian Chemical Society;
18. Tsigdinos, G. A., Chen, H. Y., and Streusand, B. J., 1981, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 20, 619;
19. Wang L., Hall W. K., 1982, *J. Catal.*, 77(1), 232;
20. Yoshimura Y., Matsubayashi N., Sato T., Shimada H., Nishijima A., 1991, *Appl. Catal.*, 75, 145;
21. Cesareo R.: X-Ray Physics; *Suppl. Nuovo Cimento*, Sept. 2000 , 1-214;
22. Cesareo R., Gigante G.E, Castellano A., Iwanckyk J.S., 2000 "Portable Systems for Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis", *Encyclopedia of analytical Chemistry*, curata da R. A. Meyers, ed. John Wiley & sons, 13327-13338;

Curriculum Responsabile scientifico dell'attività

Girolamo GIORDANO

Nato Reggio di Calabria il 31/05/1955

Professore Ordinario in Chimica Industriale e Tecnologica presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università della Calabria,

Direttore del Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali.

-**1983** Ricercatore presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università della Calabria.

-**1985-1986** vincitore di 2 borse di studio CNR NATO Junior trascorre un anno presso il Laboratoire de Catalyse dell'Université de Namur, Belgio, sotto la direzione del prof. E.G. Derouane,

-**1992** trascorre un periodo di studi e ricerche presso il Laboratoire CNRS-URA-418 dell'Ecole Nationale Supérieure de Chimie di Montpellier (Università II di Montpellier) sotto la direzione del Dr. Francois Fajula.

-**1994-1995** Responsabile scientifico di un progetto CNR-CNRS (Influenza dei trattamenti di attivazione ed invecchiamento sulla porosità secondaria di materiali zeolitici) nell'ambito degli accordi Italia-Francia.

1995-1996 Responsabile scientifico italiano del progetto Com. Europea INTAS (93-1005 project), progetto congiunto tra Università della Calabria (Italia), URA 418 CNRS Università II di Montpellier (France) la Moscow State University (Russia) e la Kazakh State University (Alma-Ata, Kazachistan), (Utilizzazione di Fe-zeoliti nei processi di alchilazione).

-**1993-1999** Membro del Consiglio d'Amministrazione dell'Università della Calabria. Negli anni 1994 e 1995 presidente della Commissione Centro Residenziale del Consiglio d'Amministrazione, negli anni 1994 -95 e 1996-97 presidente della Commissione Edilizia del Consiglio d'Amministrazione. Dal 1997 al 1999 presidente della Commissione Patrimonio Edilizio e Infrastrutture Logistiche.

-**2000** Professore associato di Chimica Industriale e Tecnologica.

-**2001** Professore invitato presso l'Istituto Venezuelano de Investigaciones Cientificas (Alto de Pibe - Venezuela) per svolgere il corso di "1er. Taller Teorico-Pratico de Sintesis de Zeolitas", organizzato dal IstitutoVenezolano de Investigaciones Cientificas e dal Ministero de Ciencia e Tecnologia del Venezuela.

2003-2006 Responsabile scientifico per l'Università della Calabria del progetto di ricerca P.I.B.E. "Piattaforma Integrata Bioreflui ed Energia" finanziato dal PON-Ricerca "Ricerca scientifica, sviluppo tecnologico, alta formazione" 2000-2006 - e responsabile per l'Università della Calabria del corso Master AFOR-PIBE, finanziato dal PON 2000-2006.

- Dal **2002** responsabile dell'unità di ricerca dell'Università della Calabria dei progetti PRIN-COFIN 2002-04, PRIN-COFIN 2004-06, PRIN-COFIN 2006-08 e PRIN-COFIN 2008-10.
- Dal novembre 2007 direttore del Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali dell'Università della Calabria.
- **2007** Visiting professor presso l'Università Pierre et Marie Curie, Parigi (Francia).
- **2010** membro dell'editorial board della rivista Applied Catalysis A: General.
- **2010** membro del Consiglio direttivo dell'Internazionale Zeolite Association.
- **2012** Presidente dell'Associazione Italiana Zeoliti
- **2012** membro del Consiglio direttivo della FEZA (European federation of zeolite association).
- Vice chairman, chairman and co-chairmen of differenti conferenze internazionali (FEZA 2002, AIZ-CIS 2005, IZC 2010, IMMS 2010, FEZA post-conference school 2011).
- Dal 2000 membro dell'International Advisory Board di varie congerenze internazionali (tra le quali IZC, IMMS, ZMPC ecc.)
- Dal **1983** conduce ricerche sulla preparazione di catalizzatori zeolitici, sulla loro utilizzazione industriale e sulla catalisi eterogenea.
- Autore di 4 brevetti d'invenzione industriale, 90 articoli su riviste, 9 capitoli di libro, oltre 230 comunicazioni scientifiche a congressi e di 34 conferenze ad invito (incluse conferenze plenarie e keynote)