



Fondo Sociale Europeo - FSE  
Programma Operativo Nazionale 2000/06  
"Ricerca, Sviluppo tecnologico ed Alta Formazione  
nelle regioni dell'Obiettivo 1" - Misura 1.1 (F.S.E)



**Università degli Studi della Calabria**

**Dottorato di Ricerca in Ingegneria Chimica e dei Materiali**

**Tesi**

**Preparazione e caratterizzazione di materiali metallo-organici  
per separazione di syngas e catalisi**

**Settore Scientifico Disciplinare ING IND 27 – CHIMICA INDUSTRIALE E  
TECNOLOGICA**

*Supervisori*

Ch.mo Prof. Girolamo Giordano

Dott. Ing. Giacobbe Braccio

*Il Coordinatore del Corso di Dottorato*

Ch.mo Prof. Raffaele MOLINARI

*Candidato*

Corradino Sposato

Ciclo XXII

---

**A.A. 2008-2009**

# INDICE

<b>Introduzione</b>	pag. 1
<b>Capitolo 1: Processi industriali per la separazione dell'idrogeno</b>	
1.1 Processi a bassa temperatura	pag. 4
1.2 Processi di condensazione	pag. 5
1.3 Condensazione e distillazione	pag. 7
1.4 Processi di assorbimento a bassa temperatura	pag. 10
1.5 Processi di adsorbimento	pag. 13
1.6 Pressure-Swing Adsorption	pag. 17
1.6.1 Meccanismo di funzionamento	pag. 17
1.6.2 Considerazioni tecniche	pag. 20
1.6.3 Applicazioni industriali	pag. 21
1.7 Processi catalitici	pag. 23
1.7.1 Water Gas Shift Reaction (WGS)	pag. 23
1.7.2 Ossidazione selettiva	pag. 25
1.8 Sistemi di separazione a membrane	pag. 26
Bibliografia	pag. 31

## **Capitolo 2: Sintesi e Caratterizzazione dei Metal-Organic Framework**

2.1 Terminologia	pag. 33
2.2 Sintesi	pag. 36
2.3 Meccanismo di cristallizzazione	pag. 37
2.4 Parametri fondamentali che influenzano la sintesi	pag. 39
2.5 Tecniche analitiche di caratterizzazione	pag. 41
2.5.1 Generalità	pag. 41
2.5.2 Analisi diffrattometrica ai raggi X (XRD)	pag. 42
2.5.3 Microscopia elettronica a scansione (SEM) e energy dispersive	pag. 46
2.5.4 Metodi termogravimetrici	pag. 48
2.5.5 Spettrometria di massa ICP	pag. 51
2.5.6 Analisi di adsorbimento/desorbimento di gas	pag. 55
Bibliografia	pag. 66

## **Capitolo 3: Stato dell'arte dei Metal-Organic Framework**

3.1 Stato dell'arte	pag. 68
Bibliografia	pag. 80

## **Capitolo 4: Sintesi, caratterizzazione ed applicazioni dei MOF nell'adsorbimento di gas**

4.1 Introduzione	pag. 85
4.2 MOF a base di BTC	pag. 87
4.2.1 Sintesi	pag. 87
4.2.2 Caratterizzazione dei campioni	pag. 91
4.2.3 Analisi diffrattometrica a raggi X	pag. 93
4.2.4 Analisi termogravimetrica (tg, dtg, dsc)	pag. 97
4.2.5 Analisi morfologica mediante microscopia a scansione elettronica (sem)	pag. 100
4.2.6 Analisi di adsorbimento/desorbimento di azoto	pag. 103
4.2.7 Analisi di adsorbimento	pag. 105
4.2.8 Storage di idrogeno	pag. 112
4.3 MOF a base di BDC	
4.3.1 Sintesi	pag. 114
4.3.2 Analisi diffrattometrica a raggi X	pag. 117
4.3.3 Analisi termogravimetrica (tg, dtg, dsc)	pag. 119
4.3.4 Analisi morfologica mediante microscopia a scansione elettronica (sem)	pag. 123

4.3.5 Analisi di adsorbimento/desorbimento di azoto	pag. 126
4.3.6 Analisi di adsorbimento	pag. 128
Bibliografia	pag. 132
<b>Capitolo 5: Sintesi, caratterizzazione ed applicazioni dei MOF in catalisi</b>	
5.1 Sintesi	pag. 134
5.2 Caratterizzazione dei campioni	pag. 139
5.3 Analisi diffrattometrica ai raggi x	pag. 142
5.4 Analisi Morfologica Mediante Microscopia A Scansione Elettronica (Sem)	pag. 146
5.5 Analisi Termogravimetrica (Tg, Dtg, Dsc)	pag. 149
5.6 Analisi Di Spettrometria Di Massa Icp-Ms	pag. 155
5.7 Analisi di adsorbimento/desorbimento di azoto	pag. 157
5.8 Test catalitici	pag. 159
Bibliografia	pag. 168
<b>Conclusioni</b>	pag. 169

## INTRODUZIONE

L'attività di ricerca di questo dottorato si inserisce nello studio dei processi di gassificazione finalizzati alla produzione di gas ad alto tenore di idrogeno con particolare attenzione ai processi di Steam Gasification in cui vengono utilizzate le biomasse come materia prima.

La ricerca è incentrata principalmente sulla separazione/purificazione dell'idrogeno dalla miscela gassosa che si produce a valle del gassificatore, la quale contiene, oltre all'idrogeno come gas principale, anche monossido di carbonio, anidride carbonica, metano, azoto e tars (composti carboniosi che condensano a bassa temperatura).

I metodi canonici di separazione, quali distillazione criogenia, presentano costi energetici estremamente elevati. E' necessario perciò utilizzare altre tecniche di separazione per rendere economicamente conveniente il processo.

Un metodo industriale ampiamente utilizzato per l'arricchimento/separazione di gas è l'adsorbimento. Questa tecnica è stata scelta per questo lavoro di tesi e sono stati preparati nuovi materiali adsorbenti.

A questo scopo sono stati sintetizzati, caratterizzati e testati materiali metallo-organici (MOF - Metal Organic Framework) come solidi porosi selettivi nell'adsorbimento di gas.

I MOF sono materiali cristallini microporosi di natura organica che, date le loro caratteristiche, come l'elevata area specifica superficiale, la facilità di incorporare metalli e l'elevata regolarità della struttura, possono presentare un elevato potere adsorbente, sia come capacità adsorbente che come selettività (setacci molecolari), il che consentirebbe di aumentare l'efficienza del processo di separazione/purificazione della miscela presa in considerazione.

A questo proposito, i suddetti materiali sono stati sintetizzati variando la quantità e la natura dei metalli introdotti nella struttura (zinco, alluminio, ferro, rame) e la tipologia del legante organico (Acido benzen tricarbossilico, BTC e l'acido benzen di carbossilico, BDC). Questi parametri di sintesi hanno permesso di ottenere materiali metallo-organici con differente area specifica superficiale, diametro e distribuzione dei pori, tipologia e quantità di metallo, e quindi materiali con differente capacità adsorbente.

Tutti questi parametri, infatti, sono stati valutati in funzione della massima selettività e resa per la separazione dei suddetti gas.

I materiali sintetizzati sono stati ampiamente caratterizzati tramite diffrazione a raggi X, microscopia a scansione elettronica, analisi termogravimetriche, porosimetria di adsorbimento di azoto e analisi elementare come la spettrometria di massa ICP (Inductively Coupled Plasma).

Le prove di adsorbimento di gas (idrogeno, metano, anidride carbonica, azoto) sono invece state condotte a varie pressioni operative ( $0 \leq P \leq 1$  bar,  $1 \leq P \leq 5$  bar e  $1 \leq P \leq 80$  bar), sia a temperatura ambiente che a temperature criogeniche in condizioni di equilibrio termodinamico.

Infine, gli stessi materiali, in particolare con la contemporanea presenza di due metalli nella struttura organica (zinco e rame, ferro e rame) sono stati testati nella reazione di ossidazione del cicloesene (reazione prova) al fine di conoscere la loro capacità ossidante, informazione utile per l'implementazione di una catalisi eterogenea nei processi di ossidazione selettiva di sostanze organiche.

Entrambe le potenziali applicazioni di questi materiali (adsorbimento selettivo di gas e catalisi eterogenea) ben si inquadrano nell'attuale tendenza mondiale di incentivare i processi produttivi a basso impatto ambientale.

# CAPITOLO 1: PROCESSI INDUSTRIALI PER LA SEPARAZIONE DELL'IDROGENO

## 1.1 Processi a bassa temperatura

I processi a bassa temperatura sono basati sulla grande differenza tra le temperature di ebollizione dell'idrogeno e degli altri composti quali metano, azoto, monossido di carbonio, anidride carbonica, etc. con i quali esso si trova più spesso nella corrente che deve essere separata.

Composto	Temperatura di ebollizione a 1 atm [K]	Temperatura punto triplo [K]	Pressione punto triplo [Kpa]	Temperatura critica [K]	Pressione critica [Kpa]
H <sub>2</sub>	20.4	13.9	7	33.3	1320
Ne	27.1	24.6	43.3	44.5	2760
N <sub>2</sub>	77.3	63.2	12.6	126.1	3390
Ar	87.3	83.8	68.8	150.7	4870
O <sub>2</sub>	90.2	54.4	0.2	154.3	5040
CO	81.6	68.1	15.4	133	3500
NO	121.2	109.9	2.3	179.2	6590
H <sub>2</sub> O	373.2	273.2	0.6	647.4	22140
H <sub>2</sub> S	212.9	187.6	23.3	373.6	9020
SO <sub>2</sub>	263.2	197.8	1.7	430.4	7870
CO <sub>2</sub>	194.7 <sup>a</sup>	216.6	18	304.2	7390
CH <sub>4</sub>	117	90.7	11.7	190.7	4620
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	184.6	89.9	<0.1	305.3	4890
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	169.5	104	0.1	282	6280

Tab. 1.1 Scheda riassuntiva caratteristiche fisiche di vari componenti che si trovano spesso in miscela con l'idrogeno. <sup>(a)</sup> temperatura di sublimazione

La tabella precedente mostra le temperature di ebollizione, di punto triplo e le temperature critiche di tutti i composti che si possono trovare più frequentemente in una miscela di gas da trattare per separare l'idrogeno.

Le impurezze sono condensate o sublimite e successivamente separate mediante operazioni di rettifica.

I processi di separazione a bassa temperatura sono utilizzati preferenzialmente quando i componenti presenti in miscela, diversi dall'idrogeno, devono essere recuperati puri.

## **1.2 Processi di condensazione**

Il processo di condensazione risulta economicamente conveniente se la differenza tra le temperature di ebollizioni tra i diversi componenti presenti in miscela è grande.

Si può così usare una singola operazione ed evitare la successiva distillazione.

La condensazione di solito avviene mediante l'utilizzo di un compressore, che fa aumentare le temperature di ebollizione, facendo in modo di non scendere troppo con le temperature di esercizio.

Di solito i gas, da cui l'idrogeno deve essere recuperato, contengono componenti che si trovano allo stato solido alla temperatura finale di condensazione; per questo motivo uno stadio di prepurificazione è

usualmente utilizzato per prevenire il blocco delle tubazioni e degli scambiatori di calore all'interno dell'impianto.

Le impurezze da prepurificare sono: l'acqua, la CO<sub>2</sub> e idrocarburi come benzene e toluene.

La resa dell'H<sub>2</sub> dipende principalmente dalla sua solubilità nel liquido condensante. Questa può essere aumentata se il condensato è depressurizzato in una serie di step successivi in cui l'idrogeno viene recuperato e riciclato in testa al compressore.

Di seguito si riportano alcune delle applicazioni industriali in cui si utilizza uno stadio di condensazione:

- Purificazione dei gas di raffineria, in cui come refrigerante si utilizza metano [1].
- Purificazione degli off-gas nel processo di de-alchilazione del toluene. Qui vengono utilizzati due stadi di condensazione per il recupero dell'idrogeno, del metano e dell'etilene ed è necessario un ciclo frigorifero a freon o ammoniaca [2].
- Recupero dell'H<sub>2</sub> dai gas di scarico in impianti di produzione dell'ammoniaca. È sufficiente un solo stadio di condensazione e il processo risulta particolarmente vantaggioso dal punto di vista economico se viene recuperato anche l'argon [3].

### 1.3 Condensazione e distillazione

Negli impianti di larga scala l'idrogeno è separato, con alte rese e elevato grado di purezza, aggiungendo uno stadio di distillazione all'unità di condensazione.

Questa aggiunta diventa un vantaggio se le impurezze devono essere recuperate anch'esse separatamente e con elevato grado di purezza.

Applicazioni industriali:

- Impianto SASOL di sintesi mediante Fischer-Tropsch: come si può vedere dalla successiva figura, in questo impianto viene recuperato l'idrogeno e con esso il  $\text{CH}_4$ , i  $\text{C}_2$  e i  $\text{C}_3^+$ .

I condensatori che si usano sono 4: il primo viene utilizzato per separare l'acqua dalla miscela di gas; il secondo, operante a  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  separa i  $\text{C}_3^+$ ; il terzo, funzionante a  $-95\text{ }^\circ\text{C}$  separa i  $\text{C}_2$ ; il quarto a  $-150\text{ }^\circ\text{C}$  produce una corrente di metano liquido e libera l'idrogeno.

Il  $\text{CH}_4$ , i  $\text{C}_2$  e  $\text{C}_3^+$  vengono poi ulteriormente purificati in due colonne di rettifica.

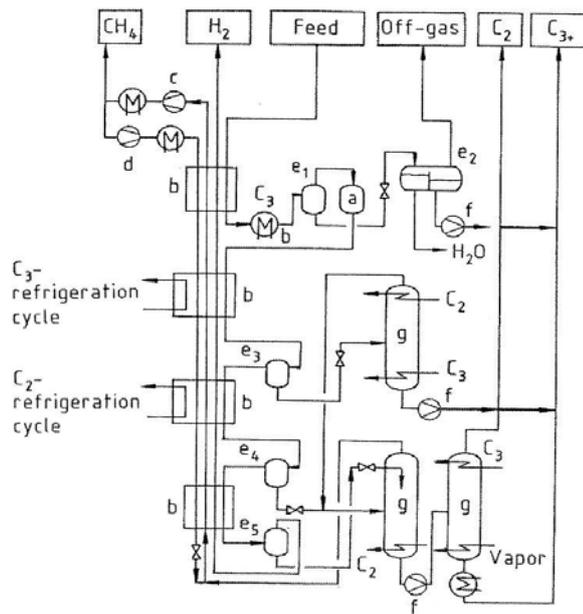


Fig. 1.1 Produzione di idrogeno e frazione di idrocarburi dagli off-gas della sintesi di FT mediante condensazione a stadi [4]. a) adsorbitore per eliminazione di lunghe catene idrocarburiche; b) scambiatore di calore; c) compressore; d) compressore per il riciclo di metano; e1-e5) batteria di condensatori; f) pompa; g) Colonne di distillazione

### ➤ **Recupero dell'idrogeno e del monossido di carbonio**

In questo impianto della German Linde (figura 2) si utilizzano contemporaneamente la condensazione a bassa temperatura e la Pressure swing adsorption (PSA) per la separazione dell' $H_2$  e una colonna di rettifica per la separazione  $CO/CH_4$ .

L'unità di condensazione  $c$ , riportata in figura, opera a temperatura di 80 K e separa l'idrogeno dal CO e dal metano. L'impianto di PSA serve a produrre l' $H_2$  con un contenuto di CO inferiore a 0.5 ppm.

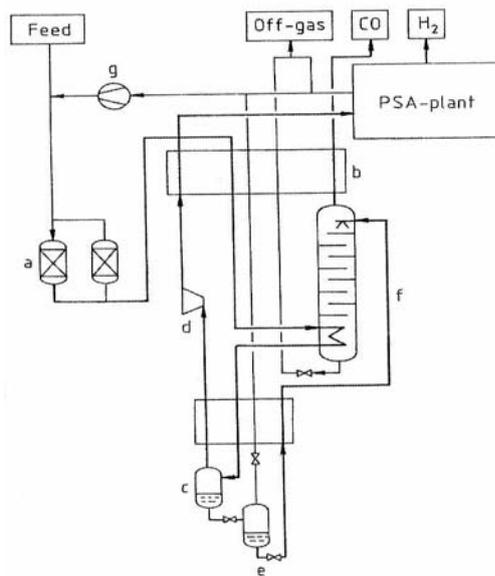


Fig. 1.2 Impianto di produzione dell'idrogeno da gas di sintesi con condensazione a bassa temperatura e Pressure swing adsorption (PSA) e produzione di CO puro mediante rettifica. [German Linde]. a) Preadsorber; b) scambiatore di calore; c) condensatore; d) turbina di espansione; e) espansione per il riciclo dell' H<sub>2</sub>; f) rettifica CO/CH<sub>4</sub>; g) compressione per i gas provenienti dall'impianto di PSA

### ➤ Rettifica H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

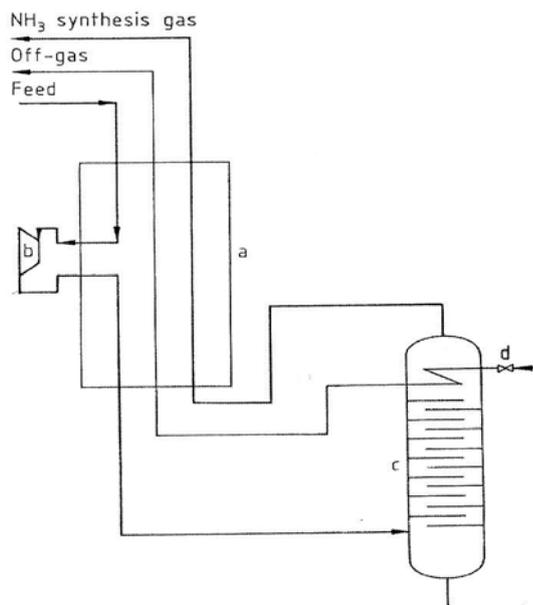


Fig. 1.3 Impianto di separazione H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. a) scambiatore di calore; b) turbina di espansione; c) colonna di rettifica; d) espansione Joule-Thomson [5]

La figura 3 mostra la rettifica di una miscela di azoto e idrogeno; queste unità raffigurate si ritrovano negli impianti di sintesi dell' ammoniaca. L'energia richiesta per il raffreddamento viene erogata mediante decompressione nella turbina b.

In questi impianti diventa economicamente conveniente separare i gas di sintesi mediante condensazione e rettifica soprattutto quando si può recuperare anche l'argon.

#### **1.4 Processi di assorbimento a bassa temperatura**

I processi di assorbimento usualmente garantiscono una purezza maggiore rispetto alla condensazione, operano a temperature relativamente più alte e richiedono quindi minori costi di esercizio per il raffreddamento dei fluidi assorbenti.

Tra le applicazioni industriali più frequenti troviamo:

➤ Lavaggio con azoto

utilizzato negli impianti di sintesi dell'ammoniaca, mediante uno scrubber ad azoto liquido.

In questo caso lo scrubber riesce ad abbassare a pochi ppm la concentrazione di CO e di gas inerti nella corrente di idrogeno; inoltre il metano e l'argon possono essere recuperati e venduti o riutilizzati all'interno dell'impianto stesso.



nella fase gas dopo la condensazione è abbattuto fino a pochi ppm nello scrubber (c) che utilizza metano sottoraffreddato e da cui esce il gas di idrogeno ad alta purezza. La fase liquida entra poi in un secondo condensatore (d) e viene poi alimentata nella colonna di separazione (e).

## 1.5 Processi di adsorbimento

L'adsorbimento è la proprietà presentata dalla superficie di alcuni solidi di fissare molecole in fase gassosa o liquida con cui vengono a contatto e viene utilizzato per separare o concentrare uno o più componenti in una miscela fluida.

Tale risultato è ottenuto ponendo a contatto il fluido con il solido adsorbente, alla cui superficie i costituenti della miscela sono selettivamente trattenuti.

Sebbene in principio tutti i solidi possano fungere da adsorbenti, anche se in misura diversa a secondo dei composti con i quali vengono a contatto, vanno presi in considerazione solo i solidi che possano adsorbire elevate quantità di sostanze per unità di peso/volume e che si comportino in modo spiccatamente selettivo.

Le condizioni essenziali per l'utilizzazione dell'adsorbimento ai fini della separazione di miscele fluide sono:

- Il solido deve avere capacità di tenere legate alla superficie le molecole; questa capacità determina la dimensione e il costo dei letti adsorbenti.
- Selettività verso alcuni componenti della miscela piuttosto che altri.

- Durata del letto adsorbente; le continue pressurizzazioni e depressurizzazioni provocano attrito tra l'adsorbente e le particelle causandone spesso la sua disattivazione.
- Elevata resistenza meccanica, in modo da poter usufruire agevolmente dell'adsorbente nelle condizioni di esercizio del separatore: temperature, pressioni, eventuali urti con parti meccaniche.

Esistono due tipi di adsorbimento: quello fisico e quello chimico.

Nel primo la superficie del solido interagisce piuttosto debolmente con gli atomi e le molecole del fluido, entrano in gioco le sole forze di Wan der Waals.

Nel secondo vengono invece stabiliti dei veri e propri legami chimici di tipo forte, di natura covalente o ionica; questo è il caso dei catalizzatori utilizzati nelle reazioni chimiche.

L'adsorbimento chimico è più selettivo di quello fisico.

Gli adsorbenti maggiormente utilizzati in campo industriale per la separazione dell'idrogeno sono riportati nella tabella seguente.

Adsorbente	Composti adsorbiti
Ossido di alluminio	acqua
Silica gel	acqua, CO <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Carboni attivi	CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub>
Setacci molecolari (zeoliti)	CH <sub>4</sub> , CO, N <sub>2</sub>
Carbon molecular sieve	O <sub>2</sub>

Tab. 1.2 Adsorbenti per la purificazione dell'idrogeno [7]

Le miscele di gas sono separate mediante diversi effetti:

- Effetti sterici, prevalenti in adsorbenti microporosi altamente ordinati, come le zeoliti.
- Effetti di equilibrio, risultanti dalla differenza di forza di adsorbimento tra gas e solido.
- Effetti cinetici, che causano una differente diffusione molecolare del gas all'interno dell'agente adsorbente.

La capacità di un materiale di adsorbire un singolo componente è descritta (vedi fig. 5) dall'isoterma di adsorbimento (a temperatura costante).

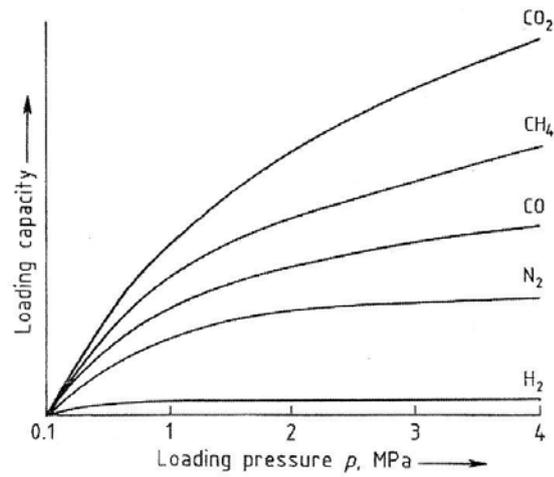


Fig. 1.5 Principali forme delle isoterme di equilibrio con carbon molecular sieves come adsorbente [8]

La purificazione dell'idrogeno viene condotta in apparecchiature con un letto fisso di adsorbente.

L'adsorbimento, inoltre, è un processo esotermico, il desorbimento, necessario per rigenerare il materiale, è endotermico.

## 1.6 Pressure-Swing Adsorption

### 1.6.1 Meccanismo di funzionamento

Un impianto PSA è un sistema di adsorbimento a letto fisso costituito da un adsorbente, di varia natura, che ha capacità di trattenere impurità presenti in una miscela fluida.

L'adsorbitore funziona a regime di temperatura costante, e la pressione, come la pressione parziale, viene fatta variare per favorire sia l'adsorbimento (aumento di P), sia il desorbimento (diminuzione di P).

La figura seguente mostra un esempio di una miscela costituita da idrogeno e monossido di carbonio, e si vede anche come il CO viene adsorbito a varie temperature per mezzo di setacci molecolari [7].  $C$  rappresenta la capacità di adsorbimento globale del processo.

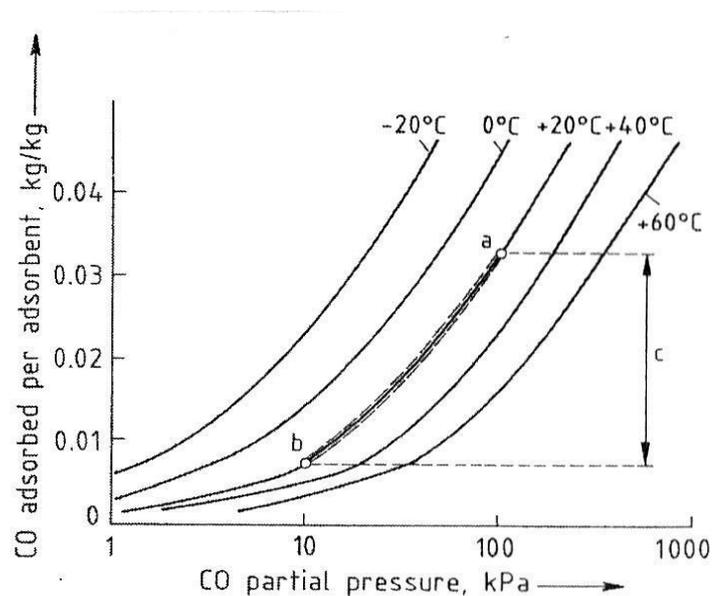


Fig. 1.6 Isotherma di adsorbimento del CO su setacci molecolari [7]. (a) Adsorbimento, (b) Desorbimento

Il processo PSA è un processo ciclico e, a differenza del processo di Temperature swing adsorption (TSA), dove si utilizza una variazione di temperatura a pressione costante, per far avvenire l'adsorbimento, ha tempi relativamente bassi.

Il tempo richiesto per far avvenire un ciclo di PSA è dell'ordine dei minuti, mentre per il TSA il range è di poche ore fino a molti giorni.

Lo schema tipico di un impianto a sei letti PSA è riportato nella figura seguente con allegata tabella descrittiva.

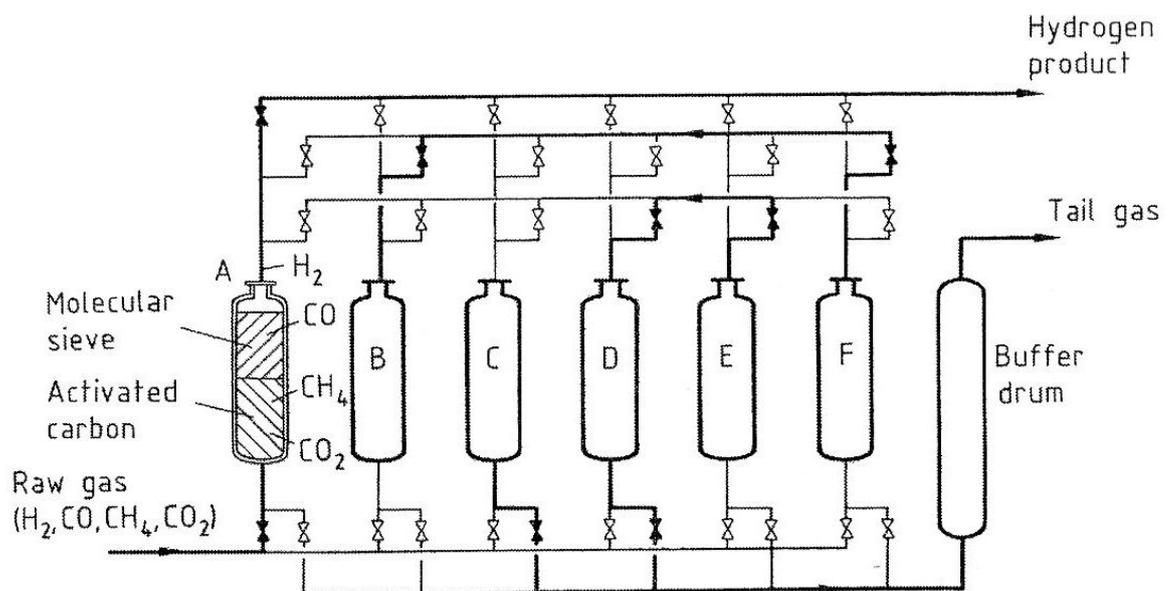


Fig. 1.7 Unità PSA a sei letti per la separazione dell'idrogeno [9]

Adsorber	A	B	C	D	E	F
Funzione	Adsorbimento	Repressurizzazione	Scarico	Spurgo	De- pressurizzazione	De- pressurizzazione
Pressione iniziale [Mpa]	2.8	1.6	0.4	0.2	0.8	2.8
Pressione finale [Mpa]	2.8	2.2	0.2	0.2	0.4	2.2

Tab. 1.3 Scheda riassuntiva delle unità raffigurate in figura 7 [9].

La sequenza cronologica di tutti i seguenti step rappresenta un ciclo dell'impianto:

1. Adsorbimento alla pressione della corrente gas (pressione maggiore del sistema), con produzione di idrogeno (adsorber A).
2. Depressurizzazione equi-corrente, preparazione per la pressione di equalizzazione e spurgo (adsorbers F e E).
3. Depressurizzazione controcorrente e scarico dei gas di coda (adsorber C).
4. Spurgo contro corrente (pressione minore del sistema) con produzione di una parte dei gas di coda (adsorber D).
5. Pressurizzazione contro corrente (adsorber B).

La figura 8 mostra inoltre i differenti stadi del processo in termini di differenza di pressione e capacità di adsorbimento.

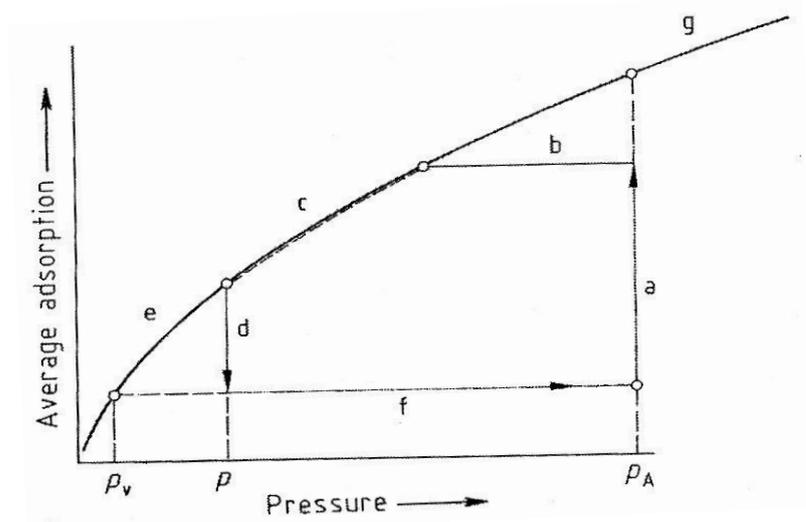


Fig. 1.8 a) adsorbimento; b) depressurizzazione equicorrente; c) depressurizzazione contro corrente; d) spurgo; e) depressurizzazione sottovuoto f)ripressurizzazione; g)isoterma di equilibrio di adsorbimento;  $P_A$ )pressione di adsorbimento;  $P$ ) pressione di spurgo;  $P_v$ ) pressione finale

### 1.6.2 Considerazioni tecniche

Un impianto di separazione di idrogeno mediante PSA, ha una resa (resa = Kg di  $H_2$  prodotto/Kg di  $H_2$  alimentati) complessiva dell'impianto superiore a 80% con sistemi di almeno 4 letti adsorbenti.

I fattori più importanti che ne influenzano la resa sono:

➤ Composizione del gas

Per ragioni economiche la corrente da trattare deve contenere minimo il 50% di idrogeno, altrimenti conviene utilizzare la condensazione a bassa temperatura. La concentrazione e la natura delle impurezze determina la scelta dell'adsorbente e la dimensione dell'adsorbitore.

➤ Rapporto tra la pressione di alimentazione e quella di spurgo

Questo parametro influenza la dimensione dell'adsorber, e il suo aumento può essere ottenuto aumentando le unità dell'impianto.

➤ Purezza del prodotto finale

La purezza dell'idrogeno in un impianto PSA è minimo del 99.9% e su scala industriale si riesce ad arrivare a purezze del 99.999% [10].

➤ Temperatura di alimentazione del gas

Alte temperature ( $>40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) abbassano la capacità e la resa dell'impianto, diminuendo la capacità di adsorbimento alla stessa pressione, come è mostrato in figura 6. Temperature basse,  $-20 < T < +20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sono preferite.

### **1.6.3 Applicazioni industriali**

Le applicazioni industriali sono molteplici; gli impianti di PSA si trovano soprattutto per separazione di gas in impianti di Steam reforming del metano, produzione di gas di sintesi mediante processi autotermici e di ossidazione parziale, nelle raffinerie dove l'idrogeno ha un elevato valore aggiunto, perché utilizzato nei processi di hydro-cracking per la conversione a benzine del greggio più pesante.

Sono stati rilasciati, inoltre, numerosi brevetti che adottano il sistema di Pressure Swing Adsorption per la separazione dell'idrogeno e altri gas.

Golden et al. [11] hanno messo a punto un sistema di separazione di CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> da una corrente gas ricca in H<sub>2</sub>, per alimentare delle fuel cell, utilizzando le PSA con dei carboni attivi. Dai risultati pubblicati, l'adsorbimento dei primi due composti è migliore su questi adsorbenti che sulle zeoliti commerciali di tipo 5 A vendute dalla UOP.

Schmidt et al [12] hanno realizzato un sistema idrido di separazione mediante TSA/PSA per la rimozione dell'acqua e dell'anidride carbonica mediante "activated alumina" e Silica gel.

Lokhandwala et al [13] hanno utilizzato un processo di separazione dell'idrogeno da idrocarburi mediante PSA e un sistema a membrane di tipo polimerico.

## 1.7 Processi catalitici

Si possono distinguere due tipi di processi catalitici per la purificazione di un gas contenente idrogeno:

- Conversione catalitica di una specie a H<sub>2</sub> (produzione secondaria di idrogeno mediante Water Gas Shift Reaction).
- Conversione catalitica delle impurezze in specie più facilmente separabili mediante le tecniche convenzionali (Ossidazione selettiva del CO a CO<sub>2</sub>).

### 1.7.1 Water Gas Shift Reaction (WGS)

La reazione di water shift (WGS) è una reazione fondamentale del processo di produzione di idrogeno [14]. Il syngas proveniente dalla gassificazione, ricco di CO, viene inviato ad un reattore catalitico in cui si alimenta anche vapore per ottenere la reazione:



La reazione di WGS è reversibile e mediamente esotermica. La conversione dei reagenti a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> è termodinamicamente favorita a basse temperature, ma queste condizioni sfavoriscono la cinetica di reazione e l'attivazione dei catalizzatori. Viceversa, con alte temperature la resa termodinamica massima ottenibile si abbassa, ma cresce la velocità di

reazione. La resa può essere aumentata utilizzando eccessi di vapore o rimuovendo l'idrogeno prodotto. Il vapore è anche utilizzato per minimizzare reazioni indesiderate competitive.

Il reattore utilizzato è a strati adiabatici con raffreddamenti intermedi, necessari ad asportare il calore che si produce durante la reazione.

Le applicazioni classiche della reazione di shift, su scala industriale dagli anni 60 in poi, includono la produzione di idrogeno per la sintesi dell'ammoniaca e idrogenazione di composti derivati dal petrolio. Le applicazioni più recenti sono relative alla produzione di combustibili adatti alle fuel cells, trattamento secondario della ossidazione parziale di  $\text{CH}_4$  per la produzione di idrogeno e recupero di trizio dall'acqua dei reattori nucleari.

La WGS è generalmente condotta in due reattori in serie, il primo (HT) operante ad alta temperatura (320-450 °C) ed il secondo (LT) a bassa temperatura (200-250°C).

Il reattore HT utilizza catalizzatori a base di  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , mentre il reattore LT catalizzatori a base di  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ . Benchè il catalizzatore  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  abbia tipicamente maggiore selettività rispetto al catalizzatore  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2$ , il primo ha una minore resistenza all'avvelenamento da parte dello zolfo. In certi casi, sono impiegati anche catalizzatori efficaci in range di temperature più elevati, come ad esempio a base di  $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ , che inoltre è stabile in presenza di piccole impurezze contenenti zolfo.

### 1.7.2 Ossidazione selettiva

Il processo di ossidazione selettiva del CO a CO<sub>2</sub> si trova spesso a valle dei due reattori di WGS.

La reazione principale è la seguente:



anche se parte dell'idrogeno alimentato viene convertito ad acqua.

Questa applicazione viene portata avanti in reattori adiabatici operanti a temperatura di 50 – 70 °C con un letto fisso catalitico. I catalizzatori utilizzati sono a base di metalli nobili (Pt, Pd) [15].

## 1.8 Sistemi di separazione a membrane

Una membrana può essere definita come una barriera che separa due fasi e consente il trasporto di alcuni componenti di una miscela in maniera selettiva. Le membrane possono essere omogenee o eterogenee, con struttura simmetrica o asimmetrica, solide o liquide, possono avere una carica positiva o negativa, essere neutre o polari. Il trasporto attraverso una membrana può essere realizzato per convezione, diffusione di molecole singole, indotto da un campo elettrico, da un gradiente di concentrazione, di pressione o di temperatura. Lo spessore della membrana può variare da 100 micron a diversi mm.

Un sistema di separazione a membrana separa un flusso in ingresso in due effluenti noti come permeato e concentrato o retentato. Il permeato è la porzione di fluido che ha attraversato la membrana semipermeabile, mentre il concentrato è il flusso che contiene i costituenti che non oltrepassano la membrana.

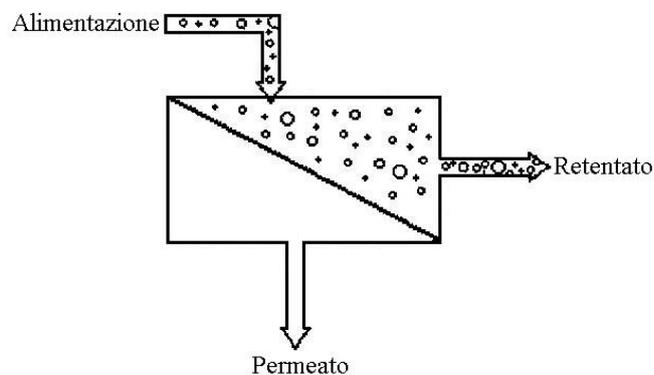


Fig. 1.9 Schema semplificato di un separatore a membrana

I processi di separazione con le membrane sono utilizzati in numerose applicazioni commerciali ed hanno diversi vantaggi:

- non richiedono un agente di separazione e non è richiesta la rigenerazione;
- i sistemi sono compatti e leggeri e possono essere posizionati orizzontalmente o verticalmente;
- il disegno modulare consente l'ottimizzazione dei processi usando operazioni multistadio;
- è richiesta poca manutenzione in quanto non sono presenti parti mobili nella membrana.

La scelta della membrana appropriata è determinata dall'applicazione specifica: rimozione di particolato o di solidi disciolti, riduzione della durezza o produzione di acqua ultra pura, rimozione di specifici gas o specie chimiche etc.

Le membrane più comunemente utilizzate sono:

- Membrane microporose: la membrana opera come un filtro a fibra e separa i componenti con un meccanismo a setaccio con un'efficienza che dipende dal diametro dei pori e dalla grandezza delle particelle. I materiali utilizzati per realizzare questo tipo di membrana sono

ceramici, grafite, ossidi di metallo, polimeri etc.. le dimensioni dei pori della membrana possono variare tra 1 nm e 20 microns.

- Membrane omogenee: sono costituite da un film denso attraverso il quale un mix di molecole è trasportato grazie a gradienti di pressione, di concentrazione o elettrici. Utilizzando queste membrane le specie chimiche di grandezza simile e con simile coefficiente di diffusività, possono essere separate efficacemente quando la loro concentrazione differisce in maniera significativa.
- Membrane asimmetriche: sono costituite da uno strato molto sottile (0.1-1.0 micron) su una struttura spessa e porosa (100-200 microns). Lo strato sottile agisce come una membrana selettiva. Le caratteristiche della separazione dipendono dal tipo di materiale della membrana e la velocità del trasporto di massa è determinata principalmente dallo spessore dello strato. La struttura porosa sottostante agisce da supporto per lo strato fragile e sottile ed ha un effetto trascurabile sulle caratteristiche di separazione.
- Membrane a carica elettrica: sono membrane con scambio di ioni e consistono di gel altamente gonfi contenenti cariche fisse positive o negative. Sono utilizzate soprattutto nell'elettro-dialisi e nelle celle a combustibile (Nafion<sup>®</sup>).

- Membrane liquide: utilizzano un vettore per trasportare selettivamente i componenti come ioni metallici con un'elevata velocità di attraversamento dell'interfaccia della membrana.

Per la separazione dell'idrogeno da un flusso gassoso, sono disponibili in commercio soprattutto membrane solide polimeriche, principalmente per la depurazione del gas naturale. Nella fig. 10 è illustrato il funzionamento delle membrane a fibra cava che operano con permeazione selettiva; per separare un gas acido dal gas naturale.

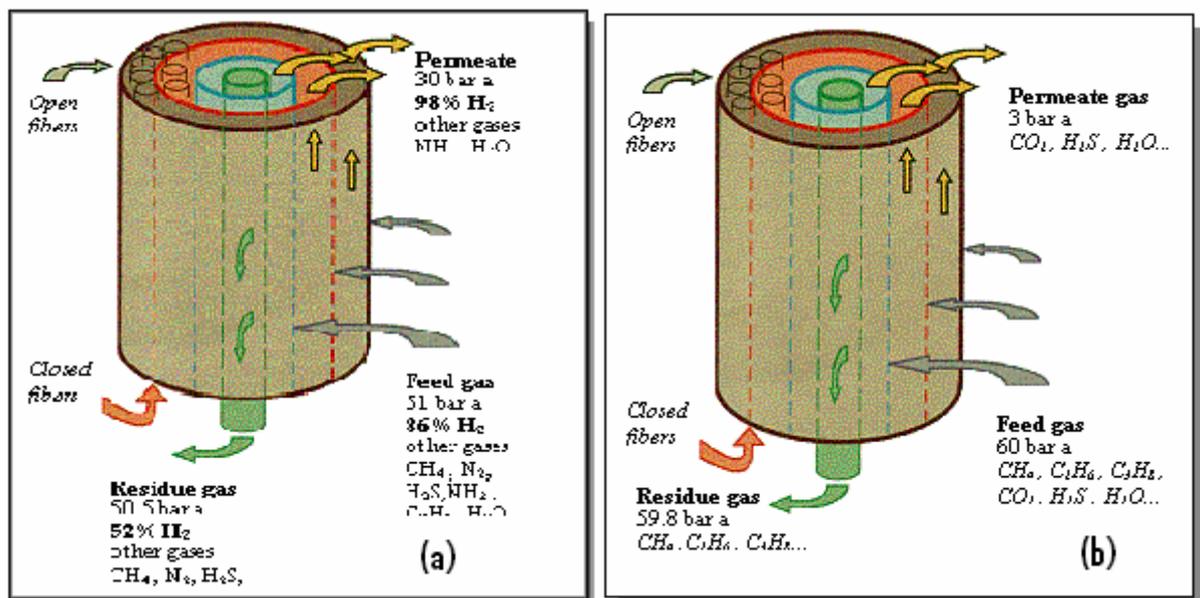


Fig. 1.10 Membrane a fibra cava; a) flusso di permeato concentrato in H<sub>2</sub> dall'86% al 98%; b) separazione selettiva di gas acidi: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S [16]

Questo tipo di membrane, commercializzate dalla *Airliquide*, sono basate su acetato di cellulosa, polisolfonico e poliammide e non sono specifiche per la separazione dei flussi gassosi, bensì per il gas naturale. Più

in particolare la membrana in fig. 10a permette la concentrazione in H<sub>2</sub> del gas permeato grazie ad una velocità di permeazione relativa diversa per i vari componenti, come riportato dallo schema seguente [16]:

Relative Permeation Rates														
Fast	H <sub>2</sub> O	He	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	O <sub>2</sub>	Ar	CO	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Slow

Fig. 1.11 Velocità di permeazione relativa di alcuni gas per la membrana

## BIBLIOGRAFIA

- [1] H. C. Rowles, D. M. Nicholas, H. L. Vines, M. F. Hilton, *Energy prog.* 61 (1986) 3, 25-32.
- [2] W. Förg, *Chem. Process Eng. (London)* 52, (1971), 57-68.
- [3] A. Haslam, P. Brooks, H. Isalsky, *Hydrocarbon process.* 55 (1976) no. 1, 103-106.
- [4] W. Scholz, *Linde-Ber. Tech.Wiss.* 45 (1979) 9-17 (Linde Reports on Science and Technology).
- [5] B.J. Grotz, *Hydrocarbon process*,46, (1967), 197-202.
- [6] W. Förg, *GWS Gas Wasserfach: Gas/Erdgas* 113 (1997) 538-540.
- [7] Ullmann's, *Encyclopedia of industrial chemistry* (2003) 6° edition WILEY-VCH
- [8] K. Knoblauch, H. Jüntgen,, W. Peters, *Erdöl Khole Erdgas Petrochem.* 32 (1997) no. 12, 551-556.
- [9] F. G. Wießner, *Gas separation and purification*, 2 (1980) no. 3, 115-119.
- [10] SASOL 2-3, *Impianto di Secunda.* J. C. Van Dyk, M.J. Keyser, M. Coertzen, *International Journ. of Coal Geology*, 65 (2006) 243-253.
- [11] T. C. Golden, E. Landis, *US patent no. 2003/0167921* (2003) Applicant: Air product and chemical industries, Inc.

- [12] W. P. Schmidt, D. P. Zwillig, A. D. Wright, M. A. Kalbassi, C. J. Raiswell, *US patent no. 2006/0225569* (2006) Applicant: Air product and chemical industries.
- [13] K. A. Lokhandwala, R. W. Baker, *US patent no. 6592749*, Applicant: Membrane Technology and research, Inc.
- [14] Pasquon, Chimica Industriale I, Città Studi, Milano,
- [15] Engelhard Min & Chem., US patent 4238468 (1980)
- [16] <http://www.medal.airliquide.com/en/membranes/carbon/index.asp>

## **CAPITOLO 2: SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI METAL-ORGANIC FRAMEWORK**

### **2.1 Terminologia**

Fin dal passato sono stati descritti una miriade di solidi contenenti ioni metallici legati fra loro da varie specie molecolari. Questo gruppo di composti è stato chiamato in vari modi: metal-organic framework, polimeri coordinati, materiali ibridi organici-inorganici e zeoliti organiche [1-5]. Alcune distinzioni possono essere fatte osservando la composizione di questi materiali, distinguendo solidi costruiti da grandi cluster inorganici connessi fra loro con “corti” leganti da composti con cationi metallici isolati inseriti in elaborate strutture organiche precedentemente sintetizzate.

Il termine polimeri coordinati risulta senza dubbio il più controverso per la definizione dei materiali in esame, perché non risulta semplice la definizione del monomero da cui si dovrebbe poi generare il polimero finale. Un solido invece, per essere chiamato Metal-Organic Framework dovrebbe mostrare gli attributi che questo termine implica: forti ponti (metallici) che provvedono alla robustezza e che legano unità (organiche) facilmente modificabili mediante sintesi organiche e una struttura geometrica ben definita. Per questi motivi il termine Metal-Organic Framework risulta il migliore per la definizione di questi tipi di materiali che escono alla ribalta

solo negli ultimi 20 anni [6-7]. Le proprietà finali del solido, inoltre, implicano che l'elevata cristallinità è un'importante criterio che stabilisce le relazioni fra struttura e proprietà macroscopiche [8].

La sintesi dei MOF richiede non solo la selezione e/o preparazione dei moduli desiderati ma anche informazioni su come questi si possano assemblare nel solido finale. A questo punto risulta utile definire il concetto di unità costruttrice secondaria (secondary building units SBUs) come entità strutturale che viene adottata dall'analisi delle strutture zeolitiche [9]. Le SBUs sono figure geometriche semplici che sono rappresentate da cluster inorganici, o sfere coordinative, legate insieme da componenti organici per formare la matrice o framework finale (fig.1).

La maggior parte di queste unità sono state osservate in forma molecolare (nel solido finale) [10-11], e generalmente non sono introdotte direttamente ma si formano in situ sotto specifiche condizioni di sintesi.

Il successo di una SBU, nella costruzione di un open framework, risiede sia nella rigidità che nella direzionalità dei legami che devono essere attentamente mantenuti durante il processo di assemblamento (sintesi).

L'approccio concettuale dal quale un metal-organic framework è costruito e assemblato si chiama sintesi reticolare ed è basato sull'identificazione di come i building block vengono assemblati a formare una rete o reticolo.

E' stato ipotizzato, e infine osservato per un gran numero di composti, che le varie tipologie di network adottate nei MOF sono rappresentate solo da un piccolo numero di strutture semplici e altamente simmetriche [12].

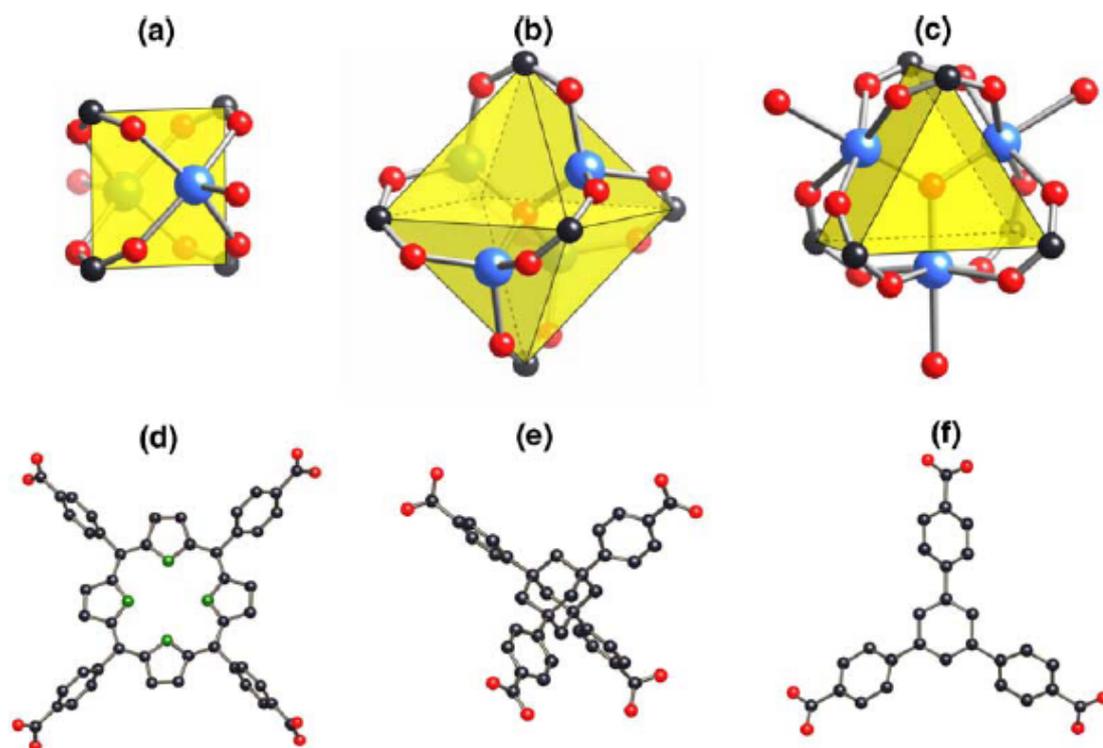


Figura 2.1: Rappresentazione di SBUs che si trovano comunemente in materiali di tipo MOF, (a) una struttura quadratica con due siti leganti terminali, (b) cluster ottaedrico a base di zinco, (c) prisma a base triangolare con tre siti leganti terminali. Le SBU inorganiche sono connesse fra loro da unità organiche che presentano legami carbossilici terminali come (d) (e) ed (f), rispettivamente square tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin, tetrahedral adamantane-1,3,5,7-tetracarboxylic acid, trigonal 1,3,5-tris(4-carboxyphenyl)benzene. I metalli sono evidenziati da sfere di colore blu, il carbonio da sfere nere, l'ossigeno da sfere rosse l'azoto da sfere di colore verde. [13]

## 2.2 Sintesi

I fattori che devono essere considerati per approcciarsi alla sintesi di un nuovo Metal-Organic Framework sono innumerevoli; sicuramente la componente che riveste un ruolo chiave nella sintesi è la formazione e il mantenimento dell'integrità dei vari building blocks o SBUs che andranno poi a comporre il solido finale.

Le condizioni di sintesi devono inoltre essere abbastanza lievi da mantenere la funzionalità e la conformazione delle SBUs e queste devono essere abbastanza reattive da stabilire poi i legami che formeranno poi il solido finale.

Quando una SBU si forma nel gelo di sintesi, le condizioni operative devono essere compatibili con la mobilità e preservazione delle unità leganti, ovvero le parti terminali delle SBU. Tipicamente questo si ottiene mediante precipitazione del prodotto da una soluzione madre che funge da precursore e spesso anche da agente direzionale di struttura. Questo implica che i reagenti vengano completamente solubilizzati nel solvente utilizzato e quando un singolo cristallo viene formato, questo possa crescere mediante un meccanismo di cristallizzazione.

### 2.3 Meccanismo di Cristallizzazione

L.B. Sand [14] ha elencato i diversi fattori che operano nel complesso meccanismo di cristallizzazione nei seguenti punti:

- Precipitazione di una fase iniziale
- Dissoluzione di questa nel gelo
- Nucleazione del singolo cristallo dal gelo o dalla soluzione
- Cristallizzazione e crescita dei cristalli di queste strutture dal gelo o dalla soluzione
- Dissoluzione/ricristallizzazione della fase metastabile, e cristallizzazione di una nuova fase cristallina più stabile
- successiva nucleazione, cristallizzazione e dissoluzione di ulteriori fasi
- formazione dell'equilibrio di fase

Per identificare le specie presenti nella miscela di sintesi, vengono utilizzate diverse tecniche [15]

- Analisi chimica delle differenti fasi per conoscere la distribuzione dei diversi componenti;
- Analisi a raggi X per seguire il processo di cristallizzazione e identificare la struttura del cristallo.
- Spettroscopia IR per ottenere informazioni sulla presenza di specie sub-strutturali nelle soluzioni e nella fase solida.

- Analisi termica che da informazioni sulla deidratazione e sulla decomposizione delle molecole organiche presenti nel prodotto solido.
- TEM, SEM e microanalisi danno informazioni sui cristalli, sulla loro dimensione e sulla loro distribuzione.

Accanto a queste tecniche ne esistono altre quali  $^{129}\text{Xe}$ -NMR per analizzare le vacanze che si hanno nella struttura [16], la X-photoelectron spectroscopy per determinare la composizione della superficie dei cristalli [17, 18].

## 2.4 Parametri fondamentali che influenzano la sintesi

I parametri fondamentali che influenzano la sintesi di un Metal-Organic Framework sono:

- *Temperatura di sintesi*: questo parametro influenza la velocità di reazione e inoltre garantisce la stabilità e la formazione dei cluster metallici e delle varie SBUs che si formano all'interno del gelo di sintesi. La temperatura ha inoltre la funzione di cambiare le proprietà dielettriche del solvente.
- *pH*: il pH del gelo di sintesi risulta di solito acido, anche per la presenza di reagenti di natura organica usualmente introdotti sotto forma di acidi carbossilici. Il controllo di questo parametro risulta importante anche per evitare la precipitazione di ossidi e idrossidi metallici che si depositerebbero come corpo di fondo e inibirebbero il processo di sintesi.
- *Precursore metallico*: il metallo utilizzato per la sintesi di un MOF viene scelto non solo in base alla SBU che deve andare a formare, ma anche in funzione della sua solubilità nel solvente utilizzato per la reazione. La natura del precursore metallico influenza anche la natura del prodotto e la crescita dei cristalli [19].

- *Natura del solvente*: Il tipo di solvente utilizzato deve avere la proprietà di solubilizzare i reagenti e in alcuni casi funge da agente direzionale di struttura [13].

In letteratura si incontrano poi diverse tecniche utilizzate per la sintesi dei Metal-Organic Framework. Eddaoudi et al [20] hanno osservato che la lenta introduzione (o slow diffusion) di una base forte (Mono-Di o tri-etilammina) può essere ritenuto il passaggio chiave per iniziare il processo di sintesi vero e proprio. L'immissione di un'ammina può essere necessaria quando il legante organico utilizzato (come per esempio un acido carbossilico) necessita di essere deprotonato e si possano così formare i ponti necessari a far avvenire il processo di sintesi reticolare.

I precursori organici e inorganici utilizzati sono generalmente combinati tra loro in soluzioni diluite di solventi polari come acqua, alcoli, acetone o acetonitrile e riscaldati in recipienti chiusi fino alla temperatura desiderata. Di solito si utilizzano autoclavi in acciaio inox rivestite in Teflon® che operano in condizioni di pressione autogena.

Diversi tipi di solventi vengono spesso miscelati per variare la polarità della soluzione finale e influenzare così la crescita dei cristalli. Nel caso in cui risulti necessario la deprotonazione dell'organico da parte di basi forti si possono utilizzare liquidi come l'N,N metilpirrolidone che risulti essere un eccellente agente solubilizzante [13].

## 2.5 Tecniche Analitiche Di Caratterizzazione

### 2.5.1 Generalità.

Nel capitolo precedente si è descritto il processo di ottenimento della zeolite, ora invece, si vuole verificare se la zeolite, così ottenuta, possiede i requisiti necessari per la particolare applicazione. Tale verifica è fatta sottoponendo la zeolite ad una serie di analisi, in altre parole si procede alla caratterizzazione del prodotto finale. Nel caso in cui i risultati dovessero essere negativi si procede effettuando delle modifiche, o direttamente sul prodotto finale oppure agendo sul gel di sintesi.

Le principali tecniche di caratterizzazione applicate alle zeoliti si possono classificare in:

- *analisi diffrattometrica ai raggi X (XRD);*
- *microscopia a scansione elettronica (SEM) e energy dispersive X-ray analysis (EDX);*
- *metodi termogravimetrici;*
- *analisi chimica (assorbimento atomico).*

### **2.5.2 Analisi diffrattometrica ai raggi X (XRD).**

L'analisi diffrattometrica ai raggi X è una tecnica di caratterizzazione di grande importanza nello studio dei materiali cristallini, in quanto permette di individuare le posizioni relative degli atomi in un solido. La tecnica si basa sul fatto, che la distanza tra gli atomi del reticolo è dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) dei raggi X; perciò i raggi penetrando nel reticolo cristallino subiscono fenomeni di diffrazione [21].

Quando la superficie dei piani degli atomi del cristallo (tra di loro equidistanti e paralleli), viene colpita da un fascio di raggi X, con un angolo di incidenza  $\theta$  rispetto agli stessi piani reticolari, una parte viene diffusa dagli atomi del primo piano, un'ulteriore parte viene diffusa dagli atomi del secondo piano e così via per quelli sottostanti. I raggi diffusi, dai vari piani, hanno un angolo di diffrazione uguale a quello di incidenza,  $\theta$  e inoltre, danno luogo ad un'interferenza, che può essere costruttiva o distruttiva. In particolare, è costruttiva se i raggi riflessi sono in fase e in questo caso lo strumento segnala un picco d'intensità; mentre, è distruttiva se i raggi sono in opposizione di fase, per cui lo strumento non rileva alcun picco.

Per capire meglio ciò che succede durante l'analisi diffrattometrica, si fa riferimento alla trattazione proposta da W.L.Bragg, relativa alla diffrazione dei raggi X sui cristalli.

Si consideri, quindi, un reticolo cristallino costituito da una serie di atomi disposti ordinatamente, come schematizzato nella figura seguente:

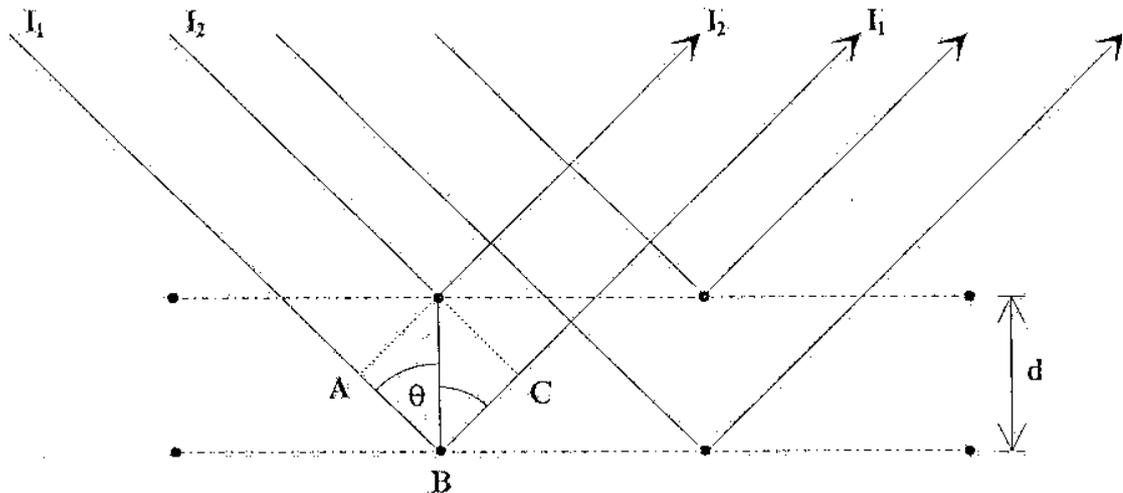


Figura 2.2 – diffrazione dei raggi X su un cristallo.

dove con  $I_1$  e  $I_2$  si sono indicati due generici raggi X incidenti, secondo un angolo  $\theta$ , rispetto ai piani degli atomi distanti  $d$ , mentre,  $I_1'$  e  $I_2'$  rappresentano i raggi riflessi.

Affinché i raggi riflessi siano in fase e non si annullino è necessario che il ritardo di  $I_2'$  rispetto a  $I_1'$  sia uguale ad un numero intero,  $n$ , di lunghezza d'onda ( $\lambda$ ).

Indicando, quindi, il ritardo come:

$$AB + BC = n \lambda$$

ed essendo:

$$AB = BC = d \sin \theta$$

si ha:

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

Dalla relazione precedente, nota come *legge di Bragg*, si riesce a risalire al valore della distanza (d) tra i piani reticolari, essendo noti  $\lambda$  e  $\theta$ .

In questo modo si ottiene una descrizione completa della struttura cristallina.

Il campione di materiale da sottoporre ai raggi X deve essere finemente ed omogeneamente macinato, in modo da avere un gran numero di piccoli cristalli orientati in qualsiasi direzione, per rendere possibile condizioni di riflessione per ogni angolo  $\theta$ .

Una volta ottenuto il risultato dall'analisi diffrattometrica, sotto forma di spettro, questo viene confrontato con quelli relativi a campioni standard forniti dalla ASTM (American Society for Testing Materials).

In queste tabelle sono riportate le distanze d e le intensità dei picchi per più di 10.000 materiali cristallini puri.

L'identificazione di una particolare sostanza, consiste nell'esaminare innanzitutto il picco più intenso, il cui valore deve coincidere o differire di poco da quello teorico e successivamente, si passa ad analizzare i picchi di

minore intensità. Nel caso in cui è presente una sola fase cristallina basta, il confronto fra tre o quattro picchi per identificarla [21].

### **2.5.3 Microscopia elettronica a scansione (SEM) e energy dispersive**

#### **X-ray analysis (EDX) [22]**

Le tecniche di caratterizzazione, denominate SEM e EDX, permettono di osservare e caratterizzare sostanze cristalline (organiche e non), analizzando le seguenti proprietà:

- morfologia dei cristalli;
- Distribuzione delle dimensioni dei cristalli;
- superficie esterna: permette di individuare eventuali anomalie;
- purezza della fase: fornisce informazioni sull'eventuale presenza di altri tipi di cristalli o la presenza di materiale amorfo.

Il principio di funzionamento, di entrambe le tecniche, è basato sull'utilizzo di un sottile fascio di elettroni, che colpisce la superficie del campione da analizzare. Tale fascio può essere statico (fisso in una ben determinata direzione), oppure può spaziare tutta la superficie del campione in esame.

I segnali generati da tale fascio di elettroni, possono essere di diversi tipi: elettroni secondari, elettroni diffratti di ritorno, elettroni di Auger, raggi X caratteristici e fotoni di varia energia. Ognuno di questi segnali fornisce informazioni relative alle caratteristiche del campione.

In modo particolare gli elettroni secondari e quelli diffratti di ritorno, sono i segnali di maggiore interesse nella tecnica SEM e sono quelli che variano in

funzione della morfologia del materiale. L'emissione degli elettroni secondari, interessa il volume vicino alla superficie di impatto del fascio e ciò consente, di ottenere immagini tridimensionali ad alta definizione, che possono essere impressionate su pellicola fotografica. A seconda della profondità, alla quale penetra il raggio e dell'effetto ombra del rilievo generato dagli elettroni secondari, varia la tridimensionalità delle immagini ottenute.

Nel caso della tecnica EDX è importante, invece, il fascio di raggi X diffratti, emesso dalla superficie del campione in seguito al bombardamento di elettroni. In seguito all'analisi di tali raggi si ricavano informazioni qualitative e quantitative sulla composizione della superficie bombardata. L'analisi quantitativa si realizza diagrammando i dati in modo opportuno; l'altezza dei picchi non fornisce l'esatta misura della concentrazione, poiché non tutti gli elementi sono eccitati allo stesso modo.

Per entrambe le tecniche di caratterizzazione, il campione è disposto su una superficie lucida metallica in modo da non interferire con i contorni del cristallo. Su tale superficie è applicato uno strato adesivo, in modo da fissare il campione. Successivamente si procede alla metallizzazione del campione, con grafite o con oro, in modo da garantire una buona conducibilità [21].

I cristalli rilevati dalla SEM hanno dimensioni che vanno dai 20nm a 20 $\mu$ m.

#### **2.5.4 Metodi termogravimetrici.**

I metodi termici di analisi, consentono di rilevare tutte le proprietà delle zeoliti legate alla temperatura.

Tra questi metodi si possono citare i seguenti:

- *analisi termogravimetria (TGA);*
- *analisi termogravimetria differenziale (DTG);*
- *analisi termica differenziale (DTA) e*  
*analisi calorimetria differenziale a scansione (DSC);*

Per i metodi di analisi appena elencati, si procede allo stesso modo dal punto di vista operativo.

Il campione da caratterizzare, di quantità nota, è riposto in un crogiuolo in platino o in allumina, mentre, in un altro (identico al primo) si trova una sostanza di riferimento. Tale sostanza deve avere peso simile a quella da analizzare e non deve presentare cambiamenti di fase o decomposizione, nell'intervallo di temperatura a cui avvengono le prove.

Le analisi termiche possono essere effettuate in ambienti controllati (azoto, aria, argon, ecc.) oppure sottovuoto. Durante le analisi si registrano differenze di peso e di calore (assorbito o sviluppato), dovute a differenze di temperatura e da tali variazioni si ricavano importanti informazioni per la caratterizzazione del materiale.

➤ **Analisi termogravimetrica (TGA).**

Tale analisi controlla la variazione del peso subita dal campione, quando esso è sottoposto ad un gradiente lineare di temperatura. Lo strumento che rileva tale variazione, è una bilancia analitica provvista di un meccanismo di controllo del riscaldamento del campione, detta termobilancia. I risultati ottenuti, da tale analisi, consentono di diagrammare il peso del campione contro la temperatura, ottenendo, così, il termogramma. Tali diagrammi forniscono informazioni relative alle trasformazioni che avvengono all'interno della struttura cristallina al variare della temperatura [21].

➤ **Analisi termogravimetrica differenziale (DTG).**

È una tecnica di analisi indiretta e fornisce la derivata prima della perdita di peso del campione, in funzione della temperatura, nell'unità di tempo. In pratica identifica, con maggiore precisione, i punti in cui l'analisi termogravimetrica (TGA) presenta dei punti di flesso. Entrambe le analisi, DTG e TGA, nel caso delle zeoliti, consentono di quantificare l'acqua e il catione organico presenti nella struttura cristallina.

➤ **Analisi termica differenziale (DTA) e analisi calorimetrica differenziale a scansione(DSC).**

Con queste tecniche si possono monitorare eventuali reazioni chimiche o variazioni di fase, che avvengono nel campione, quantificando il calore assorbito o liberato, per incrementi lineari di temperatura.

Lo strumento utilizzato è un calorimetro differenziale.

L'analisi termica differenziale, DTA, dà buone indicazioni sulla temperatura alla quale avvengono le trasformazioni e sul segno di tali trasformazioni (endotermiche o esotermiche).

L'analisi calorimetrica differenziale a scansione, DSC, invece, fornisce informazioni sul calore assorbito o ceduto.

In entrambi i casi una reazione endotermica produce sul diagramma un minimo, mentre una esotermica produce un massimo.

### **2.5.5 Spettrometria di massa ICP**

Un plasma accoppiato induttivamente (Inductively-Coupled Plasma, ICP) risulta dalla interazione di un campo di radiofrequenze (RF) con un gas opportuno, nella pratica corrente quasi sempre argon.

Il plasma viene generato tramite un flusso tangenziale di argon all'interno della cosiddetta torcia, ossia di un sistema concentrico di tubi di quarzo. Una spirale di rame circonda la parte superiore della torcia ed è collegato ad un generatore di RF. Il plasma si innesca quando il gas viene reso conduttore tramite una scarica elettrica ausiliaria che induce una prima, parziale ionizzazione del gas stesso.

All'interno del campo magnetico indotto gli ioni e gli elettroni così formati sono costretti a seguire un percorso circolare dando luogo ad una serie di collisioni, il cui effetto netto è la ionizzazione rapidissima del gas fino alla produzione completa del plasma all'interno della torcia. Il plasma appare come una fiamma intensa e luminosa a base toroidale. Questa è detta zona di induzione perché in essa ha luogo il trasferimento dell'energia dalla spirale di rame al plasma stesso.

Molte delle caratteristiche analitiche uniche della torcia ICP sono legate a questa configurazione che consente l'introduzione di campioni, opportunamente nebulizzati, nella zona centrale del plasma, la cui alta

temperatura (tra i 5000 ed i 7000 K) provvede a rimuovere il solvente ed a vaporizzare il soluto, a sua volta subito atomizzato e ionizzato.

Tutti questi processi avvengono in maniera istantanea e con una elevata efficienza e, unitamente alle altre proprietà già menzionate, fanno della torcia ICP una sorgente ad altissime prestazioni sia in spettrometria di emissione atomica (AES) che di massa (MS) per la determinazione di elementi in traccia ed ultratraccia.

Nell'ICP-MS il flusso gli ioni generati nella torcia viene convogliato attraverso opportuni dispositivi (denominati sampler e skimmer) che hanno lo scopo principale di conciliare la pressione atmosferica di lavoro della torcia con le condizioni di vuoto spinto tipiche di uno spettrometro di massa.

Il flusso viene poi fatto passare attraverso un sistema di lenti ioniche per essere quindi separato nelle sue componenti in base al rapporto massa/carica.

Ciascuna specie raggiunge infine il rivelatore per la quantificazione. Le versioni oggi più diffuse delle apparecchiature ICP-MS si differenziano per i sistemi di discriminazione delle masse, sostanzialmente riconducibili a dispositivi quadrupolari (Quadrupole, Q) o a settore magnetico (Sector Field, SF).

I primi possiedono un potere risolutivo di gran lunga inferiore rispetto a quello offerto dai secondi e sono, pertanto, assai più suscettibili alle interferenze di massa, soprattutto nell'intervallo da 50 a 80 unità. Questo

svantaggio è tuttavia oggi significativamente ridotto dalla possibilità di inserire prima dell'analizzatore quadrupolare una cella dinamica di reazione od una cella collisionale, che, con modalità diverse nei due casi, consentono di diminuire sensibilmente per via chimica la presenza di masse interferenti.

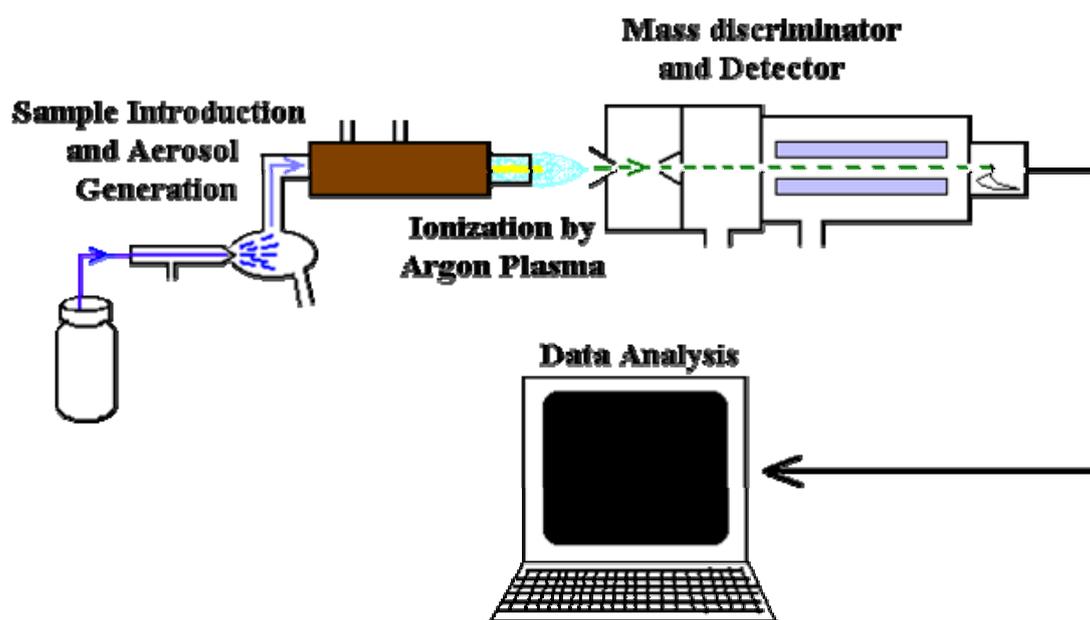


Fig. 2.3 Rappresentazione schematica dell' ICP – MS

La tabella seguente mostra dei limiti di rilevazione di alcuni elementi:

<b>Elemento</b>	<b>Limite di rilevabilità [ppt]</b>
U, Cs, Bi	Meno di 10
Ag, Be, Cd, Rb, Sn, Sb, Au	10-50
Ba, Pb, Se, Sr, Co, W, Mo, Mg	50-100
Cr, Cu, Mn	100-200
Zn, As, Ti	400-500
Li, P	1-3 ppb
Ca	Meno di 20 ppb

Tab. 2.1 Limiti di rilevabilità di alcuni elementi

### 2.5.6 Analisi di adsorbimento/desorbimento di gas

L'adsorbimento fisico di gas, nel quale sono coinvolte solo forze di tipo Van der Waals tra solido adsorbente e gas adsorbito (inerte), permette di quantificare il valore medio di proprietà importanti dei solidi porosi, come l'area specifica superficiale, il volume e la dimensione dei pori. Il gas inerte più utilizzato in questa analisi è l'azoto, ma possono essere condotte anche analisi di adsorbimento/desorbimento di argon. L'utilizzo di tale gas, però, consente la valutazione solo dell'area superficiale e non della distribuzione della dimensione dei pori.

Il fenomeno di adsorbimento di un gas in un solido poroso è, generalmente, costituito da quattro fasi successive tra loro.

All'interno di un'isoterma di adsorbimento di azoto questi tratti sono identificati da cambi di pendenza (come riportato in Figura 4.3) e corrispondono a fenomeni fisici ben precisi.

Osservando la Figura 4.3, questi fenomeni possono essere così definiti:

**A-B** : riempimento dei micropori, con formazione del monostrato;

**B-C** : arricchimento del monostrato;

**C-D** : deposizione del multistrato;

**D-E** : condensazione del gas.

A seconda del tipo di solido poroso, inoltre, l'isoterma di adsorbimento di azoto può essere differente.

E' proprio la dimensione dei pori della struttura di ogni materiale ad influenzare i quattro fenomeni fisici dell'adsorbimento di un gas.

In Figura 4.4 sono riportate le principali isoterme di adsorbimento/desorbimento di azoto di differenti solidi porosi.

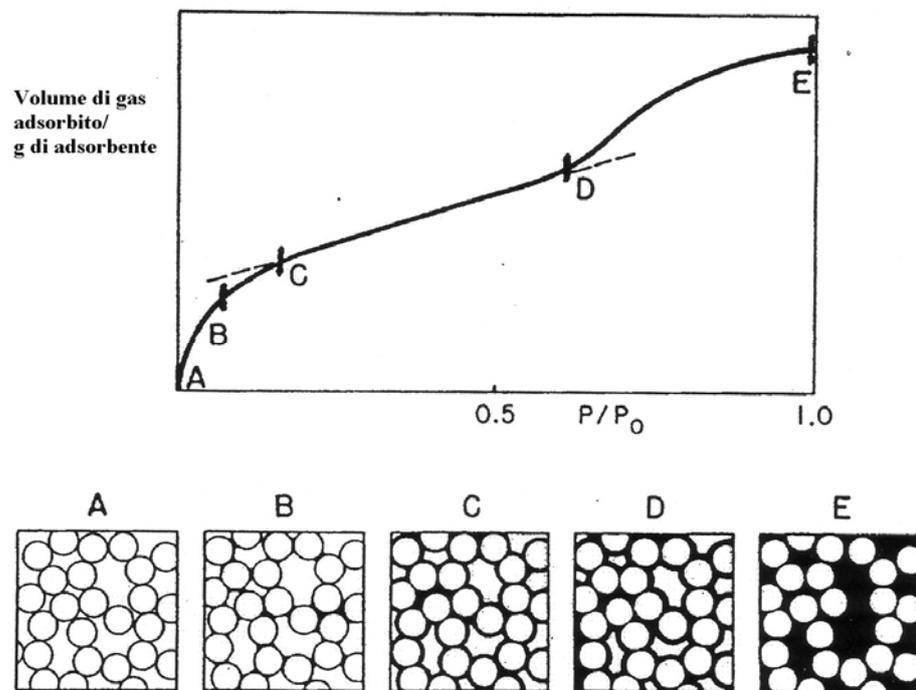


Figura 2.4 Fenomeni tipici dell'Adsorbimento di azoto in un solido poroso

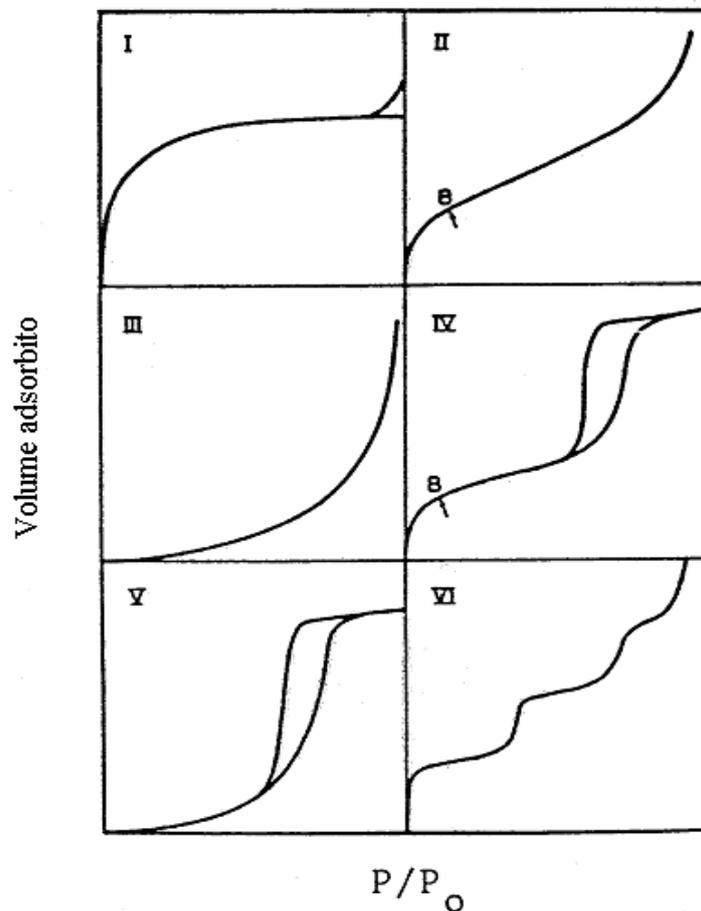


Figura 2.5 Principali tipi di isoterme di adsorbimento di azoto

I sei tipi di adsorbimento corrispondono rispettivamente a:

- I. Campione microporoso (pori di diametro  $< 20 \text{ \AA}$ );
- II. Campione macroporoso: la deposizione di un multistrato segue la formazione completa del monostrato (punto B). La pendenza del tratto di curva che rappresenta la formazione del monostrato indica l'intensità delle interazioni adsorbato/adsorbente;
- III. Campione macroporoso con deboli interazioni adsorbato/adsorbente;

- IV. Campione mesoporoso: monostrato, multistrato e condensazione capillare, dovuta al riempimento dei mesopori.
- V. Campione mesoporoso con deboli interazione adsorbato/ adsorbente.
- VI. Adsorbimento multistrato per gradi su superfici altamente uniformi.

In genere le isoterme di adsorbimento possono anche esibire un ciclo di isteresi, cioè le isoterme di adsorbimento e di desorbimento non sono coincidenti.

Nella Figura 4.5 sono riportati cinque tipi di cicli di isteresi che corrispondono a differenti forme dei pori:

- A.** Pori cilindrici: i due rami delle isoterme saranno tanto più vicini quanto più il diametro dei pori è uniforme
- B.** Pori a *buca da lettere*, tra piani paralleli
- C.** Pori conici
- D.** Pori tra piani non paralleli
- E.** Pori a *collo di bottiglia* o cavità tra sfere impilate.

Per determinare in maniera corretta l'isoterma di adsorbimento/desorbimento il materiale deve essere preventivamente sottoposto ad un trattamento di degasaggio in modo da rimuovere le molecole eventualmente adsorbite sulle pareti dei pori.

Le condizioni di degasaggio ottimali (temperatura e pressione residua) dipendono dal particolare sistema gas/solido.

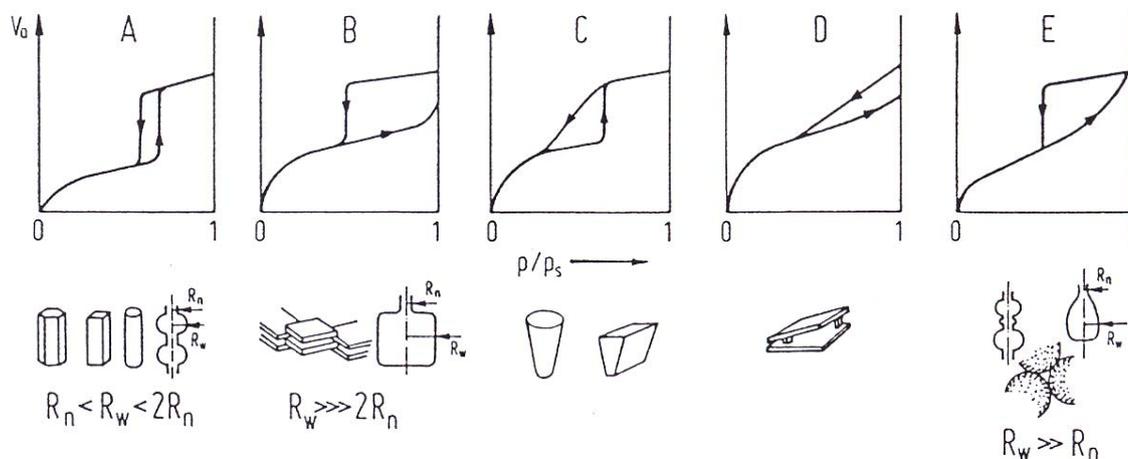


Figura 2.6 Cinque tipi di cicli di isteresi e rispettive forme dei pori.

Il materiale, una volta degasato, viene portato a 77 K (-195.8°C), che rappresenta la temperatura di saturazione dell'azoto.

A questa temperatura, infatti, la tensione di vapore dell'azoto è uguale alla sua pressione parziale.

Il sistema di raffreddamento della buretta che contiene il campione è, infatti, ottenuto tramite un dewar contenente azoto liquido, il quale permette di mantenere la temperatura a 77K.

Mediante un apparecchio che effettua misure volumetriche o gravimetriche, si valuta la quantità di gas adsorbita dal solido per vari livelli di pressione, costruendo in tal modo l'isoterma di adsorbimento.

Lo strumento d'analisi utilizzato è un MICROMERITICS ASAP 2020, costituito da un sistema di campionamento, un'unità di controllo analitica, due pompe per il vuoto e un sistema di raffreddamento.

Tutti i campioni analizzati sono preventivamente degasati mediante una rampa di riscaldamento di 2 °C/min fino alla temperatura desiderata (120 ÷ 220 °C) per un tempo di 8 ore.

### ➤ **Valutazione dell'area superficiale**

L'area specifica superficiale ( $A$ ), cioè l'area superficiale di 1 grammo di solido, può essere messa in relazione con la capacità del monostrato adsorbito ( $n_m$ ); questa è definita come le moli di adsorbato presenti in un singolo strato di molecole (il monostrato) che ricopre la superficie del solido di massa unitaria.

L'equazione che lega  $A$  e  $n_m$  è la seguente:

$$A = n_m a_m L$$

dove  $a_m$  è l'area media occupata da una singola molecola di adsorbato nel monostrato completo e  $L$  è il numero di Avogadro. Per l'azoto si assume un valore  $a_m = 16.2 \text{ \AA}^2$ .

Brunauer, Emmet e Teller hanno avanzato una teoria per la valutazione della capacità del monostrato detta BET.

La teoria BET si basa sul modello cinetico proposto da Langmuir che considera lo stato di equilibrio del processo di adsorbimento alla condizione di uguaglianza tra le velocità di condensazione delle molecole sui siti liberi e quella di evaporazione dai siti occupati.

Il risultato della teoria BET è espresso come segue:

$$\frac{P}{n \cdot (P^0 - P)} = \frac{1}{n_m \cdot c} + \frac{c - 1}{n_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P^0}; \quad [21]$$

dove  $P^0$  è la tensione di vapore dell'adsorbato alla pressione  $P$ , 'c' è un parametro che dipende dalla temperatura dell'adsorbato considerato.

Questi dati vengono fuori dall'isoterma di adsorbimento sperimentale.

Se la l'equazione della BET è rispettata, i dati sperimentali  $P/n(P^0-P)$  contro  $P/P^0$ , si dispongono su una linea retta con pendenza

$$s = (c - 1)/n_m c \text{ ed intercetta } i = n_m c.$$

La soluzione di queste due equazioni fornisce il valore del parametro 'c' e della capacità del monostato  $n_m$ :

$$c = s/i + 1; \quad n_m = 1/(s+1).$$

Il parametro  $c$  indica la differenza di energia tra l'adsorbimento sulla superficie e la condensazione dell'adsorbato, ed è pari a:

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

dove:  $E_1$  è l'entalpia molare d'adsorbimento delle molecole del primo monostrato e  $E_L$  è l'entalpia di liquefazione dell'adsorbato.

Alti valori del parametro  $c$  indicano forti interazioni adsorbato/adsorbente e dipendono dalla pendenza del tratto di riempimento del monostrato.

Più è elevata questa pendenza, più è elevato il valore di  $c$  e più forti sono le interazioni adsorbente/adsorbato.

Elevati valori di  $c$  possono portare alla non validità dell'equazione BET sui dati sperimentali, poiché la stessa equazione linearizzata determina un'intercetta negativa.

È da evidenziare che l'equazione BET è valida solo nell'intervallo di pressione relativa tra 0.05 e 0.20, cioè in quel tratto dell'isoterma di adsorbimento in cui può avvenire non solo la completa formazione del monostrato ma anche l'incipiente formazione di un multistrato (punto B) o il completo riempimento dei micropori.

Per questo, l'equazione BET è molto più indicata nella valutazione dell'area specifica superficiale dei materiali mesoporosi, piuttosto che di quelli microporosi.

Per questi ultimi è, infatti, necessario attenersi ai valori di area specifica superficiale forniti dal modello di Langmuir, la cui teoria esclude la formazione di multistrati e considera tutti i siti di adsorbimento dell'adsorbente equivalenti tra loro.

Solo che quest'ultima ipotesi è molto poco veritiera nel caso di adsorbenti come le zeoliti.

Le limitazioni delle più utilizzate tecniche di valutazione delle proprietà dei materiali solidi porosi sono, soprattutto, nei confronti dell'analisi accurata del volume dei micropori di quei materiali che esibiscono una isoterma di adsorbimento intermedia tra il tipo I ed il tipo II.

L'aspetto di maggiore discussione è proprio il riempimento dei micropori, il quale determina inevitabilmente la formazione di multi-strati, non considerata nei principali modelli teorici.

I metodi empirici di Dubinin-Radushkevich e l'equazione di Kelvin, nel modello BJH (Barret, Joyner e Halenda), considerano fattori correttivi, nei loro modelli, che tengono conto della formazione di spessori multistrato alle pareti dei pori.

Infatti, per passare dal concetto di capacità microporosa di un materiale alla definizione del suo "volume microporoso" è necessario assumere che tutti i micropori siano completamente riempiti dalle molecole dell'adsorbato (lo stesso vale per il riempimento dei mesopori). In questo caso si può parlare di "effettivo volume dei micropori".

Negli ultimi anni, un nuovo modello per la valutazione delle proprietà dei materiali porosi, è rappresentato dal modello DFT (Density Functional

Teory). Questo modello parte da assunzioni differenti e considera interazioni non valutate dai tradizionali modelli.

Esso si basa su principi di meccanica statistica, assunti modelli di struttura del solido e precise tipologie di pori.

Tutti i pori della struttura del solido, anche se di dimensione differente, sono considerati essere della stessa regolare forma, ad esempio cilindrica o a piani paralleli.

L'adsorbato distribuito sulle pareti di questi pori è considerato come un fluido non omogeneo ed è caratterizzato da un profilo di densità differente all'interno del poro.

Secondo questa teoria, le interazioni solido-fluido e fluido-fluido influenzano il riempimento dei pori o la condensazione capillare.

Se la superficie di questi solidi è assunta essere omogenea, la presenza di una eterogeneità nell'energia di adsorbimento del gas è attribuibile alla distribuzione dei pori.

Il problema nasce se l'eterogeneità degli aspetti energetici dipende sia dalla chimica della superficie del solido che dalla struttura dei pori.

Dal punto di vista applicativo, questo modello è molto semplice, ma bisogna considerare che le sue applicazioni sono limitate ai materiali di cui si conosce bene la struttura, la quale deve essere costituita da pori di dimensione uguale e di ben definita tipologia.

L'applicazione del modello DFT su solidi porosi poco ordinati resta ancora oggi un punto di discussione.

Per tutte queste motivazioni, il modello BET resta ancora oggi quello più utilizzato per caratterizzare le strutture dei materiali solidi porosi.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Li, M. Eddaoudi, T.L. Groy, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 8571.
- [2] Y. Aoyama, *Topics Curr. Chem.* 198 (1998) 131.
- [3] P.J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 2639.
- [4] B. Moulton, M.J. Zaworotko, *Curr. Opin. SolidState Mater. Sci.* 6 (2002) 117.
- [5] S.L. James, *Chem. Soc. Rev.* 32 (2003) 276.
- [6] A.F. Wells, *Further Studies of Three-Dimensional Nets*, Monograph 8, Amer. Crystallogr. Assoc., Pittsburgh, 1979.
- [7] M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O.M. Yaghi, *J. SolidState Chem.* 152 (2000) 3.
- [8] A.F. Wells, *Three Dimensional Nets and Polyhedra*, Wiley, New York, 1977.
- [9] Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [10] W. Clegg, I.R. Little, B.P. Straughan, *Dalton Trans.* (1986) 1283.
- [11] W. Clegg, D.R. Harbron, C.D. Homan, P.A. Hunt, I.R. Little, B.P. Straughan, *Inorg. Chim. Acta* 186 (1991) 51.

- [12] M. O’Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O.M. Yaghi, *J. Solid State Chem.* 152 (2000) 3.
- [13] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi / *Microporous and Mesoporous Materials* 73 (2004) 3–14.
- [14] L. B. Sand, *Pure Appl. Chem.*, 52, 2105 (1980).
- [15] P. Bodart, J. B. Nagy, Z. Gabelica e E. G. Derouane, *J. Chem. Phys. Phys. Biol*, 83, 777, (1986).
- [16] T. Ito, J. Fraissard, J. B. Nagy, N. Dewaele, Z. Gabelica, A. Nastro e E. G. Derouane, *Stud. surf. science and Catal.*, 49 A, 579, (1989).
- [17] E. G. Derouane, J. P. Gilson, Z. Gabelica, C. Mousty-Desbuquoit and J. Verbist, *J. Catal.*, 71, 447, (1981)
- [18] R. M. Barrer, J. A. W. Baynham, F. W. Bultitude and W. M. Meier, *J. Chem. Soc.*, 195 (1959).
- [19] T. Loiseau et al *J. Solid state Chem.* 178 (2005) 621.
- [20] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, M. Reineke, M. O’keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* 34, (2001), 319-330.
- [21] G. W. Hwing, *“Instrumental methods of chemical analysis”*, Mc Graw-Hill, New York, 1985;
- [22] J. I. Goldstein, D.E. Newbury, P.Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, E. Lifshin *“Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis“*, Plenum press;

## **CAPITOLO 3: STATO DELL'ARTE DEI METAL-ORGANIC FRAMEWORK**

### **3.1 Stato dell'arte**

I Metal-Organic Framework, sono dei composti cristallini formati da ioni metallici uniti tra loro da leganti organici, che formano una struttura altamente microporosa.

Il concetto di polimero metallo-organico coordinato è noto fin dalla metà degli anni '60 [1] e la prima struttura tridimensionale con cavità ben definite è stata sintetizzata nel 1989 [2]. Successivamente l'uso di leganti organici di tipo carbossilico uniti a ioni metallici di vario genere è diventato interessante per creare composti con elevata stabilità strutturale e porosità, che hanno portato a definire una nuova classe di materiali chiamati MOFs (Metal-Organic Framework) [3].

Il legame che si instaura tra lo ione metallico e l'ossigeno conferisce alla struttura una eccezionale solidità che non collassa dopo che viene rimosso il solvente utilizzato per la sintesi [4]. Il risultato è un materiale cristallino che possiede bassa densità, elevata area specifica superficiale, elevato contenuto di metalli, elevata cristallinità; inoltre la grande varietà di leganti organici e ioni metallici che possono essere utilizzati, offrono

l'opportunità di variare con semplicità la dimensione dei pori e i centri metallici attivi.

I Metal-Organic Framework, per le proprietà suddette, possono essere utilizzati per la produzione di setacci molecolari ad elevata selettività, sensori o catalizzatori. I sensori possono essere realizzati quando le proprietà ottiche, elettroniche e magnetiche del framework sono alterate da interazione con diverse molecole gassose. Questo fenomeno è stato dimostrato in MOFs contenenti lantanidi luminescenti [5-6] o metalli di transizione con proprietà paramagnetiche [7-8].

Le proprietà catalitiche di molti materiali metallo-organici sono riportate in letteratura [9-15] e le applicazioni maggiori sono in reazioni di tipo ossido-riduzione.

Un importante campo di applicazione dei MOF è lo stoccaggio di gas. Per stabilire se la porosità del materiale sintetizzato è di tipo permanente risultano indispensabili misure di adsorbimento/desorbimento di gas [16-19]. Le isoterme di adsorbimento risultano di tipo I e le misure effettuate con azoto o argon mostrano aree specifiche superficiali maggiori di  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  [20-25] (vedi figura 1).

Prima della scoperta dei MOFs, i materiali cristallini che possedevano la massima area specifica superficiale, calcolata con il metodo di Brunauer-Emmett-Teller (BET), erano le zeoliti, con circa  $900 \text{ m}^2/\text{g}$  nel caso della

zeolite Y [26]. Di recente si sono trovati valori di BET maggiori di 4000  $m^2/g$  nel caso del MOF-177 [27] e del MIL-101 [28].

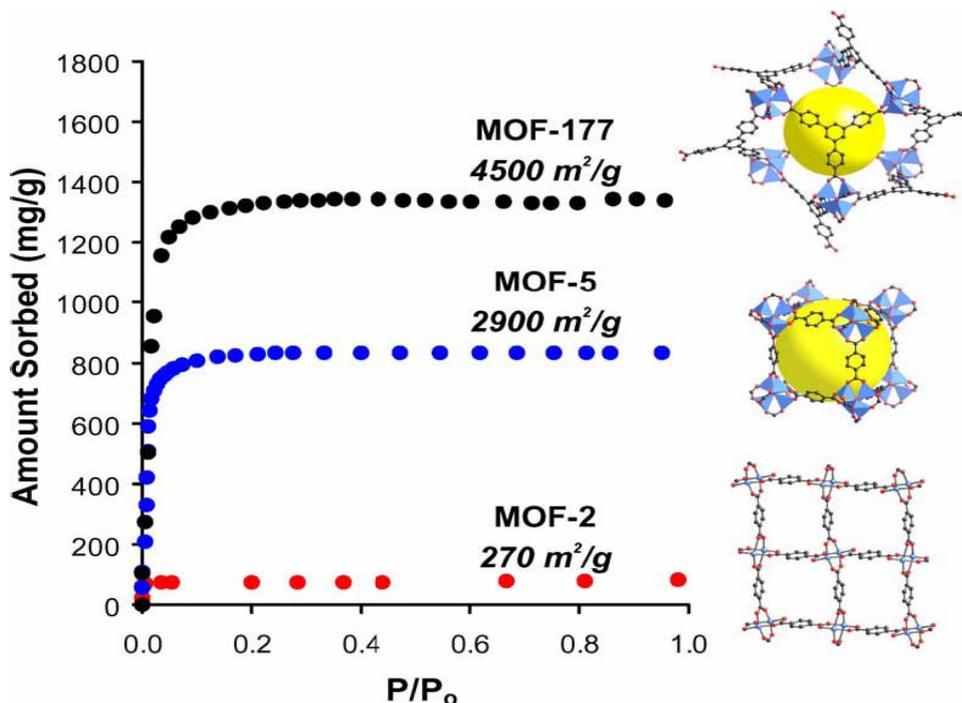


Figura 3.1: Isotherme di adsorbimento di azoto a 77 K per tre tipi di MOF [16]

I MOF vengono sintetizzati a partire da un gel di sintesi che contiene un acido carbossilico e un sale metallico, immersi in un solvente, di vario genere, che ha la funzione di solubilizzare i due composti. La reazione di sintesi viene portata avanti in autoclavi di tipo Morey, sia in agitazione che in modalità statica, che vengono poste ad una precisa temperatura per un tempo definito, sotto condizioni di pressione autogena [29].

Al termine della sintesi il solido formato viene recuperato mediante filtrazione, effettuato un'operazione di lavaggio con un solvente che possa eliminare il materiale non reagito [29-30] e poi essiccato a temperatura di circa 100 °C.

Esiste la possibilità di utilizzare una serie di innumerevoli leganti organici; i più utilizzati sono acidi organici di- o tri-carbossilici (dove la parte organica prevede gruppi benzenici, naphthalenici, bifenilici ecc.) e metalli di- o trivalenti come Zn, Cd, Cu, Mg, Fe, Al sotto forma di sali (per lo più nitrati e cloruri).

Le procedura standard per la sintesi prevedono inoltre l'aggiunta di una base forte [31, 32, 33] che possa deprotonare l'acido per far iniziare la reazione e l'agitazione del gel durante sintesi [30].

Inoltre per l'attivazione è richiesto uno scambio con cloroformio [29-30][34], e/o la calcinazione [35-36] che prevede di mantenere il solido ad una precisa temperatura per un tempo designato. Queste due operazioni servono ad allontanare dal solido il materiale non reagito, presente nei pori.

Bulow et al [37] hanno ottenuto risultati interessanti. Hanno preparato il  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$  (BTC = acido benzentri-carbossilico) variando tre parametri della sintesi: la temperatura, il solvente e l'agitazione del sistema. Si è riscontrato mediante l'utilizzo della microscopia a scansione elettronica che i cristalli formatasi mediante la sintesi idrotermale a temperatura di 150 °C

producevano dei cristalli di dimensioni ben definite a faccia bipiramidale (figura 2) come riportato da Caudo et al [38], e che una diminuzione della temperatura di 40 °C ne sfavoriva la formazione.

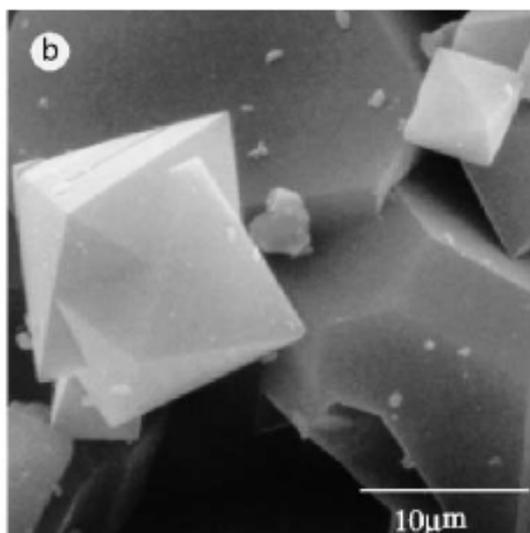


Fig. 3.2 Immagine dei cristalli di  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$  al microscopio elettronico [37]

Hanno inoltre osservato che variando il solvente, da etanolo a DMF (dimethylformamide) in condizioni di pressione atmosferica, si favoriva la reazione creando cristalli più definiti, e che l'agitazione del gelo durante la sintesi rallentava la formazione del  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$ .

Utilizzando poi il campione preparato a 150 °C mediante sintesi idrotermale, che presentava un'area specifica superficiale di 964  $\text{m}^2/\text{g}$ , hanno costruito, mediante un apposito apparato, delle isoterme di adsorbimento, a 25 °C, con vari gas per valutare le proprietà del materiale in applicazioni di gas separation. Si è così evidenziato una capacità di separare l'etilene, l'etano

e l'anidride carbonica nei confronti di ossigeno, metano e azoto, secondo la seguente sequenza:  $C_2H_4 > C_2H_6 > CO_2 \gg CH_4 > CO > N_2 > O_2$ .

Mueller et al [30] nel 2005 hanno sintetizzato il  $Cu_3BTC_2$ , l'IRMOF-1 (Zn-BDC, BDC= acido benzendi-carbossilico) e l'IRMOF-8 (Zn-NDC, NDC = acido naftalendi-carbossilico), rispettivamente con l'utilizzo di una reazione elettrochimica (Cu-MOF) e con un reattore raffreddato a temperatura di 130 °C. La procedura di sintesi per gli IRMOF (Isoretical metal-organic framework) prevede la formazione di un gelo a partire da nitrato di zinco e acido tereftalico e naftalenedicarbossilico, diversa da quella pubblicata da Yaghi nel 2003 [32].

Il Cu-MOF è stato poi testato per applicazioni di gas purification, dando un'ottima separazione del tetraidrotiofene in corrente di metano, e applicazioni di gas separation in cui si è potuto registrare una separazione completa per adsorbimento selettivo dello Xenon da una corrente di Kr (94%) e Xe (6%).

L'IRMOF-1 ha invece evidenziato una selettività di adsorbimento dello Xenon rispetto al Krypton e all'Argon, per pressioni fino a 20 bar, rispettivamente di 5:1 e 7:1.

Eddaoudi et al [39] hanno sintetizzato il MOF-2 e il MOF-5 (=IRMOF-1) studiandone le capacità adsorbenti nel caso di gas ( $N_2$ , Ar,  $CO_2$ ) e liquidi ( $CH_3OH$ ,  $C_6H_6$ ,  $CHCl_3$ ). Hanno potuto così riscontrare una

maggior capacità di adsorbimento del MOF-5, probabilmente dovuta alla enorme differenza tra le aree specifiche superficiali (2900 m<sup>2</sup>/g per l'IRMOF-1 e 270 m<sup>2</sup>/g per il MOF-2), anche se i due materiali erano stati preparati a partire dagli stessi reagenti ma con condizioni di sintesi differenti.

Gli studi sui MOF, come si può notare dalla letteratura, sono stati incentrati maggiormente su applicazioni di stoccaggio dell'idrogeno.

Nel 2003 Rosi et al [40] pubblicarono i primi risultati sull'adsorbimento di H<sub>2</sub> con l'IRMOF-1; si notò la quantità di idrogeno adsorbita era dell' 1 wt% a temperatura ambiente e 4.5 wt% a 77 K a pressioni di 0.8 bar.

Più in particolare, in tre diversi laboratori [27, 41, 42] si è trovato che la massima capacità adsorbente (H<sub>2</sub>) di questo materiale è di 5.4 wt% a 77 K. Questi valori sono due volte più grandi della migliore zeolite [43] e paragonabili a carboni attivi come l'AX21 [44, 45].

Il MOF-5 è formato da quattro unità di ZnO<sub>4</sub> con un atomo di ossigeno al centro legate da sotto unità di tipo ZnO<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> come si vede nella figura 3.3:

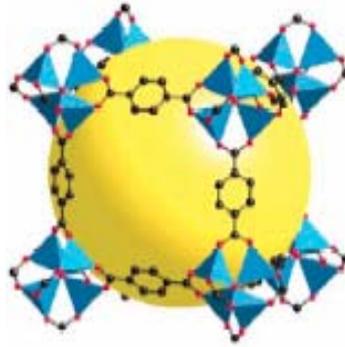


Fig. 3.3 Rappresentazione IRMOF-1

I cluster metallo-organici sono poi legati a formare un cubo da gruppi benzenici.

Cambiando l'acido di partenza con, per esempio, pirene, bifenile o naftalene dicarbossilati, si formano una serie di MOF chiamati isoreticolari che possiedono la stessa matrice ma dimensioni di pori differenti in base al legante organico utilizzato. In figura si può vedere una serie di rappresentazioni schematiche della struttura di MOF isoreticolari ampiamente studianti da Yaghi et al [51]

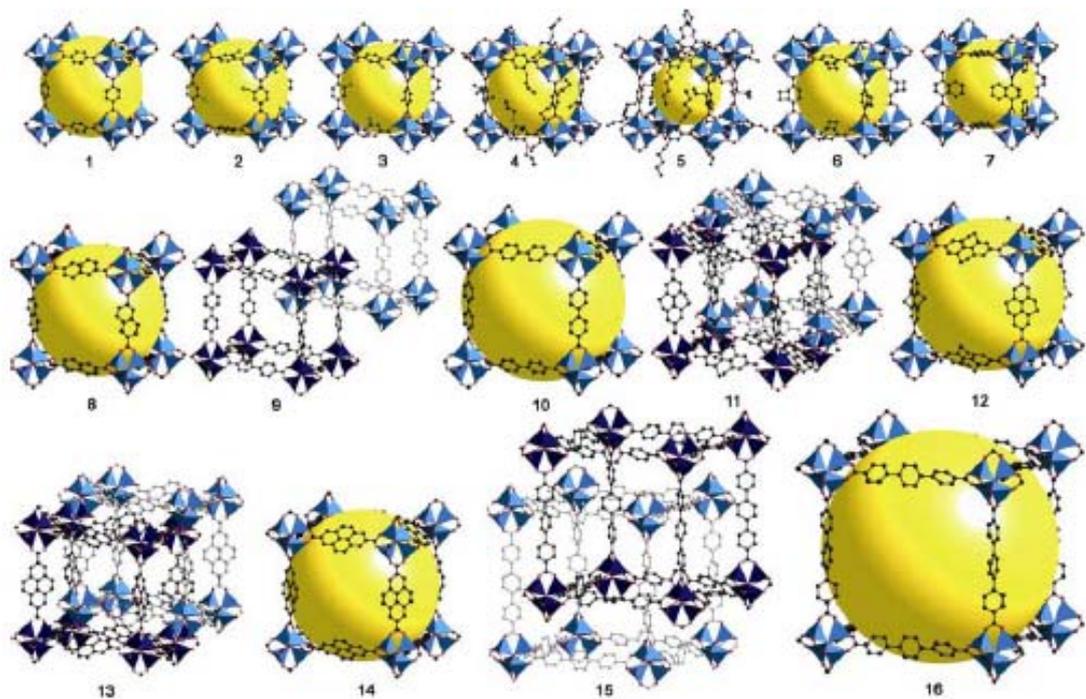


Figura 3.4: Rappresentazione di una serie di MOF isoreticolari; si nota come le SBUs metalliche sono identiche (a base di zinco) e i leganti organici sono diversi. Le sfere di colore giallo rappresentano lo spazio vuoto interno che si crea nel materiale e si ingrandisce all'aumentare della lunghezza del legante organico.

Rowsell et al [46] hanno studiato l'adsorbimento di idrogeno e azoto, in condizioni di equilibrio, con 5 differenti materiali a temperatura di 77 K e pressioni fino a 1 atm, (i risultati sono riportati in tabella 3.1)

<b>Materiale</b>	<b>N<sub>2</sub><sup>b</sup> ads [mg/g]</b>	<b>A<sub>sup.</sub><sup>a</sup> [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>H<sub>2</sub><sup>b</sup> ads [mg/g]</b>
IRMOF-1	965	3362	13.2
IRMOF-8	421	1466	15.0
IRMOF-11	548	1911	16.2
IRMOF-18	431	1501	8.9
MOF-177	1300	4526	12.5

Tab 3.1 a)calcolato calcolato assumendo un singolo strato di N<sub>2</sub> adsorbito, con il metodo di Langmuir; b) valori a 1 atm

evidenziando inoltre che la bassa temperatura ( $T_{\text{bolla}}$  dell'azoto liquido) e la totale reversibilità del processo sono una chiara indicazione che l'adsorbimento è di tipo fisico.

Wong-Foy et al. [47], in un articolo simile al precedente, hanno pubblicato i risultati di isoterme di adsorbimento di idrogeno fino a pressioni di 90 bar a temperatura di 77 K.

<b>Materiale</b>	<b>A<sub>sup.</sub> [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>H<sub>2</sub> ads [mg/g]<sup>a</sup></b>
IRMOF-1	4170	50 <sup>2</sup>
IRMOF-6	3300	48 <sup>2</sup>
IRMOF-11	2340	34 <sup>3</sup>
IRMOF-20	4590	65 <sup>1</sup>
MOF-74	1070	23 <sup>3</sup>
HKUST-1	2260	30 <sup>3</sup>
MOF-177	5600	75 <sup>1</sup>

Tab. 3.2 a) quantità massima di idrogeno adsorbito a (1) 60 bar, (2) 30 bar, (3) 15 bar

Da questa sperimentazione si evidenzia che solo l'IRMOF-20 e il MOF-177 sono capaci di essere attivi nei confronti dell'adsorbimento di H<sub>2</sub> fino a 60 bar, che tutti i materiali presentano una buona resistenza meccanica e il desorbimento del gas è completamente reversibile fino alle suddette pressioni.

Inoltre la capacità adsorbente di questi due materiali, rispettivamente 6.5 wt% e 7.5 wt%, supera il traguardo del 6 wt% posto dall' DOE (U.S. Department of Energy) per il 2010 in termini di stoccaggio di idrogeno [48].

Eddaoudi et al [49] hanno dimostrato la possibilità di funzionalizzare i MOF con vari gruppi come: -Br, -NH<sub>2</sub>, -OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -OC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, sintetizzando i vari materiali a partire da un organico che li contenesse già e legati all'anello benzenico. Questa proprietà può diventare interessante soprattutto nel campo della catalisi.

Inoltre hanno riscontrato una capacità di accumulo di metano nel caso dell'IRMOF-6, pari a 240 cm<sup>3</sup>/g in condizioni di equilibrio a 298 K e 40 bar. Panella e Hirscher [50] nel 2005 sono stati capaci di sintetizzare il MOF-5 con una procedura diversa da quella riportata da Yaghi [32, 46]. Più in particolare la sintesi prevedeva l'utilizzo di perossido di idrogeno in aggiunta ad una alta quantità di trietilammina (5.5 vol% rispetto al solvente) in condizioni atmosferiche e con tempi di 30-45 min; Yaghi al contrario

prevede una temperatura di 105 °C e 24 ore di reazione in autoclave sotto pressione autogena.

Le successive caratterizzazioni sul campione (XRD, SEM e analisi termogravimetrica) sono state concordanti con le notizie riportate in letteratura, fatta eccezione per la porosimetria di adsorbimento ad azoto che calcolava un'area specifica superficiale di 1014 m<sup>2</sup>/g lontana dai valori classici di 3000 m<sup>2</sup>/g.

Questa differenza di porosità si evidenzia poi in un adsorbimento limitato di idrogeno da parte del materiale, con valori di 1.6 wt%.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] E.A. Tomic, *J. Appl. Polym. Sci.* 9 (1965) 3745.
- [2] B.F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5962.
- [3] M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, M. Fehr, D. Kelley, T.L. Groy, O.M. Yaghi, *Top. Catal.* 9 (1999) 105.
- [4] M. Eddaoudi, D.B. Moler, H. Li, B. Chen, T.M. Reineke, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 319.
- [5] T.M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 1651.
- [6] B.D. Chandler, A.P. Cote, D.T. Cramb, J.M. Hill, G.K.H. Shimizu, *Chem. Commun.* (2002) 1900.
- [7] G.J. Halder, C.J. Kepert, B. Moubaraki, K.S. Murray, J.D. Cashion, *Science* 298 (2002) 1762.
- [8] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, N. Domingo, M. Cavallini, F. Biscarini, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana, *Nature Mater.* 2 (2003) 190.
- [9] M. Fujita, Y.J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 1151.
- [10] J.S. Seo, D. Whang, H. Lee, S.I. Jun, J. Oh, Y.J. Jeon, K. Kim, *Nature* 404 (2000) 982.
- [11] O.R. Evans, H.L. Ngo, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 10395.

- [12] S. Naito, T. Tanibe, E. Saito, T. Miyao, W. Mori, *Chem. Lett.* (2001) 1178.
- [13] T. Ohmura, W. Mori, H. Hiraga, M. Ono, Y. Nishimoto, *Chem. Lett.* 32 (2003) 468.
- [14] U. Mueller, G. Luinstra, O.M. Yaghi, Process for producing polyalkylene carbonates, US Patent 6,617,467 (2003).
- [15] U. Mueller, L. Lobree, M. Hesse, O.M. Yaghi, M. Eddaoudi, Process for the epoxidation of an organic compound with oxygen or oxygen-delivering compounds using catalysts containing metal-organic framework materials, US Patent 6,624,318 (2003).
- [16] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature* 402 (1999) 276.
- [17] B. Chen, M. Eddaoudi, T.M. Reineke, J.W. Kampf, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 11559.
- [18] S.S.-Y. Chui, S.M.-F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, *Science* 283 (1999) 1148.
- [19] T.M. Reineke, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 2591.
- [20] T.M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 1651.

- [21] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Science* 295 (2002) 469.
- [22] H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, S.I. Hauck, J.F. Hartwig, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 11482.
- [23] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louer, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 13519.
- [24] M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 36 (1997) 1725.
- [25] L.C. Tabares, J.A.R. Navarro, J.M. Salas, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 383.
- [26] H.K. Chae, D.Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y.B. Go, M. Eddaoudi, A.J. Matzger, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature* 427 (2004) 523.
- [27] A.G. Wong-Foy, A.J. Matzger, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3494.
- [28] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiolaki, *Science* 309 (2005) 2040.
- [29] J. L. C. Rowsell and O.M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, 73, 3–14.
- [30] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt and J. Pastre *J. Mater. Chem.*, (2006), 16, 626–636.

- [31] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, M. Reineke, M. O'keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* 34, (2001), 319-330.
- [32] Yaghi et al. US Patent n° 2003/0004364.
- [33] Y.-H. Kiang, Geoffrey B. Gardner, Stephen Lee,\* Zhengtao Xu, and Emil B. Lobkovsky *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 8204-8215.
- [34] Jesse L. C. Rowsell and Omar M. Yaghi, *J. AM. CHEM. SOC.* 128, (2006), 1304-1315.
- [35] G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guégan, *Chem. Commun. (The Royal Society of Chemistry 2003)* (2003) 2976-2977.
- [36] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 1373-1382.
- [37] Q. Wang, D. Shen, M. Bulow, M. L. Lau, S. Deng, F. R. Fitch, N. O. Lemcoff, *J. Semanscin Micr. and Mesop. Mat.* 55 (2002) 217–230
- [38] S. Caudo, G. Centi, C. Genovese, G. Giordano, T. Granato, A. Katovic, G. Laganà, S. Perathoner, S. Puliafito 1st European Conference on EAAOP (2006).
- [39] M. Eddaoudi, H. Li, O. M. Yaghi, *J. AM. CHEM. SOC.* 122 (2000) 1391-1397.
- [40] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M.O. Keefte, O.M. Yaghi, *Science* 300 (2003) 1127.

- [41] A. Dailly, J.J. Vajo, C.C. Ahn, *J. Chem. Phys. B* 110 (2006) 1099.
- [42] B. Panella, M. Hirscher, H. Pütter, U. Müller, *Adv. Funct. Mat.* 16 (2006) 520.
- [43] H.W. Langmi, D. Book, A. Walton, S.R. Johnson, M.M. Al-Mamouri, J.D. Speight, P.P. Edwards, I.R. Harris, P.A. Anderson, *J. Alloy. Compd.* 404–406 (2005) 637.
- [44] R. Chahine, T.K. Bose, *Int. J. Hydrogen Energy* 19 (1994) 161.
- [45] B. Panella, M. Hirscher, S. Roth, *Carbon* 43 (2005) 2209.
- [46] J.L.C. Rowsell, A.R. Millward, K.S. Park, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 5666.
- [47] Antek G. Wong-Foy, Adam J. Matzger, and Omar M. Yaghi, *J. AM. CHEM. SOC.* 128, (2006) 3494-3495.
- [48] Hydrogen, Fuel Cells, & Infrastructure Technologies Program: Multiyear Research, DeVelopment, and Demonstration Plan; U.S. Department of Energy, February 2005, Chapter 3, <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/>.
- [49] Mohamed Eddaoudi, Jaheon Kim,<sup>1</sup> Nathaniel Rosi, David Vodak, Joseph Wachter, Michael O’Keeffe, Omar M. Yaghi, *Science*, 295, (2002), 469-472.
- [50] B. Panella, M. Hirscher, *Advanced Material*, 17, (2005), 538-541.

## **CAPITOLO 4: SINTESI ,CARATTERIZZAZIONE ED APPLICAZIONI DEI MOF NELL'ADSORBIMENTO DI GAS**

### **4.1 Introduzione**

Le caratteristiche di un buon materiale adsorbente per l'industria chimica sono:

- Elevata capacità adsorbente, espressa in  $\text{cm}^3$  di gas adsorbito/Kg di materiale; questa capacità determina la dimensione e il costo dei letti adsorbenti.
- Selettività verso alcuni componenti della miscela piuttosto che altri.
- Elevata working capacity: definita come la differenza di quantità di gas adsorbito a 1 e 0.2 bar (nel caso di impianti VSA - Vacuum Swing Adsorption).
- Durata del letto adsorbente; le continue pressurizzazioni e depressurizzazioni provocano attrito tra l'adsorbente e le particelle causandone spesso la sua disattivazione.
- Elevata resistenza meccanica, in modo da poter usufruire agevolmente dell'adsorbente nelle condizioni di esercizio del separatore: temperature, pressioni, eventuali urti con parti meccaniche.

- I MOF presentano proprietà adatte a fungere da materiali adsorbenti, in particolare per l'elevata area specifica superficiale e l'elevato volume dei pori.

A questo proposito, sono stati sintetizzati e caratterizzati differenti materiali metallo-organici per l'adsorbimento selettivo di gas.

Sono stati utilizzati metalli quali  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ , e  $\text{Fe}^{+++}$  con due diversi tipi di substrato: l'acido 1,3,5 benzenetricarbossilico (BTC), l'acido 1,4 benzenetricarbossilico (BDC).

## 4.2 MOF a base di BTC

### 4.2.1 Sintesi

In tabella sono riportati i geli di sintesi dei materiali sintetizzati utilizzando il BTC come organico:

Campione	Tipo di MOF	Composizione molare del gelo
M1	Cu-BTC	$1.8 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ BTC} + 55.5 \text{ H}_2\text{O} + 18 \text{ EtOH}$
M2	Fe-BTC	$1 \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 0.66 \text{ BTC} + 2\text{HF} + 280 \text{ H}_2\text{O} + 0.2 \text{ HNO}_3$
M3	Al-BTC	$1.5 \text{ Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ BTC} + 110 \text{ H}_2\text{O}$
M4	Cu-BTC	$1.8 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ BTC} + 100 \text{ H}_2\text{O}$
M5	Zn-Al-BTC	$0.75 \text{ Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.75 \text{ Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ BTC} + 55.5 \text{ H}_2\text{O} + 18 \text{ EtOH}$
M6	Zn-Al-BTC	$0.8 \text{ Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.4 \text{ Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ BTC} + 100 \text{ H}_2\text{O}$

Tab. 4.2.1 geli di sintesi dei MOF sintetizzati con BTC come organico

Il campione M1 viene preparato nel modo seguente: l'acido benzenetricarbossilico (BTC) viene disciolto in etanolo e mantenuto in agitazione per un'ora; una seconda soluzione contenente il metallo, aggiunto

sotto forma di sale nitrato idrato, e l'acqua viene preparata con le quantità molari descritte in tabella. Dopo un'ora di agitazione le due soluzioni vengono miscelate e fatte agitare a temperatura ambiente e pressione atmosferica per due ore. Durante questo tempo si osserva un aumento della viscosità della miscela [1]. Il gelo così formatosi viene poi trasferito in un'autoclave di acciaio rivestita in Teflon<sup>®</sup>. La reazione di sintesi avviene in condizioni solvotermali sotto pressione autogena del sistema.

Per la formazione del gelo di sintesi del campione M2 vengono preparate due soluzioni: la prima contenete l'acido benzenetricarbossilico (BTC) disciolto nei 2/3 dell'acqua totale utilizzata per il gelo, la seconda contenete il ferro nitrato, l'acido fluoridrico e la restante acqua.

La presenza dell'acido serve da complessante per il ferro.

Dopo un'ora di agitazione le due soluzioni vengono miscelate e mantenute in agitazione a temperatura ambiente per 20h; durante questo tempo viene aggiunta una quantità di 0.2 moli di acido nitrico al 65% in modo da portare il pH della soluzione al valore di 1.2.

Il controllo del pH risulta un passaggio fondamentale per evitare la precipitazione, nelle condizioni di sintesi, del Fe(OH)<sub>3</sub>.

Il gelo così formatosi viene poi trasferito in un'autoclave di acciaio rivestita in Teflon<sup>®</sup>. La reazione di sintesi avviene in condizioni idrotermali alla temperatura di 150°C per 3.5 giorni.

I geli dei campioni M3 e M4 vengono preparati da una soluzione contenente l'acido benzenetricarbossilico (BTC) disciolto in 60 moli di acqua distillata, mentre il metallo viene introdotto sotto forma di sale nitrato nella restante acqua; dopo un'ora di agitazione le due soluzioni vengono miscelate insieme. Il gelo viene poi trasferito in un'autoclave di acciaio rivestita in Teflon<sup>®</sup> alla temperatura di sintesi e in condizioni di pressione autogena.

I materiali M5 e M6 vengono preparati similmente al Cu-BTC con la differenza che nell'acqua di sintesi vengono disciolti contemporaneamente i due metalli, l'alluminio e lo zinco.

Il tempo di cristallizzazione varia tra le 18 e le 84 ore e il rapporto molare Metallo/BTC è compreso tra 1.2 e 1.8.

<b>Campione</b>	<b>Tipo</b>	<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Metallo/BTC [mol/mol]</b>	<b>Tempo [h]</b>
M1	Cu-BTC	150	1.8	18
M2	Fe-BTC	150	1.5	84
M3	Al-BTC	200	1.5	48
M4	Cu-BTC	110	1.8	20
M5	Zn-Al-BTC	150	1.5	24
M6	Zn-Al-BTC	200	1.2	48

Tab. 4.2.2 Parametri di sintesi

Con il campione M4 si è cercato di performare la sintesi del Cu-BTC utilizzando esclusivamente l'acqua come solvente, evitando così la presenza dell'etanolo che risulta essere un reagente più costoso. Nel caso dei campioni M5 ed M6 è stato seguito lo stesso obiettivo.

Al termine della sintesi i materiali vengono recuperati mediante filtrazione; si effettua inoltre un lavaggio con acqua ed etanolo per eliminare parte del materiale non reagito e riportare il pH a valori di 6. Le polveri sono poi essiccate in forno alla temperatura di 105°C.

I campioni vengono inoltre sottoposti ad un trattamento post-sintesi che prevede uno scambio in cloroformio (1g di MOF in 50 ml di CHCl<sub>3</sub>) a temperatura e pressione ambiente per la durata di 3 giorni. Questa procedura permette di eliminare l'acido carbossilico non reagito dai pori del materiale.

#### 4.2.2: CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI

Subito dopo la preparazione, si passa alla caratterizzazione dei materiali. Una caratterizzazione preliminare viene fatta utilizzando l'analisi diffrattometrica a raggi X (tecnica PXRD) che permette di identificare qualitativamente la presenza della fase cristallina desiderata o l'eventuale presenza di altre fasi e quantitativamente di determinare il grado di purezza o di cristallinità del materiale ottenuto.

Questo tipo di analisi viene condotto mediante un diffrattometro Philips PW 1710 con radiazione  $\text{CuK}_{\alpha}$ .

Si passa poi all'identificazione della morfologia dei campioni tramite tecniche di microscopia.

Questa tecnica è utilizzata per determinare la dimensione dei cristalli dei materiali metallo-organici e viene condotta tramite un microscopio a scansione elettronica del tipo Quanta Inspect 200 (FEI COMPANY).

Le tecniche termogravimetriche sono utili a determinare la stabilità termica dei materiali che viene effettuata tramite un analizzatore simultaneo Shimadzu TG/DTA Simultaneous analysis, che permette una registrazione simultanea delle curve TG, DTG, DSC con le seguenti condizioni operative:

- Atmosfera = aria
- flusso = 5 cc/min

- intervallo di temperatura = 25 – 700 °C
- velocità di riscaldamento = 5 °C/min
- materiale di crogiuolo = platino
- sostanza di riferimento = caolino calcinato

La superficie dei catalizzatori e la distribuzione dei pori è stata misurata con la tecnica di adsorbimento in azoto utilizzando un porosimetro ASAP 2020.

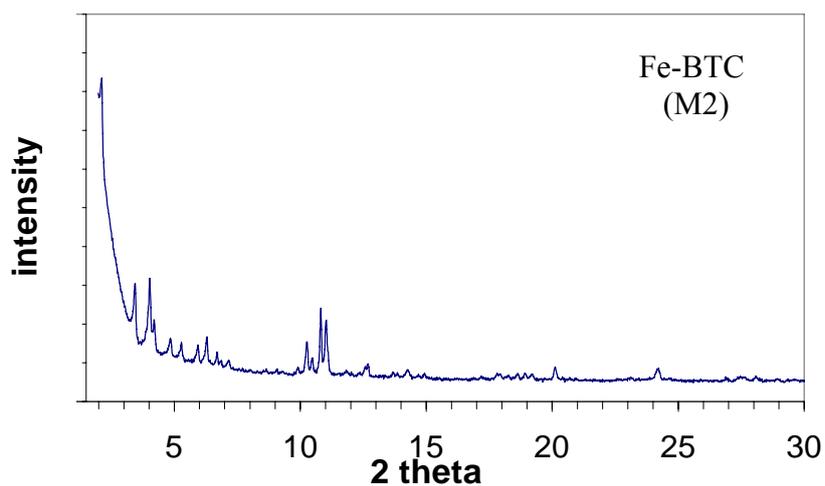
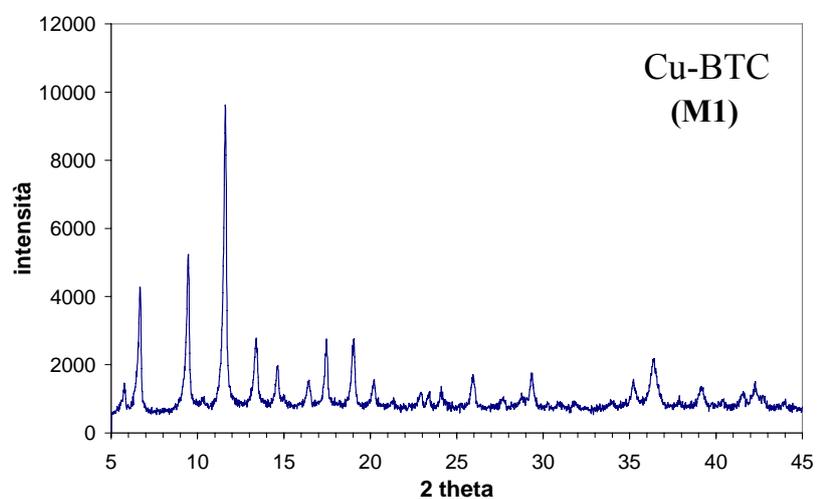
I campioni sono stati pre trattati sottovuoto a diverse temperature per 12 ore. La superficie totale è determinata tramite i metodi BET e Langmuir mentre l'area e il volume dei micropori è stato determinato tramite i metodi t-plot, in un range compreso tra 0.01-0.04 p/p<sub>0</sub>, e le equazioni di Horvath-Kawazoe. Il volume dei mesopori è stato determinato tramite il metodo DFT.

Per conoscere la concentrazione dei metalli nelle polveri preparate è stata utilizzata la spettrometria di massa ICP. Questa tecnica richiede che il campione da analizzare sia preparato in forma liquida, e in virtù di ciò 20 mg di catalizzatore è stato mineralizzato in una soluzione di 1 ml di HNO<sub>3</sub> (al 65% suprapur) e 1 ml di HF (al 40% ultrapur) diluita 100 volte in acqua.

### 4.2.3 ANALISI DIFFRATTOMETRICA A RAGGI X

I materiali preparati sono stati caratterizzati con diverse tecniche; la prima analisi a cui sono stati sottoposti è l'analisi XRD che serve per individuare le fasi cristalline presenti nel solido ottenuto.

Nelle figure successive vengono riportati i diffrattogrammi dei MOF sintetizzati.



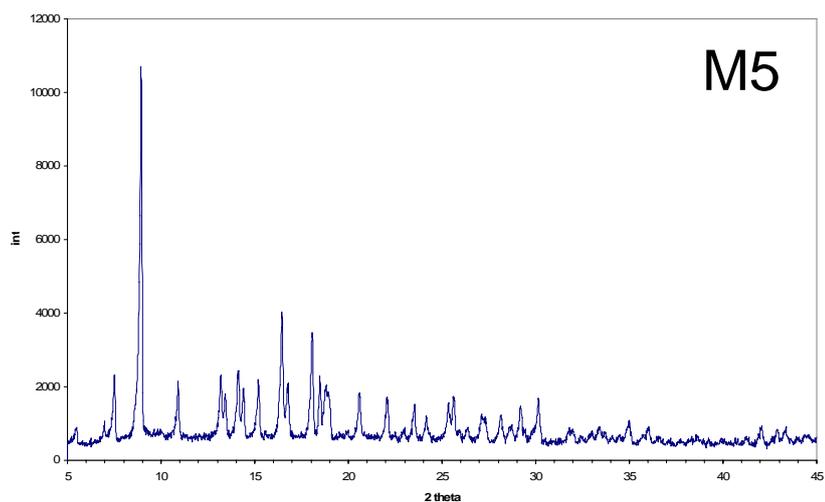
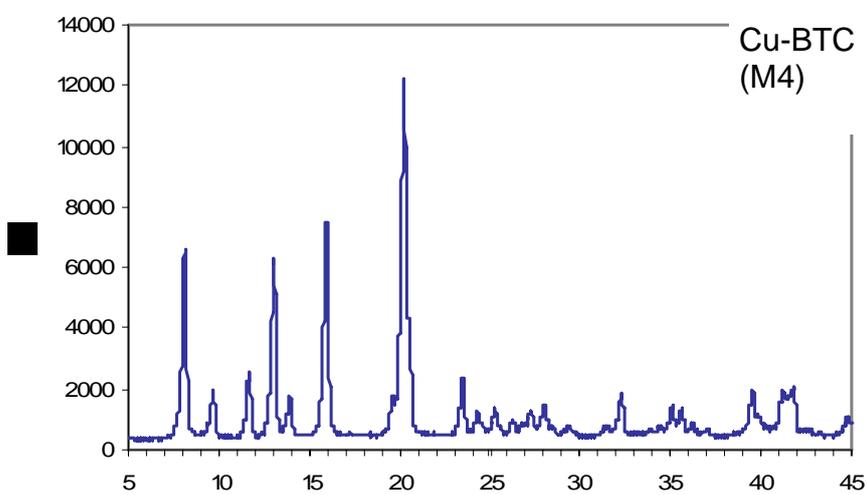
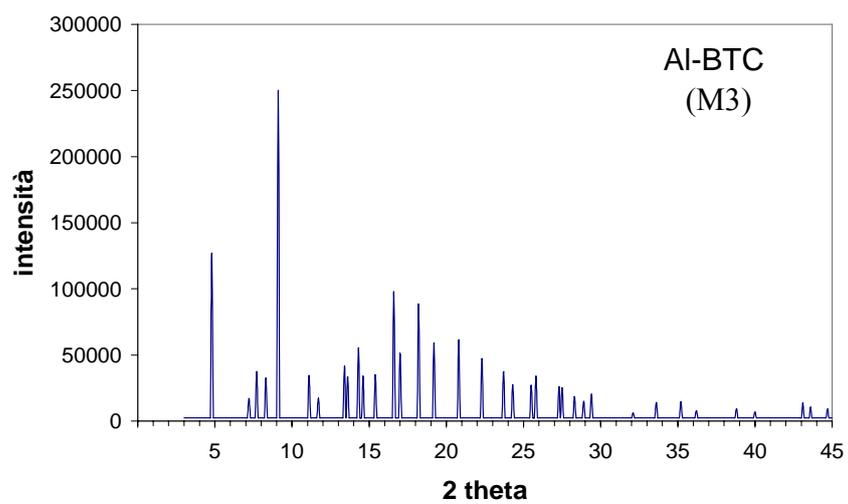


Fig. 4.2.1 Diffrattogrammi a raggi X

I diffrattogrammi a raggi X confermano la struttura altamente cristallina dei materiali ottenuti. Il diffrattogramma del campione M6 non viene mostrato, in quanto perfettamente identico a quello del materiale M5.

Il diffrattogramma a raggi X sul campione di Fe-BTC mostra una struttura contemporaneamente micro e mesoporosa con i principali picchi di diffrazione compresi tra 2 e 15 sull'asse delle ascisse ( $2\theta$ ).

Il Cu-BTC (M4) mostra dei picchi di riflessione diversi dal campione M1, con risultato che questi materiali risultano diversi nella struttura cristallina.

I campioni M5 e M6, sintetizzati con una procedura diversa, formano la stessa struttura cristallina, come confermato dall'analisi di diffrazione ai raggi X e dalle successive analisi che risultano identiche.

Il trattamento in cloroformio non modifica la struttura cristallina dei catalizzatori come si evidenzia dall'analisi XRD effettuata prima e dopo il trattamento (Cu-BTC-S).

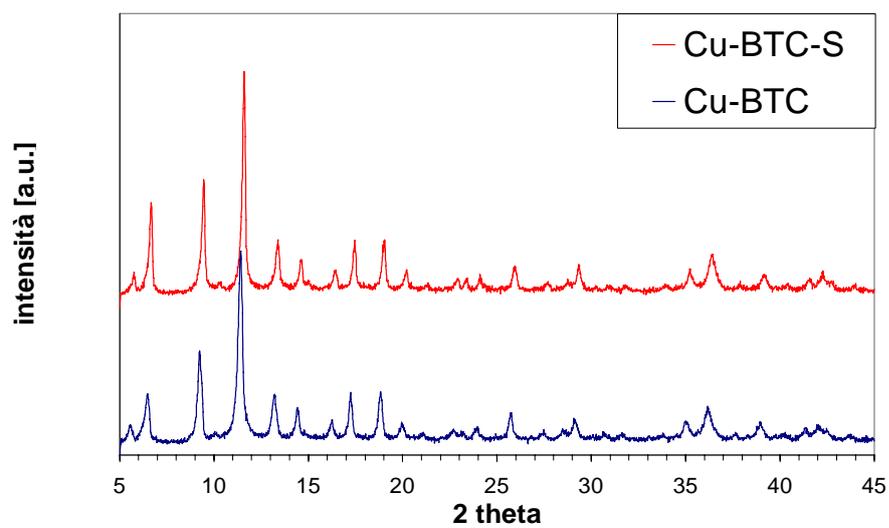
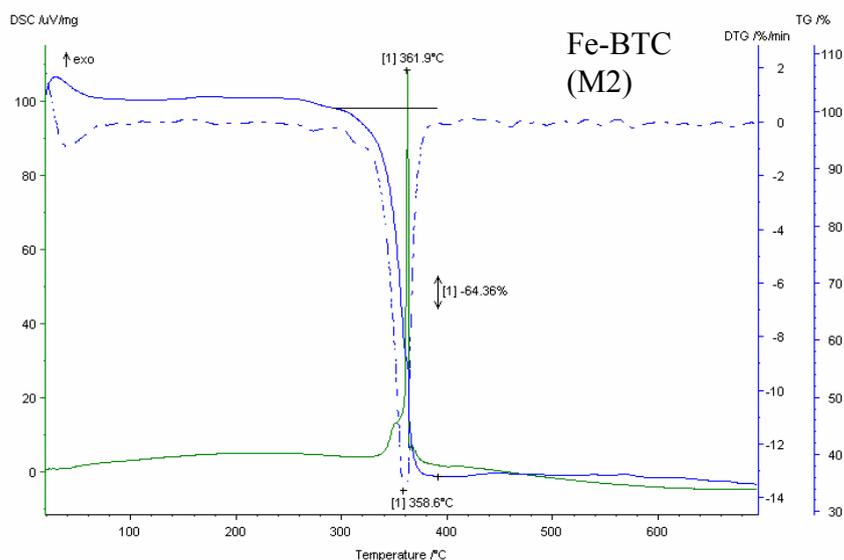
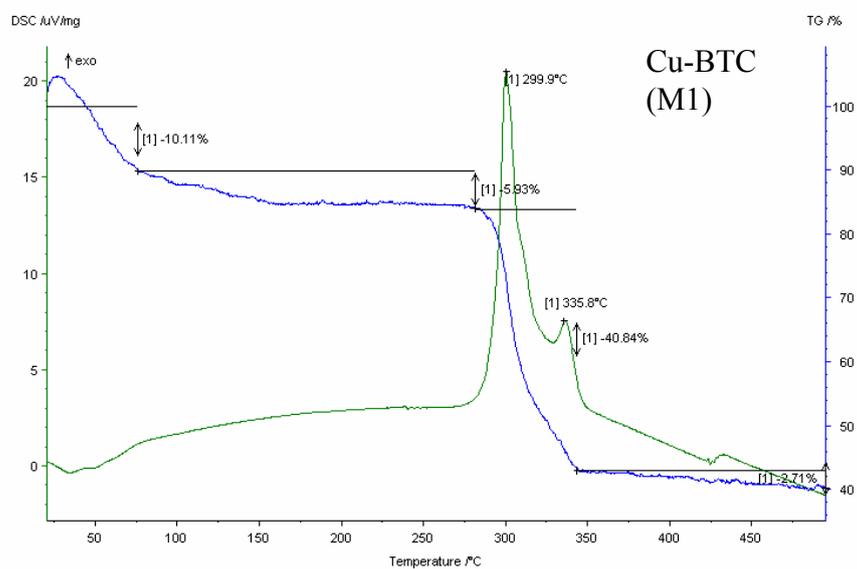


Fig. 4.2.2 Confronto diffrattogrammi del Cu-BTC prima e dopo il trattamento in CHCl<sub>3</sub>

#### 4.2.4 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA (TG, DTG, DSC)

Di seguito vengono riportati i grafici dell'analisi termogravimetrica effettuata sul campione di Fe-BTC. La linea continua in blu rappresenta la curva di termogravimetria (TG), la curva in verde rappresenta la DSC e la curva tratteggiata in blu rappresenta la derivata della TG (DTG).



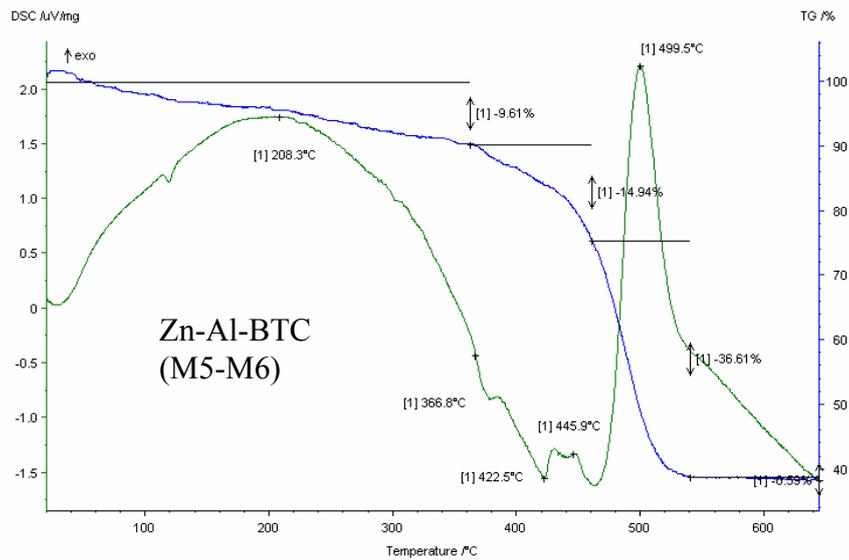
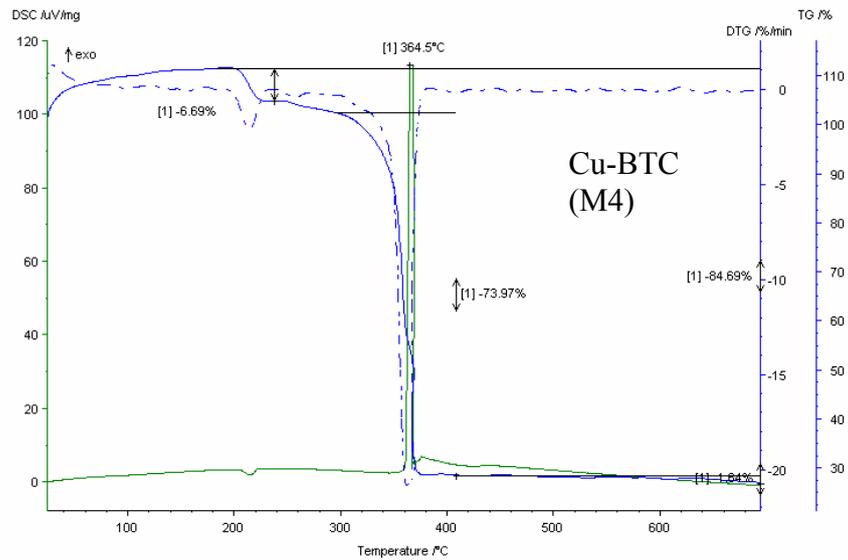


Fig. 4.2.3 Analisi termogravimetrica

I campioni sintetizzati mostrano un comportamento simile all'aumentare della temperatura. Si notano infatti, nella curva TG, due significative perdite in peso: la prima compresa tra i 25 e i 200 °C, dovuta al

desorbimento dei solventi utilizzati nella sintesi, e la seconda compresa tra i 300 e i 500°C che rappresenta la combustione della parte organica (BTC) che forma la struttura cristallina dei MOF. A questa seconda perdita in peso coincide un forte effetto esotermico registrato dall'analisi DSC con un picco verso l'alto.

Da queste analisi si deduce che i materiali sintetizzati presentano una notevole stabilità termica. Di seguito si riporta una tabella che descrive la massima temperatura di esercizio per ogni MOF sintetizzato.

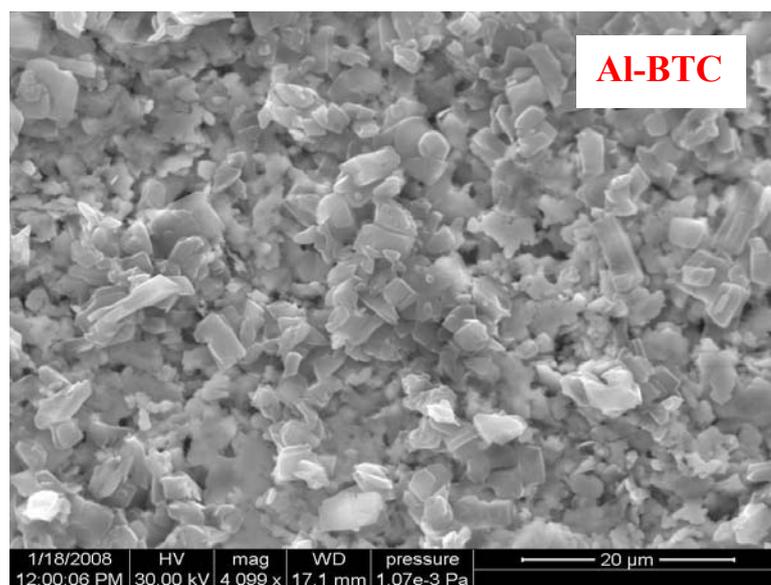
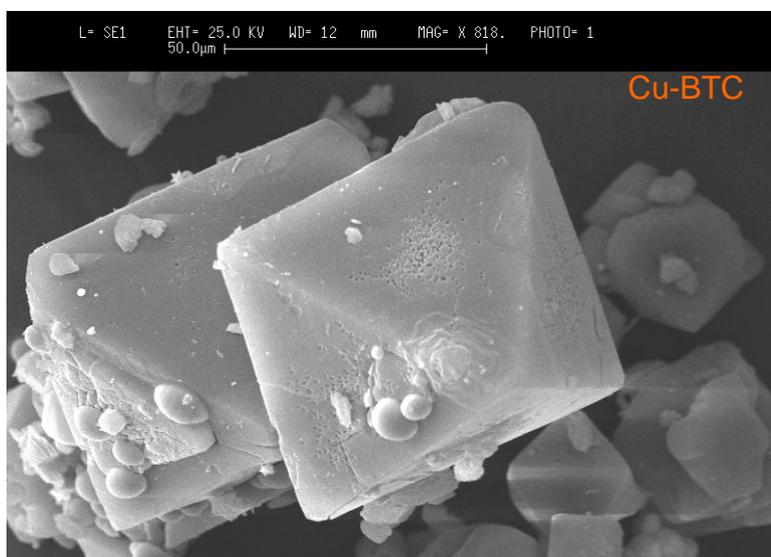
<b>Campione</b>	<b>Tipo</b>	<b>Temperatura di decomposizione [°C]</b>
M1	Cu-BTC	300
M2	Fe-BTC	362
M3	Al-BTC	450
M4	Cu-BTC	365
M5	Zn-Al-BTC	500
M6	Zn-Al-BTC	500

Tab. 4.2.3: Temperatura di decomposizione in aria dei MOF sintetizzati

#### 4.2.5: ANALISI MORFOLOGICA MEDIANTE MICROSCOPIA A SCANSIONE ELETTRONICA (SEM)

L'analisi SEM permette di analizzare la morfologia e la dimensione dei cristalli, la superficie esterna e la purezza della fase sintetizzata.

Nelle figure successive vengono riportate le immagini al microscopio dei MOF sintetizzati.



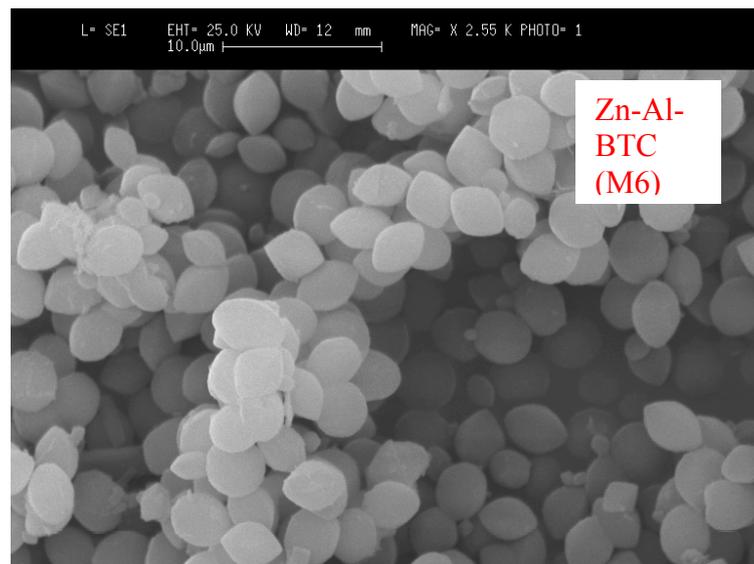
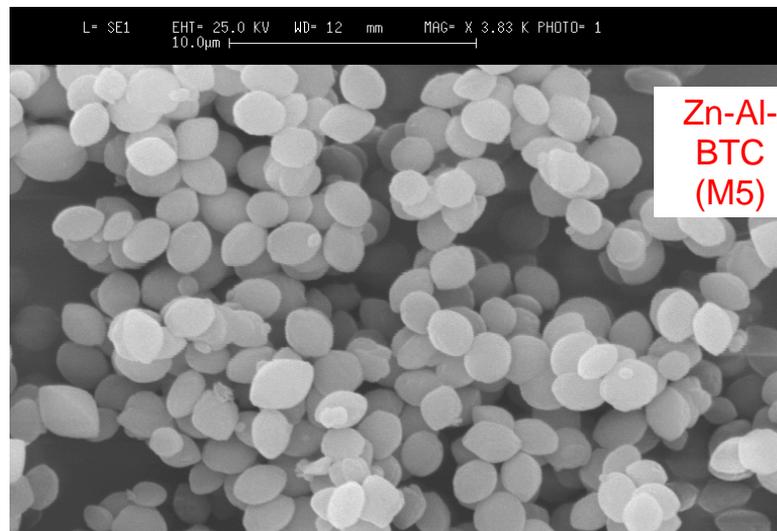
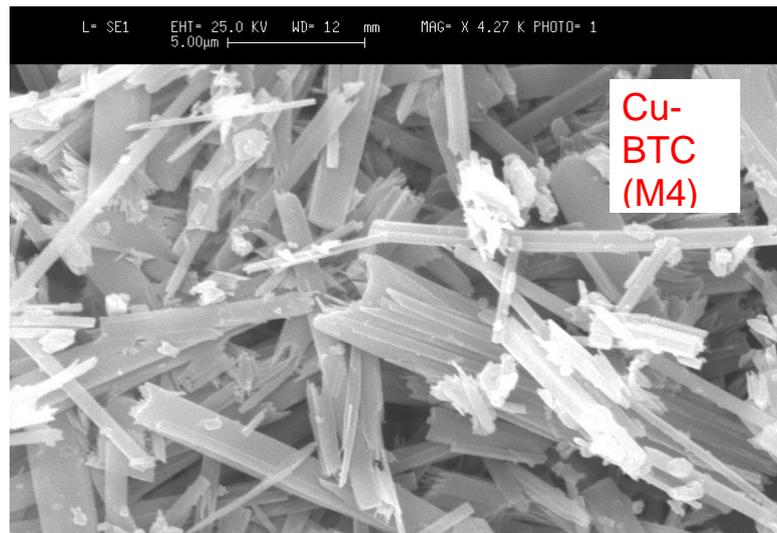


Fig. 4.2.4 Immagini SEM

I materiali sintetizzati presentano cristalli di morfologia e dimensione diversa; il campione di Cu-BTC (M1) mostra dei cristalli a doppia piramide mentre il campione Cu-BTC sintetizzato con l'utilizzo di acqua come solvente (M4) mostra dei cristalli a forma di aghi.

I campioni di Zn-Al-BTC producono la stessa immagine al microscopio con cristalli a forma sferoidale di dimensione di circa 2  $\mu\text{m}$ . La SEM incrociata con l'analisi EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) fatta sui campioni M5 e M6, mostra nei cristalli semi-sferici l'esistenza di entrambi i metalli.

<b>Campione</b>	<b>Tipo</b>	<b>Forma</b>	<b>Dimensione caratteristica [<math>\mu\text{m}</math>]</b>
M1	Cu-BTC	Doppia piramide	25 ÷ 50
M2	Fe-BTC	-	-
M3	Al-BTC	Non definita	5
M4	Cu-BTC	Aghi	5 ÷ 10
M5-M6	Zn-Al-BTC	sferoide	2

Tab. 4.2.4 Forma e dimensione dei cristalli dei materiali sintetizzati

#### 4.2.6: ANALISI DI ADSORBIMENTO/DESORBIMENTO DI AZOTO

La successiva analisi di porosimetria di adsorbimento in azoto fornisce informazioni sull'area e sul volume dei micropori, dimensione dei pori e area specifica superficiale, calcolata in  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Nella figura seguente è riportato il grafico della quantità di azoto adsorbito dai vari campioni.

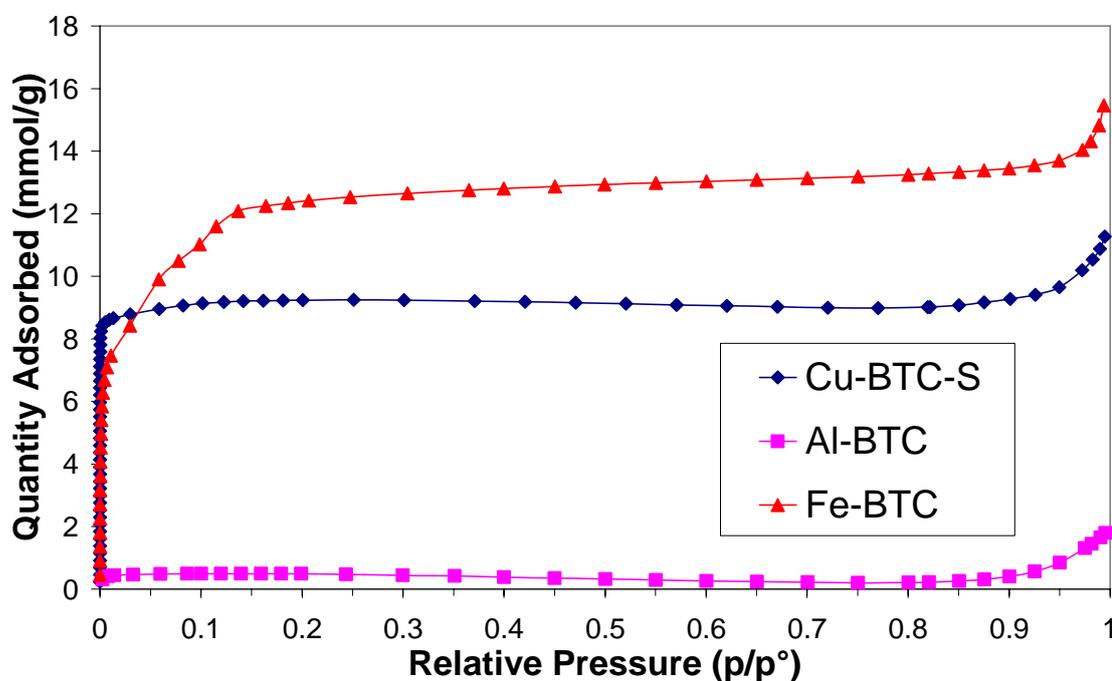


Fig. 4.2.5 Analisi di adsorbimento/desorbimento in  $\text{N}_2$  a 77 K

I campioni M1 ed M3 presentano una curva di adsorbimento in  $\text{N}_2$  di tipo I, tipica di un materiale microporoso, mentre per il materiale M2 si nota il fenomeno di condensazione capillare, tra i valori di 0.10 e 0.15 di pressione relativa, tipico di un materiale che presenta una mesoporosità

interna. Questo aspetto si riscontra anche mediante la distribuzione dei pori fornita dall'equazione di DFT che mostra la presenza contemporanea di un poro di dimensioni di 6 Å e un secondo poro con dimensione di 25 Å.

Il campione di Fe-BTC mostra inoltre il valore di area specifica superficiale più elevato, 1365 m<sup>2</sup>/g. In tabella sono riportati tutti i risultati dell'analisi di adsorbimento in N<sub>2</sub>.

<b>Campione</b>	<b>Tipo</b>	<b>Area specifica superficiale [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>Volume dei pori [cm<sup>3</sup>/g]</b>	<b>Diametro del poro [Å]</b>
M1	Cu-BTC	915	0.35	4.9
M2	Fe-BTC	1365	0.48	6 - 25
M3	Al-BTC	50	-	-
M4	Cu-BTC	20	-	-
M5	Zn-Al-BTC	7	-	-
M6	Zn-Al-BTC	7	-	-

Tab. 4.2.5 analisi della superficie dei campioni sintetizzati

I campioni M4, M5 ed M6 presentano un valore di area specifica superficiale molto bassa rispetto ai materiali a base di ferro e rame (M1), inoltre le analisi di determinazione del diametro e volume dei pori ci confermano il risultato che questi materiali risultano praticamente non porosi.

#### 4.2.7 ANALISI DI ADSORBIMENTO

I risultati delle isoterme di adsorbimento (vedi Fig.4.2.6), condotte mediante un Micromeritics ASAP 2020 a 25°C, hanno evidenziato che il campione di Cu-BTC mostra una massima capacità adsorbente superiore alla 13X (zeolite commerciale utilizzata come setaccio molecolare).

Si può altresì osservare che in corrispondenza delle basse pressioni, la zeolite 13X appare in grado di adsorbire quantità maggiori di CO<sub>2</sub>, rispetto al campione di Cu-BTC. Questo potrebbe dipendere dalla differente interazione tra la molecola di anidride carbonica e le pareti interne dei micropori, dei due materiali in esame.

La 13X è infatti caratterizzata da un basso rapporto Si/Al (1.24), e dunque la superficie interna dei micropori presenta un gran numero di siti attivi per l'adsorbimento.

Nel caso del Cu-BTC, invece, il progressivo aumento dell'affinità nei confronti della CO<sub>2</sub> all'aumentare della pressione può essere conseguenza delle interazioni specifiche tra le molecole quadrupolari di CO<sub>2</sub> e le cariche parziali positive sugli atomi di rame del framework all'interno della struttura cristallina del Cu-BTC. A tale fenomeno si aggiunge una maggiore area specifica superficiale esibita dal MOF (650 m<sup>2</sup>/g per la 13X e 915 m<sup>2</sup>/g per il Cu-BTC) e la presenza, sulla superficie interna dei canali, di unità di

tetracarbossilato bimetallico, le quali possono potenzialmente fungere da siti attivi [1].

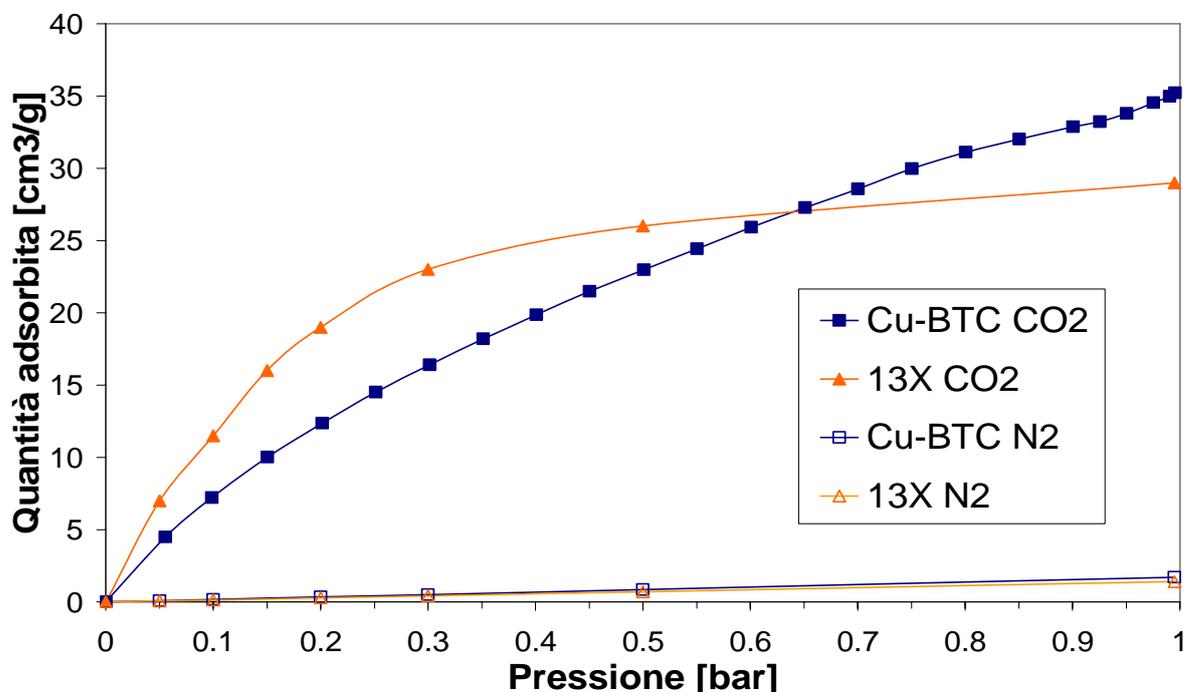


Fig. 4.2.6 Isotherme di adsorbimento di anidride carbonica (Simboli pieni) e azoto (simboli vuoti) su Cu-BTC (quadrati) e zeolite 13X (triangoli) a  $T=22^{\circ}\text{C}$

La selettività (definita come il rapporto tra le quantità adsorbite di  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ ) dei campioni di Cu-BTC e 13X è risultata elevata per entrambi i materiali; in particolare sono stati trovati valori di rispettivamente di 20.7 e 22.1. Dalla figura 8.4 si evince inoltre che il Cu-BTC mostra un valore di working capacity maggiore rispetto alla 13X; questo parametro è definito come la differenza tra la quantità di  $\text{CO}_2$  adsorbita nella fase di alta pressione e quella adsorbita nella fase a bassa pressione; un valore elevato di questo

parametro è indice di un'elevata rimozione dell'anidride carbonica, per unità di massa di adsorbente presente nel letto, e quindi di un basso consumo energetico per unità di CO<sub>2</sub> rimossa [3].

Considerando i dati relativi alle quantità adsorbite a 995 mbar (la più alta pressione alla quale sono disponibili i risultati sperimentali) e a 0.2 bar (pressione alla quale generalmente viene condotta la fase di rigenerazione del processo VSA), si trova per il campione Cu-BTC  $w_c = 23 \text{ cm}^3/\text{g}$ , mentre per la zeolite 13X  $w_c = 10 \text{ cm}^3/\text{g}$ , con una netta differenza a favore del Cu-BTC.

Questo avviene a causa del fatto che l'isoterma di adsorbimento della CO<sub>2</sub> su questo materiale ha un andamento molto più vicino alla linearità di quella relativa all'adsorbimento su zeolite 13X.

Sulla base dell'analisi dei risultati ottenuti è possibile affermare che il materiale metallo-organico sintetizzato ha tutte le potenzialità per un uso come setaccio molecolare nella separazione di miscele gassose di azoto e anidride carbonica.

Le successive prove di adsorbimento sono state condotte con gas quali idrogeno e metano fino a pressione di 1 bar, al fine di valutare la selettività del Cu-BTC per la separazione di gas di sintesi.

Dai risultati riportati in figura 4.2.7 si evince che il materiale di Cu-BTC mostra un adsorbimento di CH<sub>4</sub> pari a 12 cc/g di MOF e una quantità di

H<sub>2</sub> adsorbito pari a 0.5 cc/g. In tabella 4.2.5 sono riportati i valori di selettività di adsorbimento di CO<sub>2</sub> nei confronti di CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, e N<sub>2</sub>.

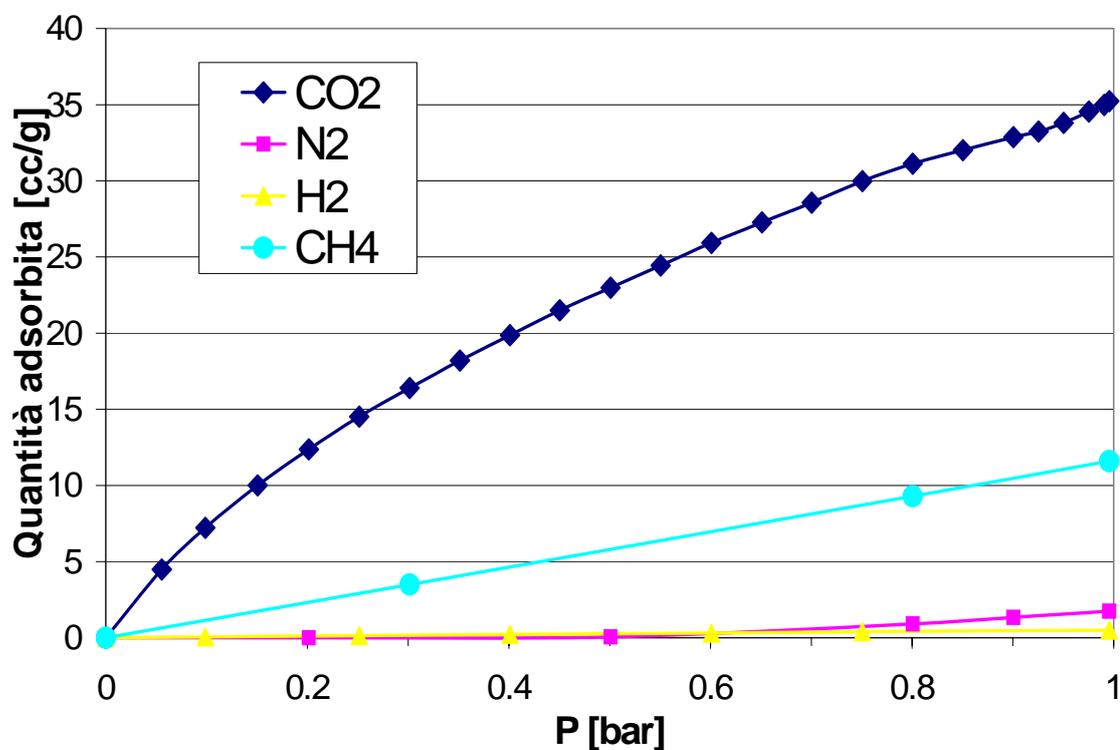


Fig. 4.2.7 Isotherme di adsorbimento di anidride carbonica, azoto, metano e idrogeno su Cu-BTC a T=22°C

Campione	Selettività	Selettività	Selettività
	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
Cu-BTC	70.5	3.0	20.7

Tab. 4.2.6 selettività di adsorbimento

Il materiale di Cu-BTC mostra una spiccata selettività nei confronti della CO<sub>2</sub> con valori di 70.5 (cm<sup>3</sup> di CO<sub>2</sub> / cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> per grammo di MOF) nei confronti dell'idrogeno e 3.0 per il metano. Inoltre le isoterme di adsorbimento non presentano un plateau, condizione che indica la completa saturazione dei siti attivi per l'adsorbimento, quindi si è proceduto con un aumento della pressione di equilibrio al fine di valutare la capacità adsorbente di questo materiale a pressioni più elevate. Nella figura successiva si riportano le isoterme di adsorbimento a 22°C fino a P=5 bar.

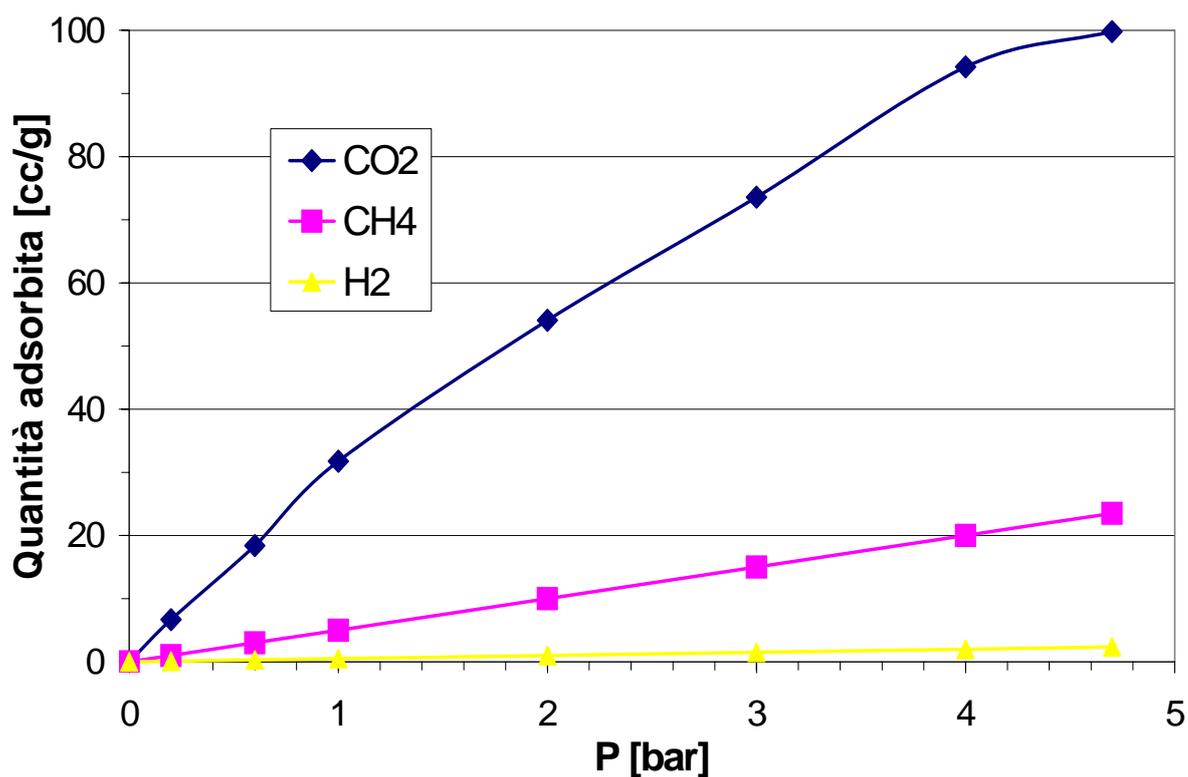


Fig. 4.2.8: Isotherme di adsorbimento di anidride carbonica, metano e idrogeno su Cu-BTC  
a T=22°C a P<sub>max</sub>= 5 bar.

<b>Campione</b>	<b>Selettività CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub></b>	<b>Selettività CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub></b>
Cu-BTC	42.5	4.2

Tab. 4.2.7 selettività di adsorbimento a P=5 bar

Dai risultati delle isoterme di adsorbimento a pressioni maggiori di 1 bar si osserva come la selettività della CO<sub>2</sub> nei confronti del CH<sub>4</sub> aumenta, da un valore di 3.0 a 4.2 cm<sup>3</sup> di CO<sub>2</sub> / cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> per g di MOF, mentre la selettività a idrogeno diminuisce.

Complessivamente dai risultati ottenuti si evince che il materiale di Cu-BTC ha le potenzialità per essere impiegato in campo industriale per la separazione di gas di sintesi, in quanto capace di separare selettivamente CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> restituendo una corrente ricca in idrogeno, e per la purificazione del gas naturale.

Nella successiva analisi vengono messi a confronto il materiale di Cu-BTC e il Fe-BTC. Dalle isoterme di adsorbimento in CO<sub>2</sub> alla temperatura di 22°C si nota una capacità massima adsorbente maggiore per il materiale a base di rame (fig. 4.2.9).

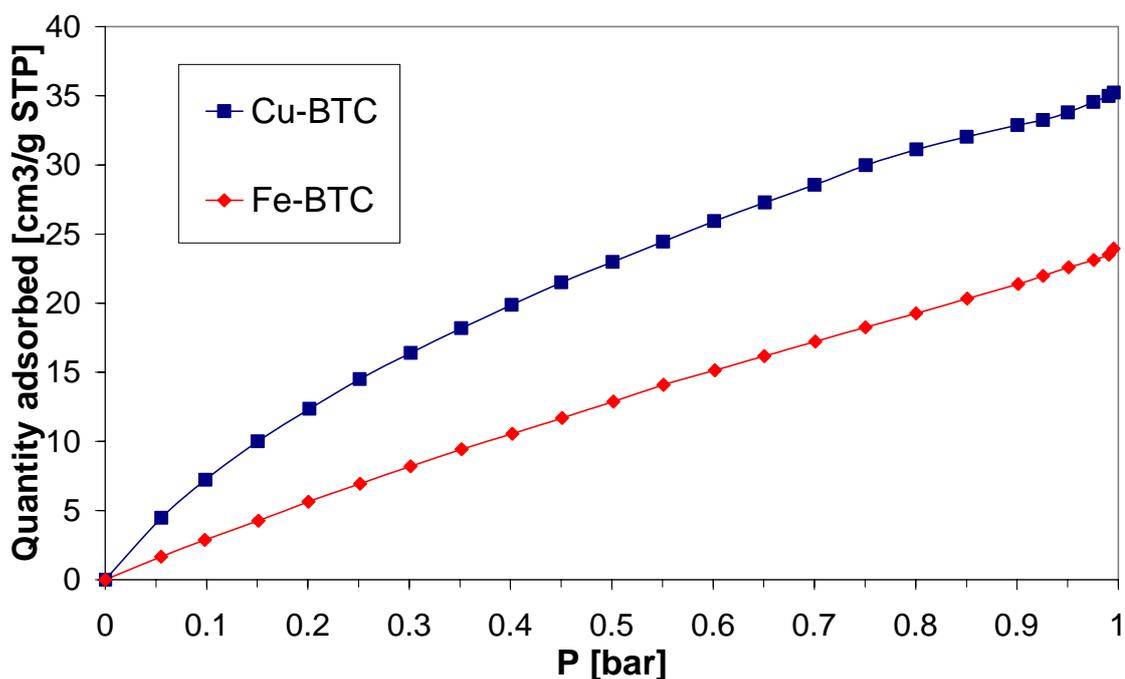


Fig. 4.2.9 Isotherma di adsorbimento in CO<sub>2</sub> per il Fe-BTC e il Cu-BTC

Sebbene il campione di Fe-BTC mostra una superficie specifica superficiale notevolmente maggiore (1365 m<sup>2</sup>/g) rispetto al Cu-BTC (915 m<sup>2</sup>/g), adsorbe comunque una quantità minore di CO<sub>2</sub>.

Questo aspetto dipende probabilmente dal maggiore contenuto di metallo presente nel Cu-BTC (23 wt%) rispetto al Fe-BTC (9 wt%) che garantiscono una maggiore quantità di siti attivi per l'adsorbimento.

#### 4.2.8 STORAGE DI IDROGENO

Dai paragrafi precedenti si evince che il materiale di Cu-BTC presenta ottimi risultati nel campo della separazione e purificazione dei gas di sintesi; A questo punto è stata effettuata un'analisi di adsorbimento in idrogeno a temperatura di  $-196^{\circ}\text{C}$  (temperatura dell'azoto liquido) al fine di studiare la capacità adsorbente di questo materiale per un suo possibile impiego nel campo dello storage dell'idrogeno, applicazione che negli ultimi anni ha catturato l'interesse della comunità scientifica internazionale [4-5].

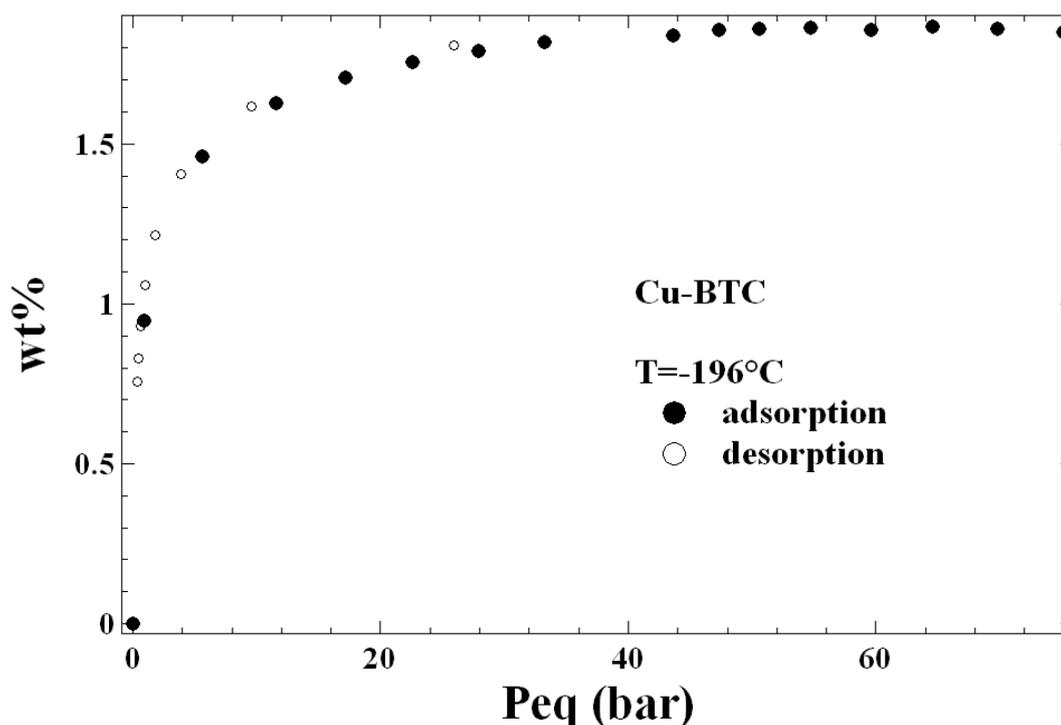


Fig. 4.2.10 Isotherma di adsorbimento di  $\text{H}_2$  a 77 K e  $1 < P < 70$  bar

Dall'analisi riportata nella figura precedente si osserva che il Cu-BTC è capace di adsorbire circa il 2% in peso di idrogeno ( $\text{Kg di H}_2 / 100 \text{ Kg di}$

MOF); inoltre la curva di desorbimento del gas non mostra un fenomeno di isteresi e la quantità di idrogeno adsorbita viene completamente rilasciata alle basse pressioni. questo indica che il fenomeno di adsorbimento è di tipo fisico.

I risultati ottenuti sono compatibili con quelli riportati in letteratura [4-5].

## 4.3 MOF a base di BDC

### 4.3.1 Sintesi

In tabella sono riportati i geli di sintesi dei materiali sintetizzati utilizzando il BDC come organico:

<b>Campione</b>	<b>Tipo di MOF</b>	<b>Composizione molare del gelo</b>
M7	Zn-BDC	$2.8 \text{ Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ BDC} + 226 \text{ DEF}$
M8	Zn-BDC	$3 \text{ Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ BDC} + 200 \text{ DEF}$
M9	Zn-BDC	$2 \text{ Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ BDC} + 250 \text{ DMF}$
M10	Al-BDC	$2 \text{ Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ BDC} + 160 \text{ H}_2\text{O}$

Tab. 4.3.1 geli di sintesi dei MOF sintetizzati con BDC come organico

La sintesi del campione M7 è stata eseguita in un reattore di vetro equipaggiato con un condensatore di riflusso ad acqua e un agitatore rivestito in Teflon. Il gelo di sintesi viene riscaldato fino alla temperatura di 130°C e mantenuto in queste condizioni per 4 h di reazione.

Per la formazione del gelo di sintesi del campione M8 viene preparata una soluzione di dietilformammide (DEF) all'interno della quale viene disciolto l'acido carbossilico; una volta solubilizzato il BDC, si aggiunge lo

zinco nitrato. Il gelo così formatosi viene posto in un'autoclave di tipo Morey alla temperatura di 105°C per 24 h in condizioni solvotermali.

Il campione M9 viene sintetizzato in condizioni di temperatura e pressione ambiente, mantenendo il gelo in costante agitazione. Mediante la successiva immissione di 7 moli di Trietilamina (TEA) si comincia ad osservare la precipitazione di una polvere bianca. La TEA, essendo una base forte, ha la funzione di deprotonare l'acido e iniziare la polimerizzazione [7-9]. La reazione ha una durata complessiva di 3 h.

Il MOF M10 viene sintetizzato in condizioni idrotermali alla temperatura di 220°C per 3 giorni.

La tabella successiva riepiloga i parametri di sintesi dei vari campioni.

<b>Campione</b>	<b>Tipo</b>	<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Metallo/BTC [mol/mol]</b>	<b>Tempo [h]</b>	<b>Tipo di sintesi</b>
M7	Zn-BDC	130	2.8	4	Reattore agitato con condensatore di riflusso
M8	Zn-BDC	105	3	24	Solvotermale
M9	Zn-BDC	25	2	3	Reattore agitato
M10	Al-BDC	220	2	180	Idrotermale

Tab. 4.3.2 Parametri di sintesi

Al termine della sintesi i materiali vengono recuperati mediante filtrazione; si effettua inoltre un lavaggio con lo stesso solvente utilizzato per la sintesi per eliminare parte del materiale non reagito. Le polveri sono poi essiccate in forno alla temperatura di 105°C.

I campioni M7, M8 ed M9 vengono inoltre sottoposti ad un trattamento post-sintesi che prevede uno scambio in cloroformio (1g di MOF in 50 ml di CHCl<sub>3</sub>) a temperatura e pressione ambiente per la durata di 3 giorni. Questa procedura non modifica la struttura cristallina dei materiali ottenuti.

### 4.3.2 ANALISI DIFFRATTOMETRICA A RAGGI X

Successivamente i materiali preparati sono stati caratterizzati con le usuali tecniche descritte nel paragrafo 4.1.2. Nelle figure successive vengono riportati i diffrattogrammi dei MOF sintetizzati.

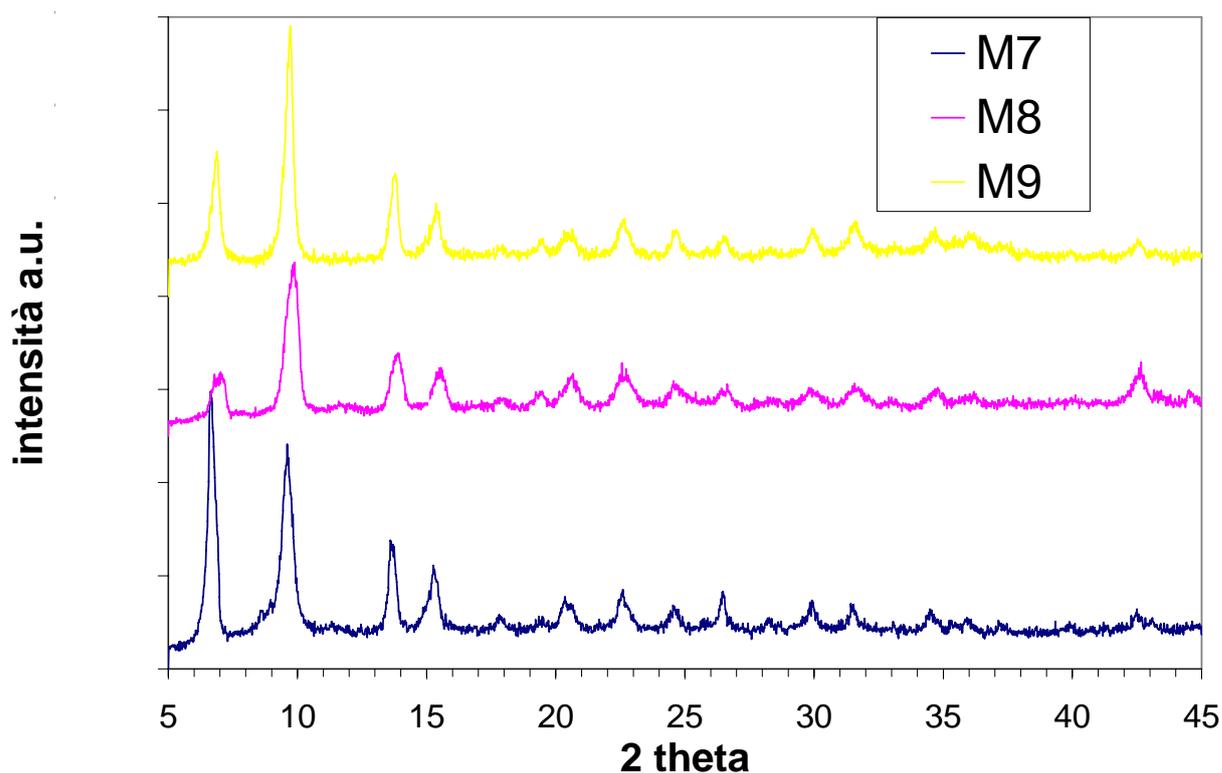


Fig. 4.3.1 Diffrattogrammi a raggi X dei campioni M7-M9

I diffrattogrammi a raggi X indicano una struttura cristallina dei materiali ottenuti.

Dalla figura 8.6 si evince che i campioni M7, M8 ed M9 presentano la stessa struttura cristallina.

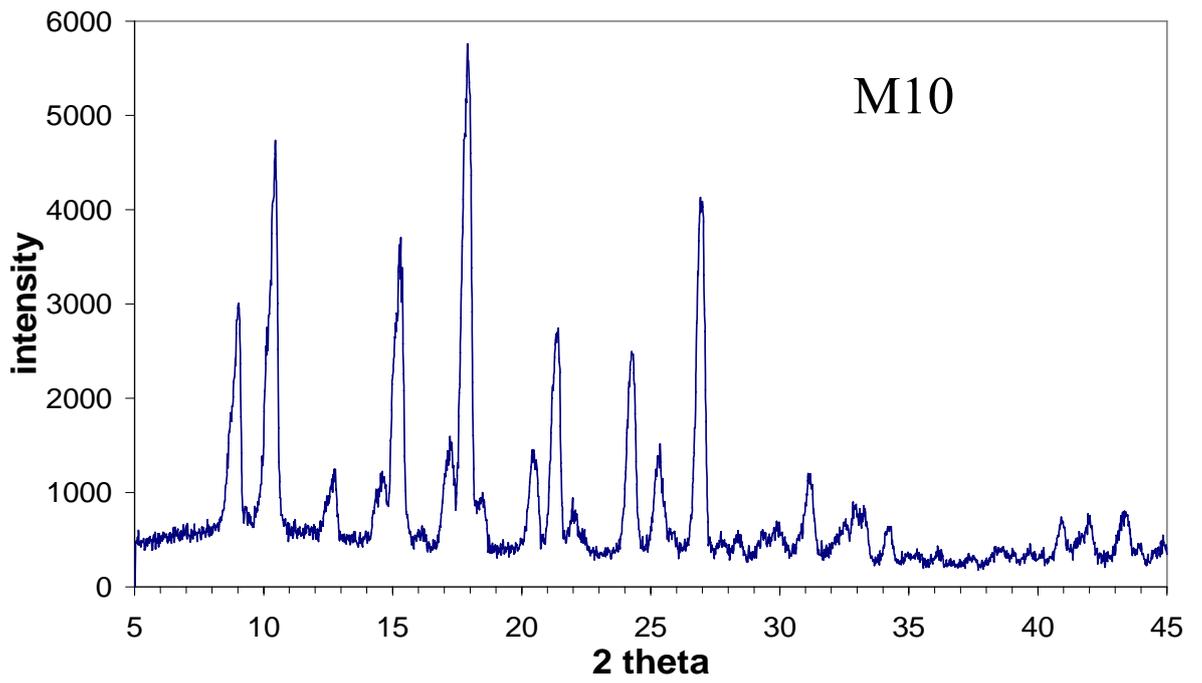


Fig. 4.3.2 Diffratogrammi a raggi X dei campioni M7-M10

### 4.3.3 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA (TG, DTG, DSC)

Di seguito vengono riportate le analisi termogravimetrica effettuata sui vari campioni a base di acido tereftalico (BDC).

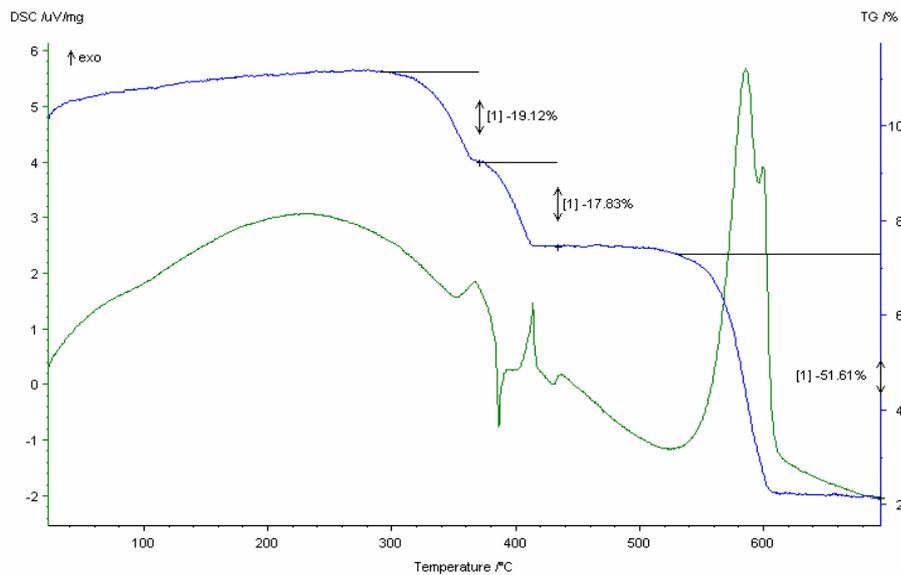


Fig. 4.3.3 Analisi termo gravimetrica del campione M10

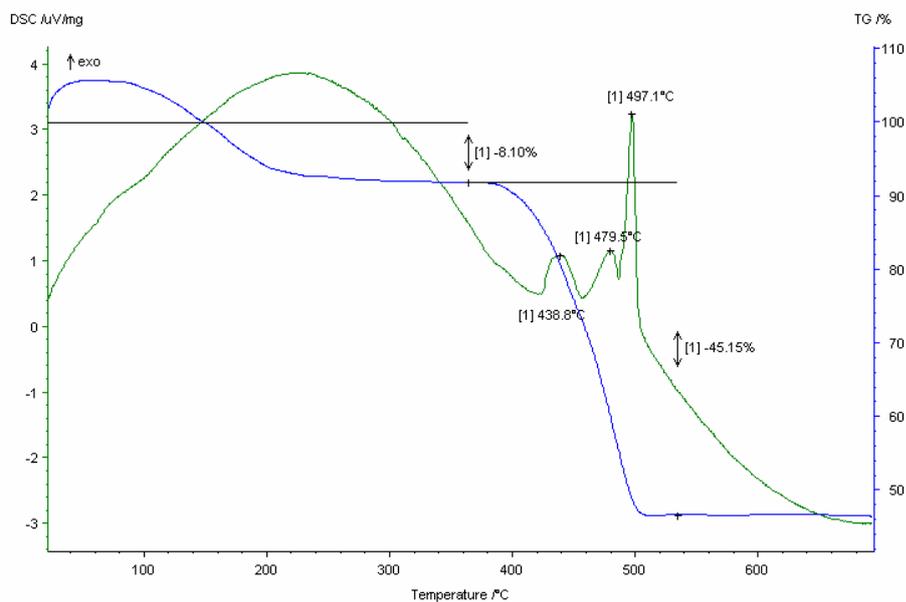


Fig. 4.3.4 Analisi termo gravimetrica del campione M8

Il materiale M8 mostra una elevata resistenza termica e la decomposizione della struttura metallo-organica interviene solo dopo i 400°C. I materiali M7 ed M8 mostrano un comportamento pressochè identico all'aumentare della temperatura con una decomposizione del MOF che interviene a temperature diverse di 20°C. In tabella è riportata la temperatura di decomposizione dei materiali a base di zinco e si nota che all'aumentare della temperatura di sintesi migliora la stabilità termica del materiale di circa 20 °C, con un conseguente aumento della temperatura di decomposizione in aria.

<b>Campione</b>	<b>Temperatura di sintesi [°C]</b>	<b>Contenuto di H<sub>2</sub>O [wt%]</b>	<b>Temperatura di decomposizione [°C]</b>
Zn-BDC (M7)	130	17.5	422
Zn-BDC (M8)	105	8.1	400
Zn-BDC (M9)	25	5.2	383

Tab. 4.3.3 Risultati analisi termo-gravimetrica

Dall'analisi termica del campione M10 si nota la presenza di tre perdite in peso significative; le prime due, comprese tra i 300 e i 420°C, sono dovute alla presenza di acido carbossilico rimasto legato al materiale e

intrappolato nei pori. La terza invece indica la decomposizione dell'organico (BDC) presente in struttura, infatti la DSC (rappresentata dalla curva in verde) registra un forte effetto esotermico [10]. Il campione di Al-BDC mostra inoltre la migliore resistenza alle alte temperature ( $T > 530\text{ °C}$ ).

Per allontanare il BDC non reagito si procede con un trattamento termico a temperatura di  $450\text{ °C}$  per 10h (calcinazione). Di seguito viene riportato il diffrattogramma del campione M10 dopo calcinazione e la relativa analisi termogravimetrica che evidenzia l'assenza di materiale organico intrappolato nella struttura metallo-organica.

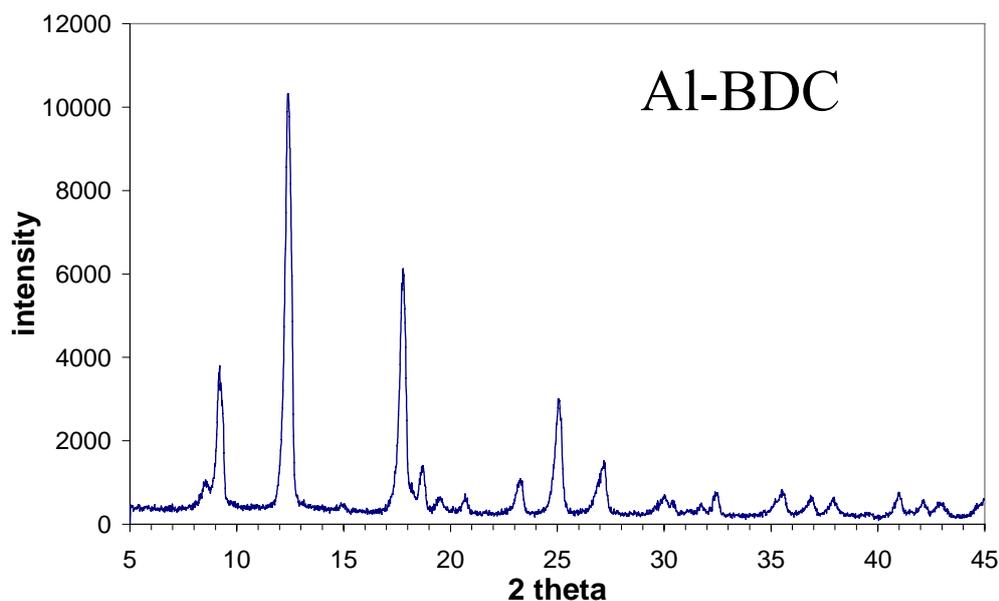


Fig. 4.3.5 Diffrattogramma a raggi X del campione M10 dopo calcinazione

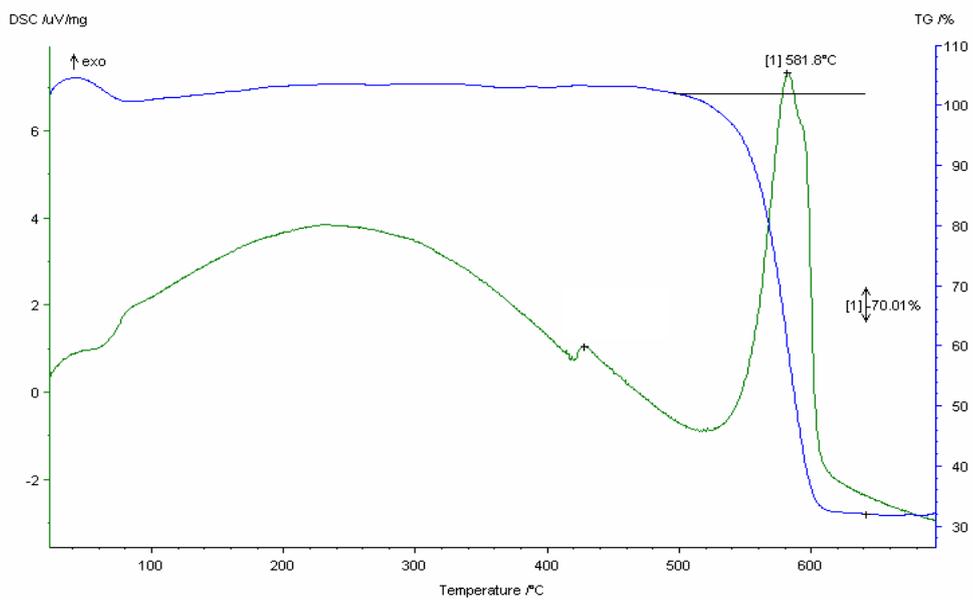


Fig. 4.3.6 Analisi termo-gravimetrica del campione M10 dopo calcinazione

#### 4.3.4: ANALISI MORFOLOGICA MEDIANTE MICROSCOPIA A SCANSIONE ELETTRINICA (SEM)

La successiva analisi SEM (microscopia a scansione elettronica) permette di analizzare la morfologia e la dimensione dei cristalli, la superficie esterna e la purezza della fase sintetizzata.

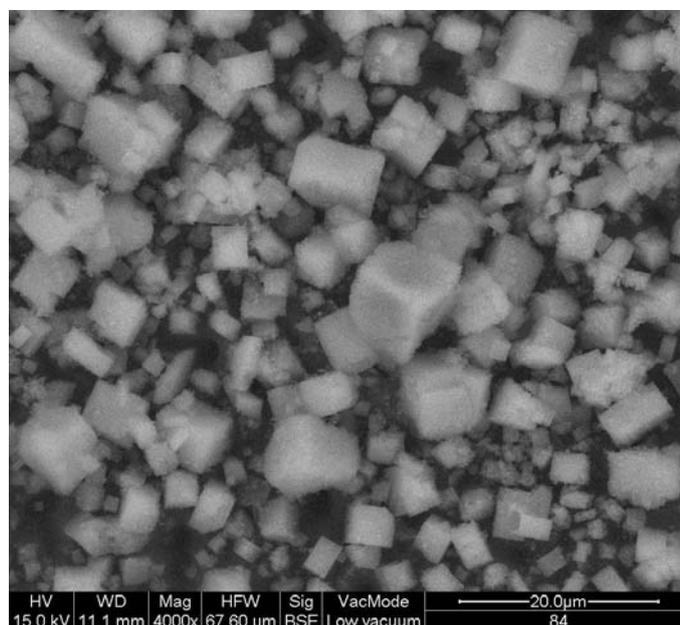


Fig. 4.3.7 Immagine SEM del campione M7

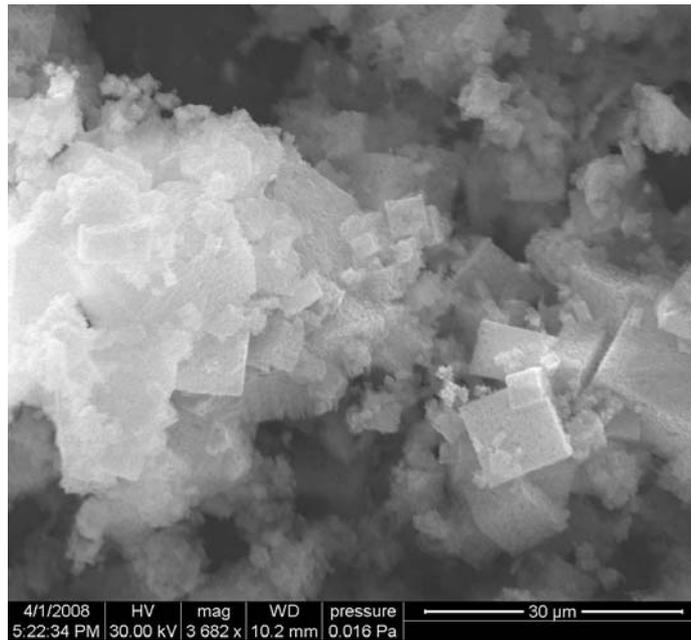


Fig. 4.3.8 Immagine SEM del campione M8

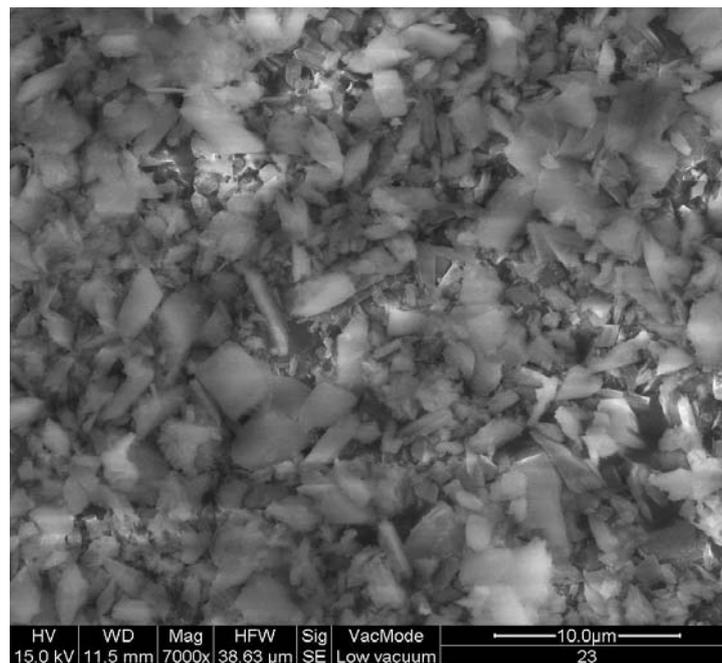


Fig. 4.3.9 Immagine SEM del campione M10

Dalle immagini SEM si nota come il campione M7 ed M8 mostrano dei cristalli di forma cubica; lo Zn-BDC sintetizzato a 130°C forma dei cristalli ben distinti e omogenei di dimensione caratteristica di circa 9-10  $\mu\text{m}$ . Invece nel caso del materiale M9 si nota la formazione di aggregati.

Il materiale di Al-BDC (M10) presenta cristalli di forma irregolare di dimensione caratteristica di circa 2 ÷ 4  $\mu\text{m}$ .

### 4.3.5: ANALISI DI ADSORBIMENTO/DESORBIMENTO DI AZOTO

Lo Zn-BDC sintetizzato a 130°C presenta la maggiore area specifica superficiale (1320 m<sup>2</sup>/g) rispetto ai campioni sintetizzati con l'acido tereftalico. Questo dato è confrontabile con quello del Fe-BTC (1365 m<sup>2</sup>/g), ma a differenza di quest'ultimo lo Zn-BDC è un materiale microporoso con un diametro medio dei pori di 5.5 Å.

Per l'analisi di adsorbimento in N<sub>2</sub> i campioni M7-M9 sono stati attivati mediante riscaldamento sottovuoto alla temperatura di 170°C per 8h. L'Al-BDC è stato degasato a 220°C.

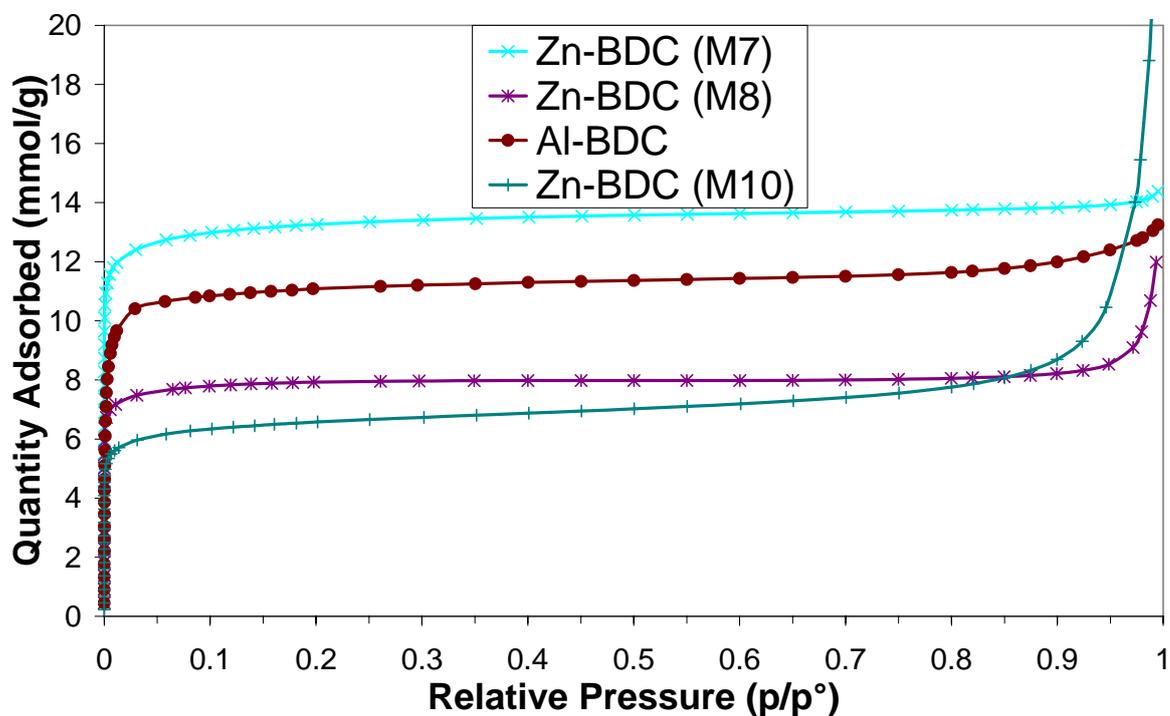


Fig. 4.3.10 Isotherme di adsorbimento in N<sub>2</sub> a 77 K

<b>Campione</b>	<b>Area specifica superficiale [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>Volume dei pori [cm<sup>3</sup>/g]</b>	<b>Diametro del poro [Å]</b>
Zn-BDC (M7)	1320	0.45	5.5
Zn-BDC (M8)	790	0.28	5.5
Zn-BDC (M9)	660	0.22	5.5
Al-BDC (M10)	1100	0.35	6.2

Tab. 4.3.4 Analisi di adsorbimento desorbimento in N<sub>2</sub> a 77K

Le differenze tra i valori di area specifica superficiale e volume dei pori, nei campioni di Zn-BDC, sono dovuti alla differente modalità di sintesi. Probabilmente la maggiore temperatura e le condizioni di agitazione della sintesi del campione M7 permettono di solubilizzare più facilmente il BDC che altrimenti rimane all'interno dei pori del materiale occludendoli parzialmente.

### 4.3.6: ANALISI DI ADSORBIMENTO

Le isoterme di adsorbimento in CO<sub>2</sub> sono state condotte con le stesse modalità delle precedenti (figg. 4.2.7 e 4.2.9), temperatura di 22°C in condizioni di equilibrio termodinamico. Con questa analisi vengono messi a confronto i materiali sintetizzati che presentano le migliori caratteristiche per applicazioni in adsorbimento:

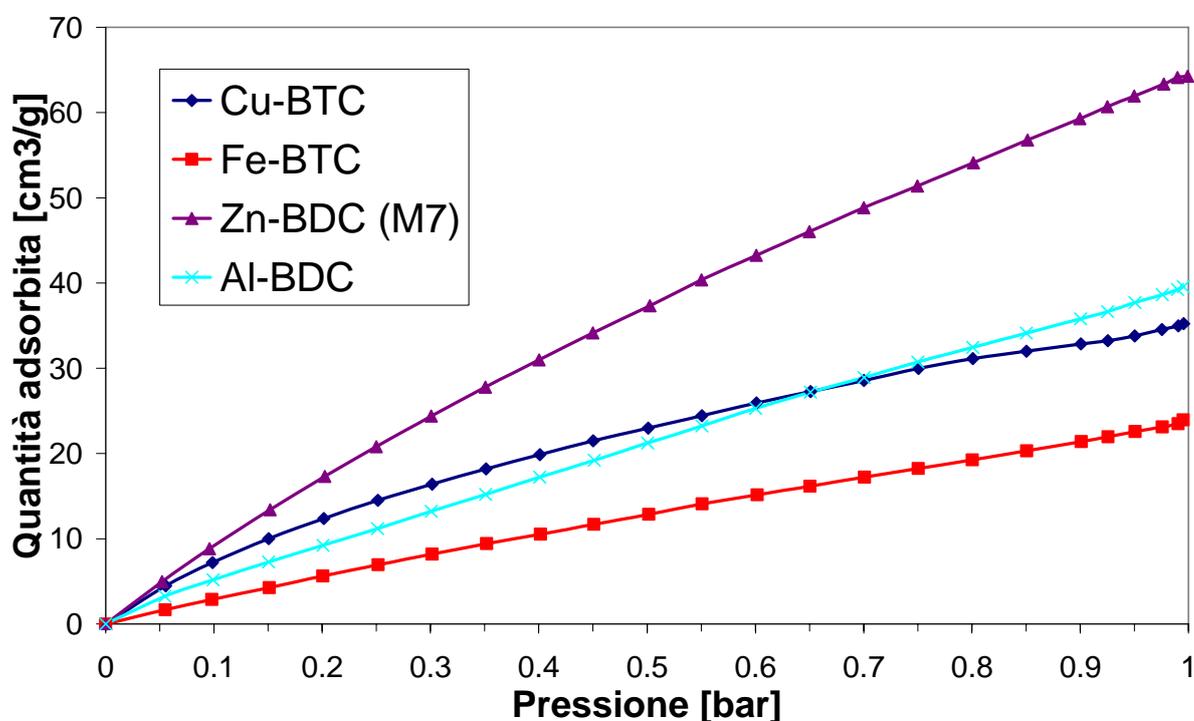


Fig. 4.3.11 Isotherme di adsorbimento di CO<sub>2</sub> a 22°C con 0<P<1 bar

Lo Zn-BDC mostra le migliori prestazioni di adsorbimento, con un valore di 64.3 cm<sup>3</sup>/g di CO<sub>2</sub> adsorbita alla pressione di 995 mbar. Il Cu-BTC mostra una maggiore capacità adsorbente, alle basse pressioni, dell' Al-BDC;

a 0.65 bar le due curve presentano un crossover con una capacità adsorbente massima non molto differente per i due campioni.

Inoltre i materiali sintetizzati mostra valori elevati di working capacity: 47 cm<sup>3</sup>/g per lo Zn-BDC, 21 cm<sup>3</sup>/g per il Cu-BTC, 30.4 cm<sup>3</sup>/g per l' Al-BDC e 18.3 cm<sup>3</sup>/g per il Fe-BTC.

Questi risultati sono molto soddisfacenti se confrontati con un lavoro precedente [11].

A questo punto il materiale di Zn-BDC, avendo ottenuto i migliori risultati per l'adsorbimento di CO<sub>2</sub>, è stato testato, nelle stesse condizioni dell'analisi precedente, per studiarne la capacità adsorbente nei riguardi di H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

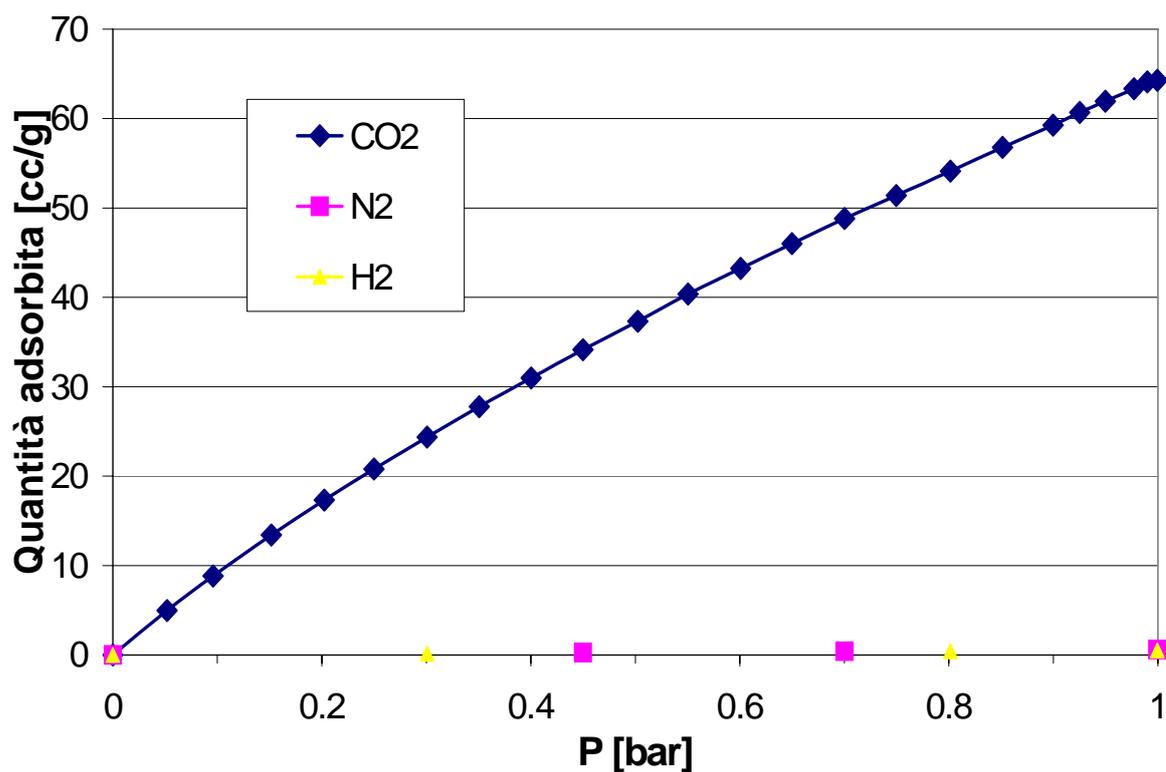


Fig. 4.3.12 Isotherme di adsorbimento dello Zn-BDC a 22°C con  $0 < P < 1$  bar per CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, e N<sub>2</sub>.

Campione	Selettività CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	Selettività CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	Selettività CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Working capacity [cc/g]
Cu-BTC	70.5	3.0	20.7	23
Zn-BDC	128	-	107	47

Tab. 4.3.5 Confronto di selettività tra Cu-BTC e Zn-BDC

Dai risultati ottenuti si evince che materiale di Zn-BDC, a confronto con il Cu-BTC, presenta i migliori risultati sia in termini di selettività a H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>,

sia in termini di working capacity, candidandosi così come potenziale adsorbente utilizzabile in campo industriale.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Q. Wang, D. Shen, M. Bulow, M. L. Lau, S. Deng, F. R. Fitch, N. O. Lemcoff, J. Semanscin *Micr. and Mesop. Mat.* 55 (2002) 217–230.
- [2] P. Horcajada, S. Surblè, C. Serre, D. Hong, Y. Seo, J. Chang, J. Grenèche, I. Margiolaki, G. Férey; *Chem. Commun.*, (2007) 2820-2822.
- [3] P. Horcajada, S. Surblè, C. Serre, D. Hong, Y. Seo, J. Chang, J. Grenèche, I. Margiolaki, G. Férey; *Chem. Commun.*, (2007) 2820-2822.
- [4] J.L.C. Rowsell, A.R. Millward, K.S. Park, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 5666.
- [5] B. Panella, M. Hirscher, H. Pütter, and U. Müller *Adv. Funct. Mater.* 2006, 16, 520–524
- [6] Antek G. Wong-Foy, Adam J. Matzger, and Omar M. Yaghi, *J. AM. CHEM. SOC.* 128, (2006) 3494-3495.
- [7] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, M. Reineke, M. O'keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* 34, (2001), 319-330.
- [8] Yaghi et al. *US Patent n° 2003/0004364*.
- [9] Y.-H. Kiang, Geoffrey B. Gardner, Stephen Lee,\* Zhengtao Xu, and Emil B. Lobkovsky *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 8204-8215.
- [10] T. Loiseau, Christian Serre, Clarisse Huguenard, Gerhard Fink, Francis Taulelle, Marc Henry, Thierry Bataille, and Gérard Férey; *Chem. Eur. J.* (2004), 10, 1373 – 1382.

[11] A. Macario, A. Katovic, G. Giordano, F. Iucolano, D. Caputo, *Microporous and Mesoporous Materials* 81 (2005) 139–147.

## **CAPITOLO 5: SINTESI, CARATTERIZZAZIONE ED APPLICAZIONI DEI MOF IN CATALISI**

### **5.1 SINTESI**

In letteratura sono riportati diversi lavori in cui vengono utilizzati materiali di tipo metallo-organico come catalizzatori [1,2]; infatti la presenza di metalli di transizione all'interno del framework cristallino può creare la formazione di siti cataliticamente attivi per reazioni di riduzione e/o ossidazione.

Inoltre proprietà quali l'elevata superficie dei pori unita ad una resistenza alle alte temperature rende i MOFs materiali estremamente interessanti dal punto di vista della catalisi.

A questo proposito sono stati sintetizzati materiali metallo organici diversi utilizzando l'acido benzentricarbossilico (BTC) come organico e metalli quali, il  $\text{Cu}^{++}$ , lo  $\text{Zn}^{++}$  e il  $\text{Fe}^{3+}$ . Si è cercato inoltre di preparare catalizzatori bimetallici, ovvero un materiale che potesse contenere nel medesimo un framework organico, generato dall'acido carbossilico, due diversi metalli, allo scopo di indagare una eventuale doppia funzione/caratteristica di questi materiali nell'ambito della catalisi. Nella tabella seguente vengono riportati i geli di sintesi dei catalizzatori:

<b>Campione</b>	<b>Tipo di MOF</b>	<b>Composizione molare del gel</b>
C1	Cu-BTC	1.8 Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O + 1 BTC + 55.5 H <sub>2</sub> O + 18 EtOH
C2	Zn-BTC	2 Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O + 1 BTC + 61 H <sub>2</sub> O + 19 EtOH
C3	Fe-BTC	1 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 9H <sub>2</sub> O + 0.66 BTC + 2HF + 280 H <sub>2</sub> O + 0.2 HNO <sub>3</sub>
C4	Zn-Cu-BTC	0.75 Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O + 0.75 Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O + 1 BTC + 55.5H <sub>2</sub> O + 18 EtOH
C5	Fe-Cu-BTC	0.75Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 9H <sub>2</sub> O + 0.75Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 3H <sub>2</sub> O + 1BTC + 1.5HF + 272H <sub>2</sub> O
C6	Fe-Cu-BTC	1.5 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 9H <sub>2</sub> O + 1BTC + 3HF + 418H <sub>2</sub> O + 0.96g Cu-BTC(C1)
C7	Fe-Cu-BTC	1.8 Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 3H <sub>2</sub> O + 1BTC + 61.7H <sub>2</sub> O + 19.08 EtOH +0.24g Fe-BTC(C3)

Tab. 5.1 Composizione geli di sintesi

I campioni C1 e C2 vengono preparati nel modo seguente: l'acido benzenetricarbossilico (BTC) viene disciolto in etanolo e mantenuto in agitazione per un'ora; una seconda soluzione contenente il metallo, aggiunto sotto forma di sale nitrato idrato, e l'acqua viene preparata con le quantità

molari descritte in tabella. Dopo un'ora di agitazione le due soluzioni vengono miscelate e fatte agitare alla temperatura di 25°C e pressione atmosferica per due ore. Durante questo tempo si osserva un aumento della viscosità della miscela [1]. Il gelo così formatosi viene poi trasferito in un'autoclave di acciaio rivestita in Teflon<sup>®</sup>. La reazione di sintesi avviene in condizioni solvotermali sotto pressione autogena del sistema.

Per la formazione del gelo di sintesi del campione C3 vengono preparate due soluzioni: la prima contenete l'acido benzenetricarbossilico (BTC) disciolto nei 2/3 dell'acqua totale utilizzata per il gelo, la seconda contenete il ferro nitrato, l'acido fluoridrico e la restante quantità di acqua. La presenza dell'acido serve da complessante per il ferro.

Dopo un'ora di agitazione le due soluzioni vengono miscelate e mantenute alla temperatura di 25°C per 20h; durante questo tempo viene aggiunta una quantità di 0.2 moli di acido nitrico per mole di nitrato di ferro, in modo da portare il pH della soluzione al valore di 1.2.

Il controllo del pH risulta un passaggio fondamentale per evitare la precipitazione, nelle condizioni di sintesi, del Fe(OH)<sub>3</sub>.

Il gelo così formatosi viene poi trasferito in un'autoclave di acciaio rivestita in Teflon<sup>®</sup>. La reazione di sintesi avviene in condizioni idrotermali alla temperatura di 150°C per 3.5 giorni.

I catalizzatori C4 e C5 vengono preparati similmente al Cu-BTC con la differenza che nell'acqua di sintesi vengono disciolti contemporaneamente due metalli,  $\text{Cu}^{++}/\text{Zn}^{++}$  e  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{++}$  rispettivamente.

Nel caso dei catalizzatori C6 e C7 a base di ferro e rame, si preparano due geli di sintesi identici ai campioni di Fe-BTC e Cu-BTC e prima che questi vengano introdotti in autoclave, viene aggiunta la polvere dei MOF del campione C1 e C3 rispettivamente.

La temperatura di sintesi è  $150^{\circ}\text{C}$ ; Sono stati variati il tempo di cristallizzazione compreso tra 18 e le 20 ore per i vari campioni, e il rapporto molare Metallo/BTC nel gelo di partenza.

<b>Campione</b>	<b>Tipo</b>	<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Metallo/BTC [mol/mol]</b>	<b>Tempo [h]</b>
C1	Cu-BTC	150	1.8	18
C2	Zn-BTC	150	2.0	18
C3	Fe-BTC	150	1.5	96
C4	Zn-Cu-BTC	150	1.5	20
C5	Fe-Cu-BTC	150	1.5	96
C6	Fe-Cu-BTC	150	1.5	96
C7	Fe-Cu-BTC	150	1.8	20

Tab. 5.2 Parametri di sintesi

Al termine della sintesi il catalizzatore viene recuperato mediante filtrazione; si effettua un lavaggio con acqua ed etanolo per eliminare parte del materiale non reagito e successivamente la polvere viene trasferita in forno alla temperatura di 100°C per 8 ore al fine di essicarla.

I campioni vengono inoltre sottoposti ad un trattamento post-sintesi che prevede uno scambio in cloroformio (1g di MOF in 50 ml di  $\text{CHCl}_3$ ) a temperatura e pressione ambiente per la durata di 3 giorni. Questa procedura permette di eliminare l'acido carbossilico non reagito dai pori del materiale.

## 5.2: CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI

Subito dopo la preparazione, si passa alla caratterizzazione dei catalizzatori. Una caratterizzazione preliminare viene fatta utilizzando l'analisi diffrattometrica a raggi X (tecnica PXRD) che permette di identificare qualitativamente la presenza della fase cristallina desiderata o l'eventuale presenza di altre fasi e quantitativamente di determinare il grado di purezza o di cristallinità del materiale ottenuto.

Questo tipo di analisi viene condotto mediante un diffrattometro Philips PW 1710 diffrattometro con radiazione  $\text{CuK}_\alpha$ .

Si passa poi all'identificazione della morfologia dei campioni tramite tecniche di microscopia.

Questa tecnica è utilizzata per determinare la dimensione dei cristalli dei materiali metallo-organici e viene condotta tramite un microscopio a scansione elettronica del tipo Quanta inspect 200 (FEI Company).

Le tecniche termogravimetriche sono utili a determinare la stabilità termica dei materiali che viene effettuata tramite un analizzatore simultaneo Shimadzu TG/DTA simultaneous analysis, che permette una registrazione simultanea delle curve TG, DTG, DSC con le seguenti condizioni operative:

- Atmosfera = aria
- flusso = 5 cc/min

- intervallo di temperatura = 25 – 700 °C
- velocità di riscaldamento = 5 °C/min
- materiale di crogiuolo = platino
- sostanza di riferimento = caolino calcinato

La superficie dei catalizzatori e la distribuzione dei pori è stata misurata con la tecnica di adsorbimento in azoto utilizzando un porosimetro ASAP 2020.

I campioni sono stati pre trattati sottovuoto a diverse temperature per 12 ore. La superficie totale è determinata tramite i metodi BET e Langmuir mentre l'area e il volume dei micropori è stato determinato tramite i metodi t-plot, in un range compreso tra 0.01-0.04 p/p<sub>0</sub>, e le equazioni di Horvath-Kawazoe. Il volume dei mesopori è stato determinato tramite il metodo DFT.

Per conoscere la concentrazione dei metalli nelle polveri preparate è stata utilizzata la spettrometria di massa ICP. Questa tecnica richiede che il campione da analizzare sia preparato in forma liquida, e in virtù di ciò 20 mg di catalizzatore è stato mineralizzato in una soluzione di 1 ml di HNO<sub>3</sub> (al 65% suprapur) e 1 ml di HF (al 40% ultrapur) diluita 100 volte in acqua.

La reazione di ossidazione del cicloesene è stata condotta in fase liquida, utilizzando il tert-butyl hydroperoxide (TBHPO) come ossidante e acetonitrile come solvente. Il rapporto molare di solvente, ossidante

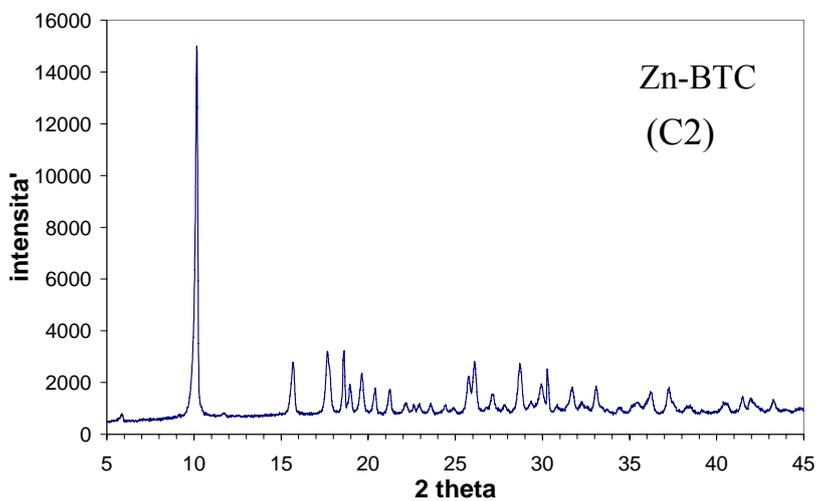
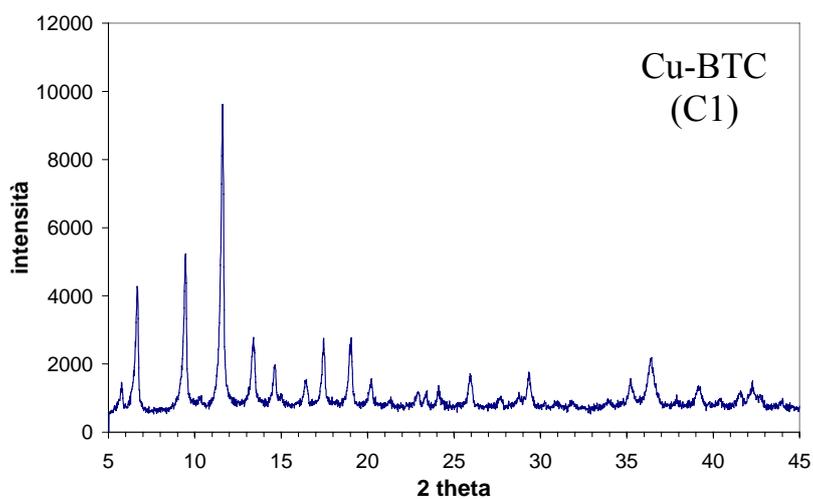
(TBHPO) e substrato (cicloesene) è stato di 21.4/0.7/1. Il contenuto di catalizzatore è di 0.03 g per cm<sup>3</sup> di miscela di reazione.

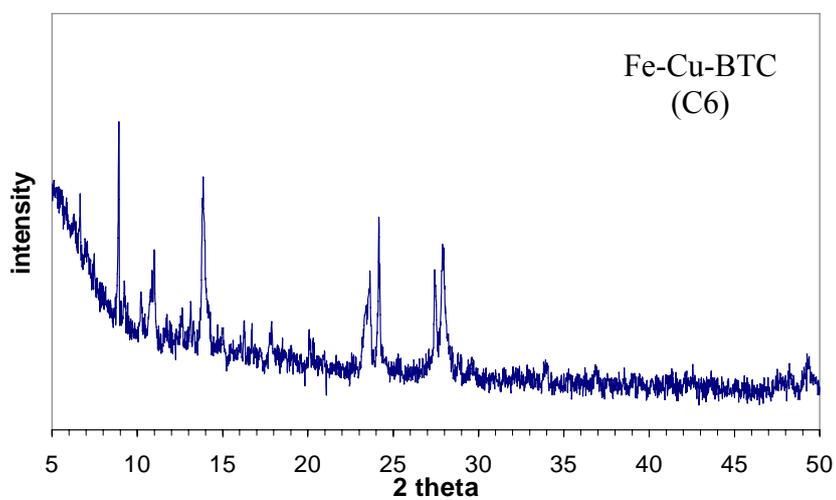
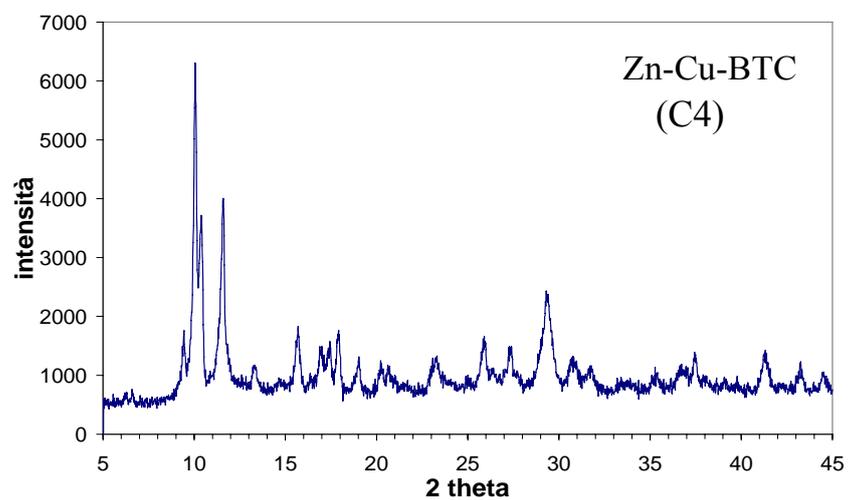
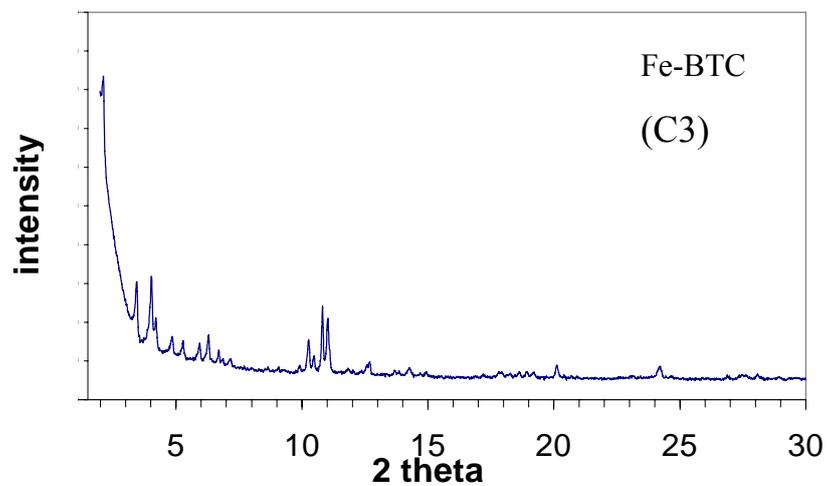
La reazione catalitica è stata condotta in condizioni statiche a temperature comprese tra 40 e 60°C per una durata di 20 h. I prodotti sono stati analizzati mediante un gas cromatografo (Chrom-5) equipaggiato di rivelatore TCD.

### 5.3: ANALISI DIFFRATTOMETRICA AI RAGGI X

L'analisi XRD che serve per individuare le fasi cristalline presenti nel solido ottenuto.

Nelle figure successive vengono riportati i diffrattogrammi dei MOF sintetizzati.





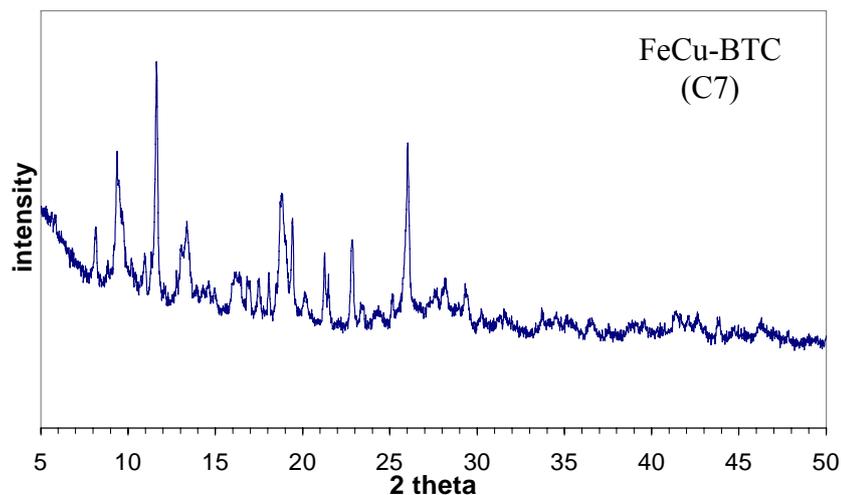


Fig. 5.1 Diffrattogrammi dei campioni sintetizzati

Come indicato nella figura 5.1 i diffrattogrammi a raggi X confermano la struttura altamente cristallina dei materiali ottenuti.

In nessun materiale sintetizzato sono presenti i picchi di riflessione caratteristici degli ossidi dei rispettivi metalli (CuO, ZnO).

Il catalizzatore di Fe-Cu-BTC (C7) mostra dei picchi di riflessione identici al campione di Cu-BTC (C1) seppur con intensità minori; da questo risultato si evince che nelle condizioni di sintesi adottate (150°C e 20 ore) il ferro aggiunto nel gelo non è entrato in struttura e che ha rallentato la formazione del Cu-BTC ottenendo un materiale di cristallinità inferiore.

Il trattamento in cloroformio non modifica la struttura cristallina dei catalizzatori come si evidenzia dall'analisi XRD effettuata prima e dopo il trattamento (Cu-BTC-S).

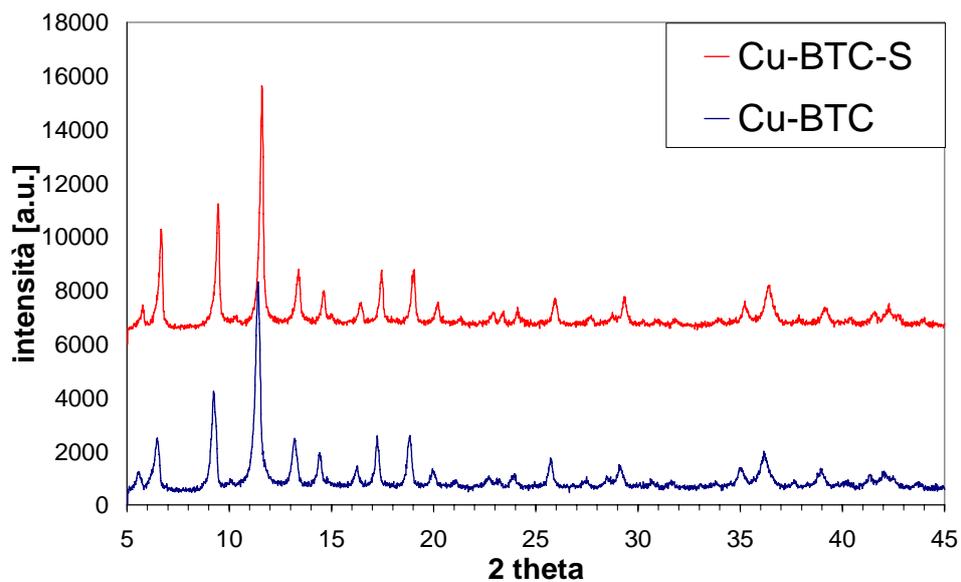
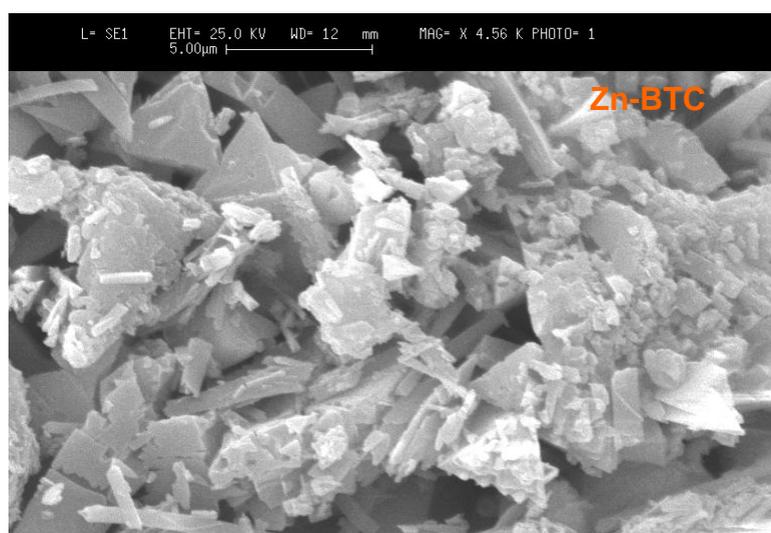
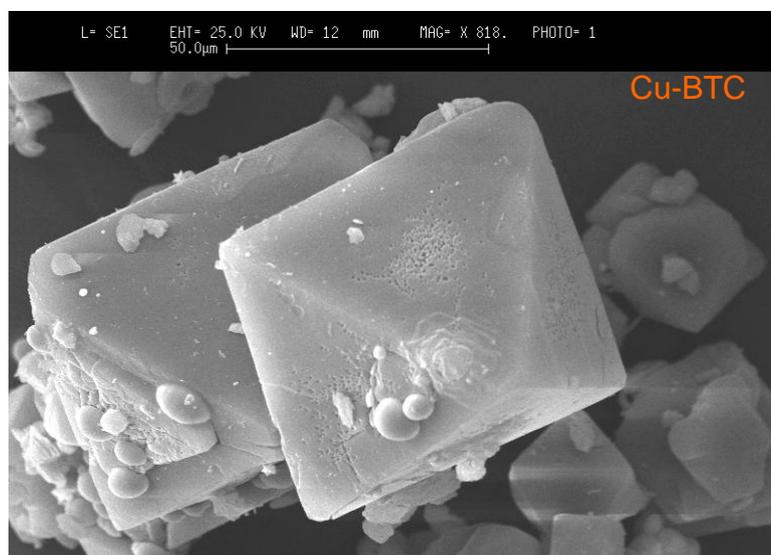


Fig. 5.2 Confronto diffratogrammi del Cu-BTC prima e dopo il trattamento in  $\text{CHCl}_3$

## 5.4: ANALISI MORFOLOGICA MEDIANTE MICROSCOPIA A SCANSIONE ELETTRINICA (SEM)

L'analisi SEM permette di analizzare la morfologia e la dimensione dei cristalli, la superficie esterna e la purezza della fase sintetizzata.

Nelle figure successive vengono riportate le immagini al microscopio dei MOF sintetizzati.



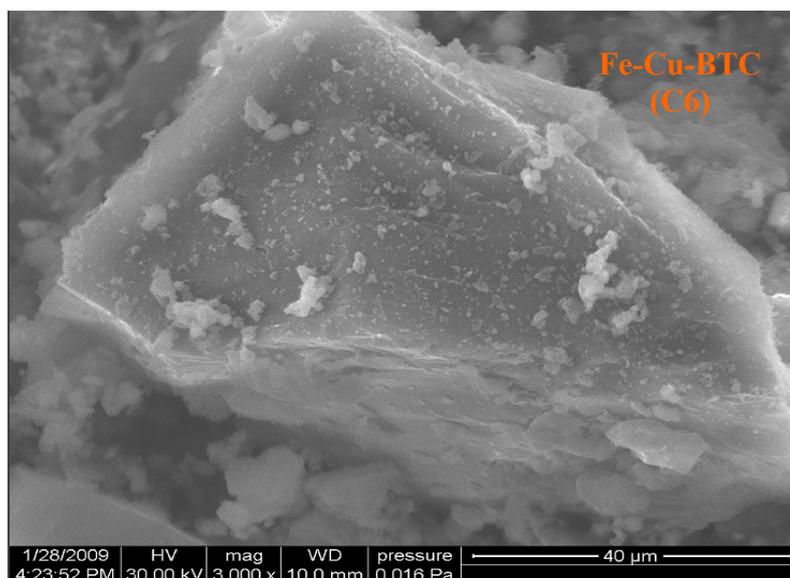
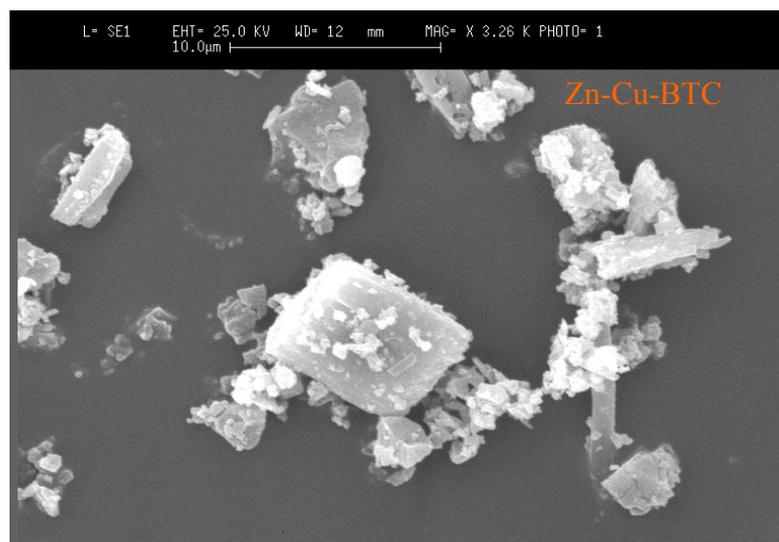


Fig. 5.3 Analisi SEM

I campioni monometallici mostrano cristalli di differente morfologia, in particolare il Cu-BTC presenta cristalli a doppia piramide di dimensione caratteristica compresa tra i 25 e i 50  $\mu\text{m}$ , mentre lo Zn-BTC mostra cristalli di forma triangolare con la presenza di una seconda fase di morfologia non omogenea dovuta a materiale non reagito. I catalizzatori bimetallici invece,

presentano una morfologia meno omogenea e si ha la formazione di alcuni aggregati.

## 5.5: ANALISI TERMOGRAVIMETRICA (TG, DTG, DSC)

L'analisi termogravimetrica che ci permette di seguire la variazione della massa del campione durante un periodo di tempo in cui la temperatura viene aumentata linearmente da 20 °C a 700 °C in presenza di aria. Si osserva che nell'intervallo compreso tra 20°C e 200°C avviene il primo stadio di decomposizione in cui si verifica una lenta disidratazione del MOF. La perdita in massa più importante si ha per temperature comprese tra 300°C e 450°C, quando si assiste alla decomposizione della parte organica e al conseguente collasso della struttura.

Di seguito vengono riportate le immagini dell'analisi termogravimetrica.

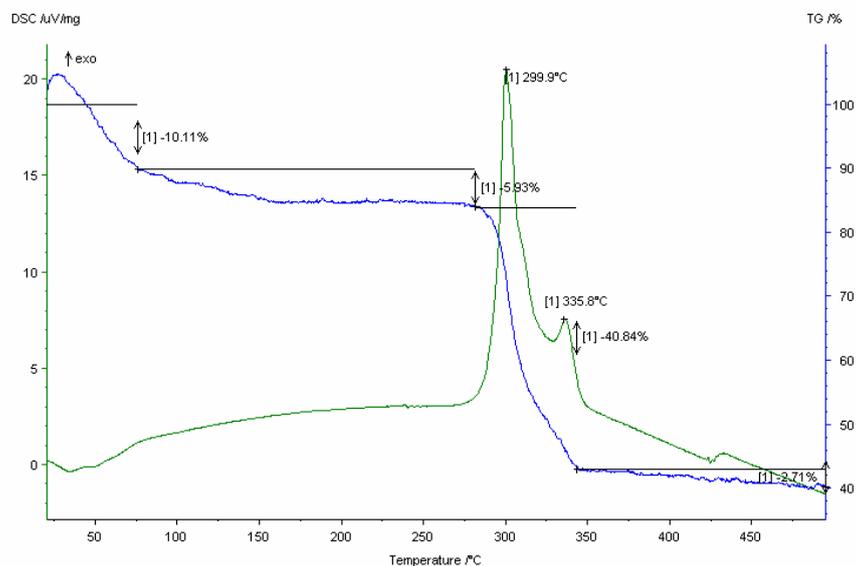


Fig. 5.4 Analisi termogravimetrica del campione di Cu-BTC (C1)

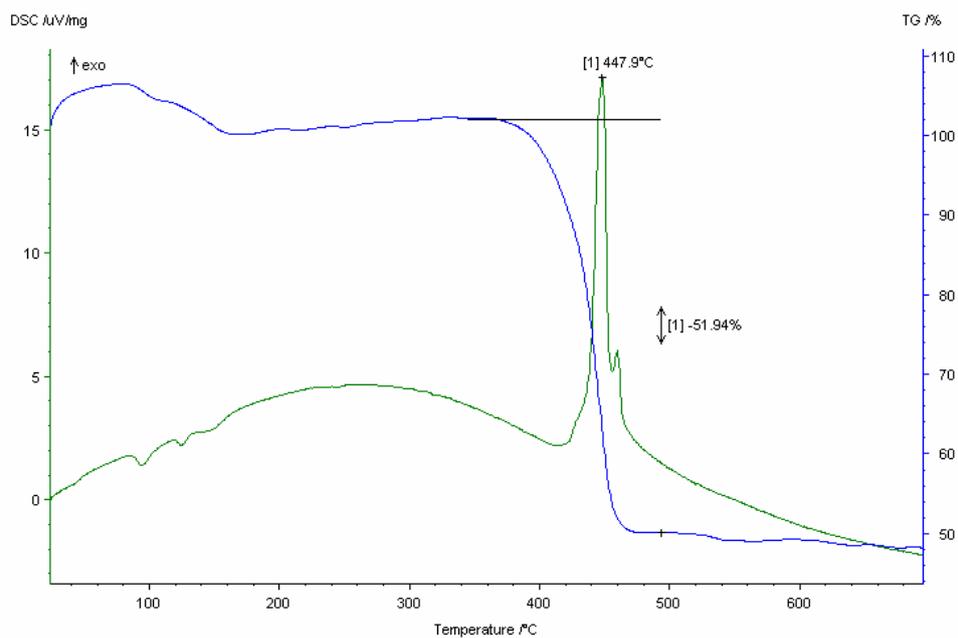


Fig. 5.5 Analisi termogravimetrica del campione di Zn-BTC (C2)

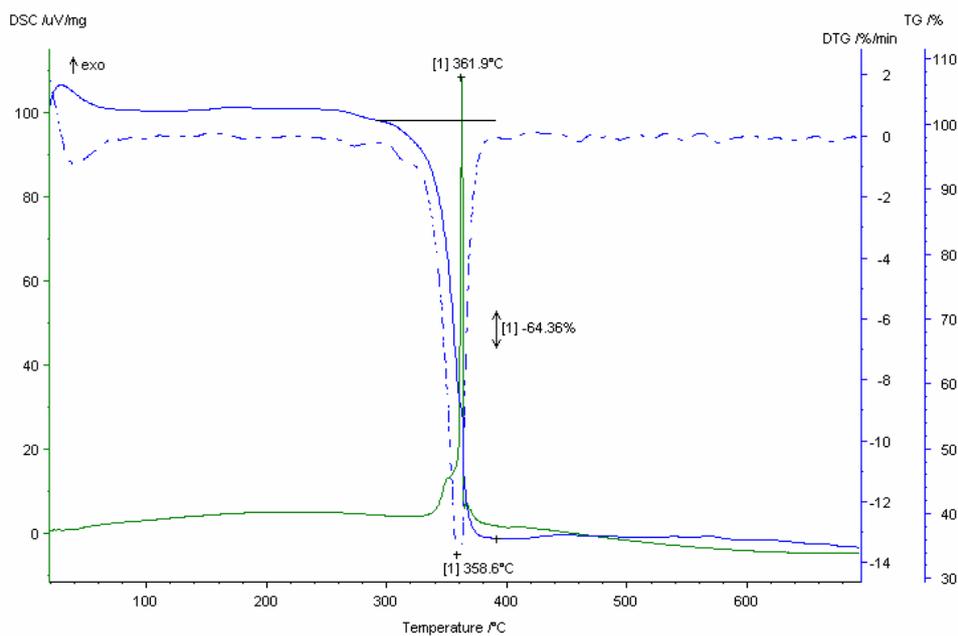


Fig. 5.6 Analisi termogravimetrica del campione di Fe-BTC (C3)

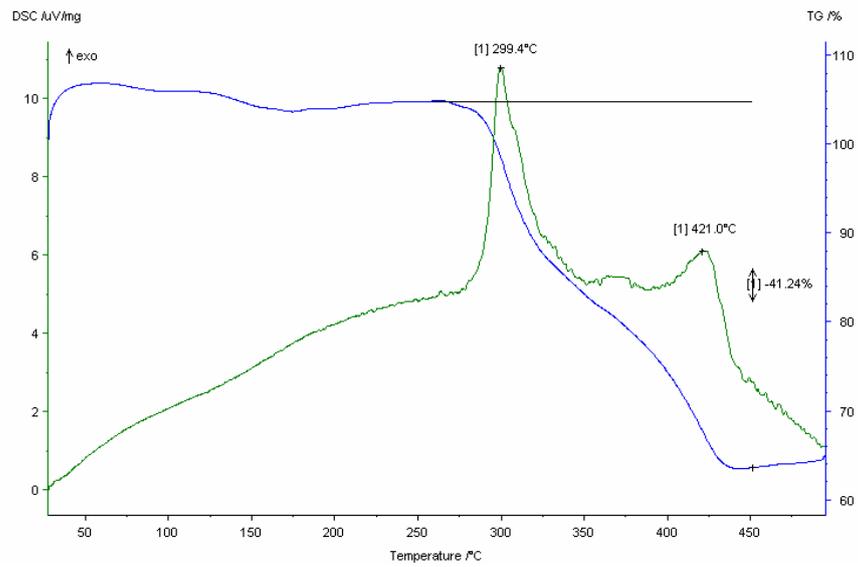


Fig. 5.7 Analisi termogravimetrica del campione di Zn-Cu-BTC (C4)

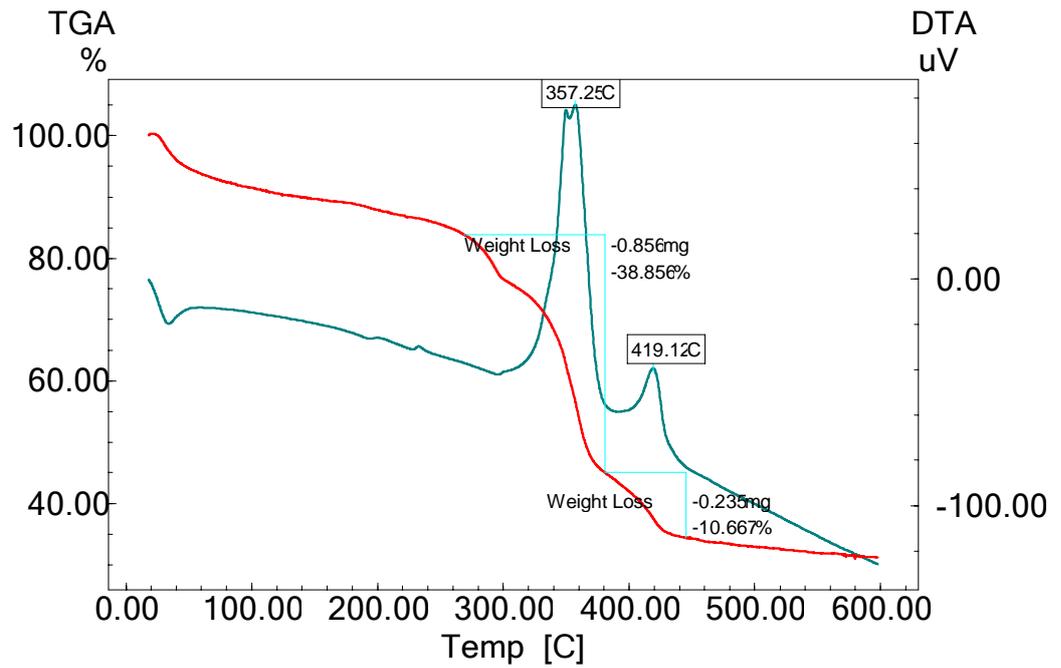


Fig. 5.8 Analisi termogravimetrica del campione di Fe-Cu-BTC (C6)

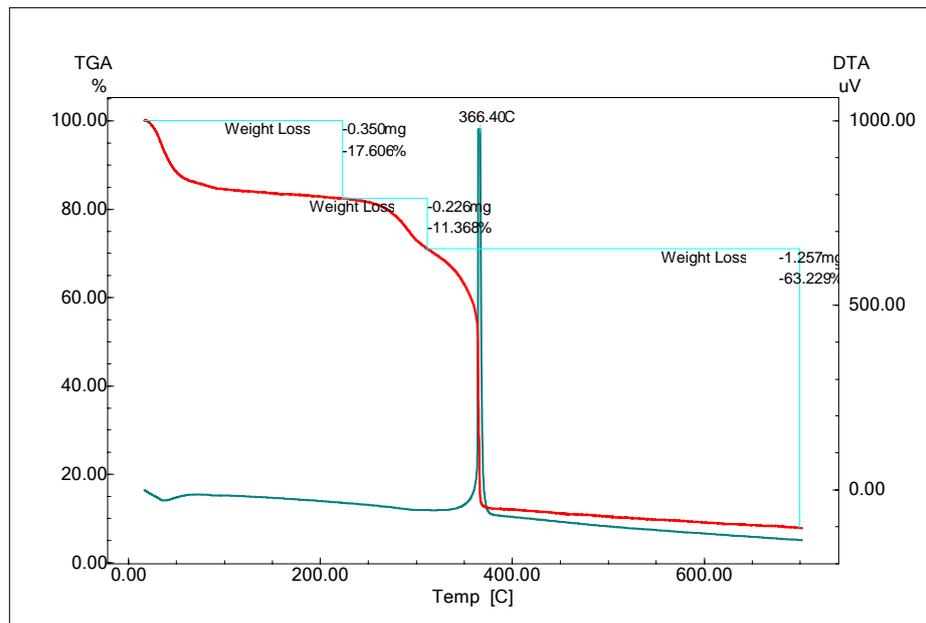


Fig. 5.9 Analisi termogravimetrica del campione di Fe-Cu-BTC (C5)

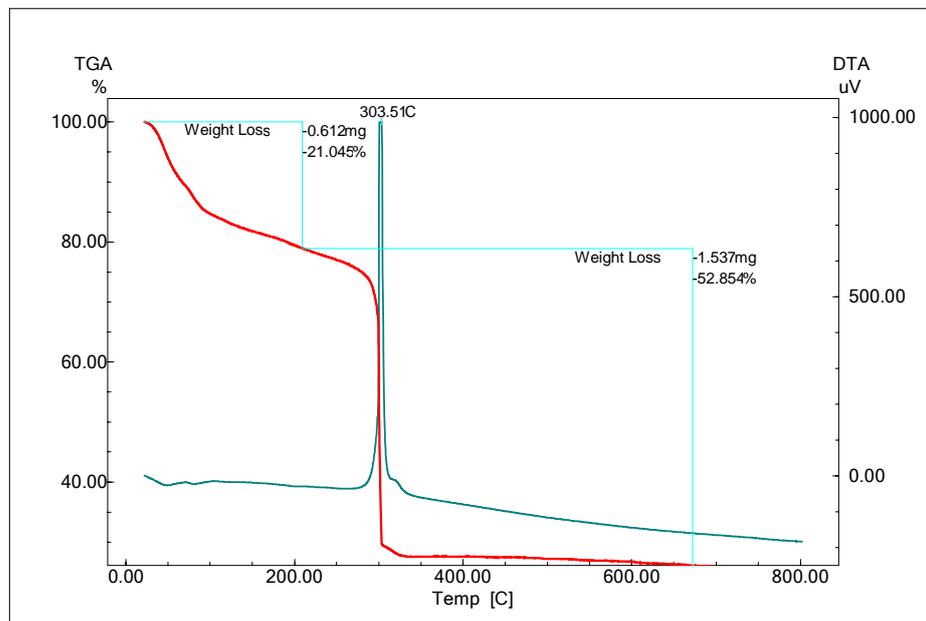


Fig. 5.10 Analisi termogravimetrica del campione di Fe-Cu-BTC (C7)

Le analisi eseguite confermano l'elevata stabilità termica dei campioni ottenuti. La decomposizione dello Zn-BTC (fig. 5.7) inizia intorno ai 400°C mentre per i campioni contenenti il rame avviene a circa 300°C.

La perdita in peso dovuta alla combustione dell'organico è di circa il 40% per i campioni C1 e C6, e del 50% per C6 e C2.

La degradazione ossidativa per i campioni monometallici è evidenziata da un forte effetto esotermico (curva DSC in verde) con una piccola spalla a temperatura maggiore; nel caso dei campioni bimetallici di Zn-Cu-BTC e Fe-BTC si notano due effetti esotermici ben distinti rispettivamente a 300 e 421 °C per il campione C4 e 357 e 420 °C per il campione C6.

Mettendo a confronto i campioni C1, C2, e C3 si osserva che entrambi i materiali mostrano la stessa interazione Cu-organico, invece la più bassa temperatura misurata per il secondo picco di B (421°C), messa a confronto con il campione di Zn-BTC, indica un'interazione Zn-organico più debole dovuta alla presenza del rame durante la reazione di sintesi.

I campioni di Fe-Cu-BTC preparati rispettivamente con sintesi diretta (C5) e con l'aggiunta dell'Fe-MOF (C7) mostrano un solo picco nella curva DSC con temperature identiche a quelle dei materiali monometallici. Questo aspetto indica che all'interno della struttura metallo-organica si ha la presenza di uno solo dei metalli utilizzati nel gelo di sintesi; questa ipotesi

verrà poi confermata dall'analisi ICP in cui si evidenzia l'assenza del doppio metallo.

## 5.6: ANALISI DI SPETTROMETRIA DI MASSA ICP-MS

Nella tabella successiva sono mostrati i risultati del contenuto di metallo/i, e organico presente nella struttura dei vari campioni. La percentuale in peso di metallo è stata ricavata mediante analisi elementare ICP-MS mentre la quantità di organico è ricavata dall'analisi termogravimetrica.

<b>Campione</b>	<b>Cu<sup>++</sup> [wt%]</b>	<b>Zn<sup>++</sup> [wt%]</b>	<b>Fe<sup>+++</sup> [wt%]</b>	<b>Organico [wt% di BTC]</b>	<b>Tipo di catalizzatore finale</b>
C1	23.0	-	-	43.6	Cu-BTC
C2	-	29	-	52	Zn-BTC
C3	-	-	9.0	65	Fe-BTC
C4	26.6	25.4	-	42	Zn-Cu-BTC
C5	0.0	-	3.4	63	Fe-BTC
C6	1.2	-	12.2	35	Fe-Cu-BTC
C7	12.1	-	0	53	Cu-BTC

Tab. 5.3 Composizione dei campioni

Mediante l'analisi ICP si evidenzia la natura monometallica dei MOF a base di ferro e rame preparati per sintesi diretta (C5) e mediante semina con il Fe-MOF (C7). Al contrario il campione C6, come ipotizzato dai risultati dell'analisi termogravimetrica, mostra la presenza di entrambi i metalli con un rapporto Fe/Cu di circa 10 a 1.

## 5.7: ANALISI DI ADSORBIMENTO/DESORBIMENTO DI AZOTO

La successiva analisi di porosimetria di adsorbimento in azoto fornisce informazioni sull'area e sul volume dei micropori, dimensione dei pori e area specifica superficiale, calcolata in  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Nella figura seguente è riportato il grafico della quantità di azoto adsorbito dal campione di Cu-BTC prima e dopo il trattamento in  $\text{CHCl}_3$ , al variare della pressione e a temperatura di 77 K. L'andamento della curva è tipica di un materiale microporoso con una mesoporosità superficiale esterna.

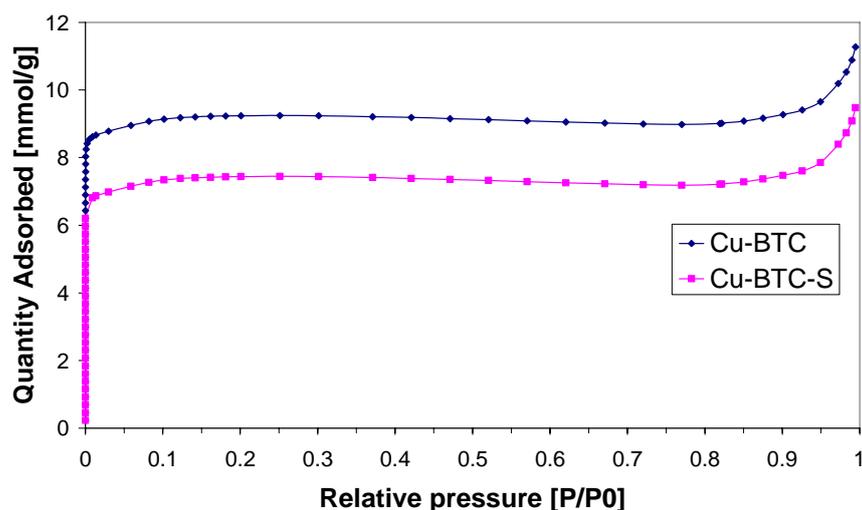


Fig. 5.11 Analisi di Adsorbimento/Desorbimento in  $\text{N}_2$

Il trattamento post-sintesi in  $\text{CHCl}_3$  mostra un notevole incremento dell'area specifica superficiale (da  $660 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $915 \text{ m}^2/\text{g}$  per il Cu-BTC) e del volume dei pori (vedi tabella seguente).

<b>Campione</b>	<b>Tipo finale</b>	<b>Area specifica superficiale [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>Volume dei pori [cm<sup>3</sup>/g]</b>	<b>Diametro del poro [Å]</b>
C1	Cu-BTC	915	0.3	4.9
C2	Zn-BTC	12	-	-
C3	Fe-BTC	1365	0.25	6 - 25
C4	Zn-Cu-BTC	120	0.05	8.5
C5	Fe-BTC	110	0.03	11.0
C6	Fe-Cu-BTC	220	0.06	7.5
C7	Cu-BTC	244	0.08	5.4

Tab. 5.4 anali superficiale dei campioni

Il campione di Fe-BTC (C3) mostra il miglior risultato in termini di area superficiale, 1365 m<sup>2</sup>/g, e presenta due pori di diversa dimensione: il primo, 6 Å, nel campo dei mesopori e il secondo, 25 Å, nel campo dei mesopori, come evidenziato anche dal diffrattogramma a raggi X. Il catalizzatore di Zn-BTC risulta invece essere praticamente non poroso (12 m<sup>2</sup>/g).

I campioni bimetallici presentano un valore di area specifica superficiale inferiore a quello dei corrispettivi materiali mono metallici con dimensione del poro di 8.5 Å per lo Zn-Cu-BTC e di 7.5 per il Fe-Cu-BTC.

## 5.8: TEST CATALITICI

Per testare la reattività catalitica dei materiali preparati è stata scelta la reazione di ossidazione del cicloesene, largamente utilizzata in letteratura come reazione “test” [3-5], ed oltre alla conversione si è studiato la selettività dei catalizzatori ai vari prodotti di reazione.

La reazione suddetta è stata condotta in fase liquida, utilizzando il tert-butyl hydroperoxide (TBHPO) come ossidante e acetonitrile come solvente. Il rapporto molare di solvente, ossidante (TBHPO) e substrato (cicloesene) è stato di 21.4/0.7/1. Il contenuto di catalizzatore è di 0.03 g per cm<sup>3</sup> di miscela di reazione.

<b>REAGENTE</b>	<b>OSSIDANTE</b>	<b>SOLVENTE</b>	<b>CATALIZZATORE</b>
<b>[mol]</b>	<b>[mol]</b>	<b>[mol]</b>	<b>[mg/cm<sup>3</sup> di miscela]</b>
1	0.7	21.4	30

Tab. 5.5 Concentrazione miscela di reazione

La reazione catalitica è stata condotta in condizioni statiche a temperature comprese tra 40 e 60°C per una durata di 20 h. I prodotti sono stati analizzati mediante un gas cromatografo (Chrom-5) equipaggiato di rivelatore TCD.

➤ **Test catalitici sui campioni a base di rame e zinco**

La figura successiva mostra i risultati di conversione al variare della temperatura per i catalizzatori a base di zinco e rame. Nelle prove di bianco sono stati utilizzati gli stessi parametri riportati in tabella 5.5 in assenza del catalizzatore.

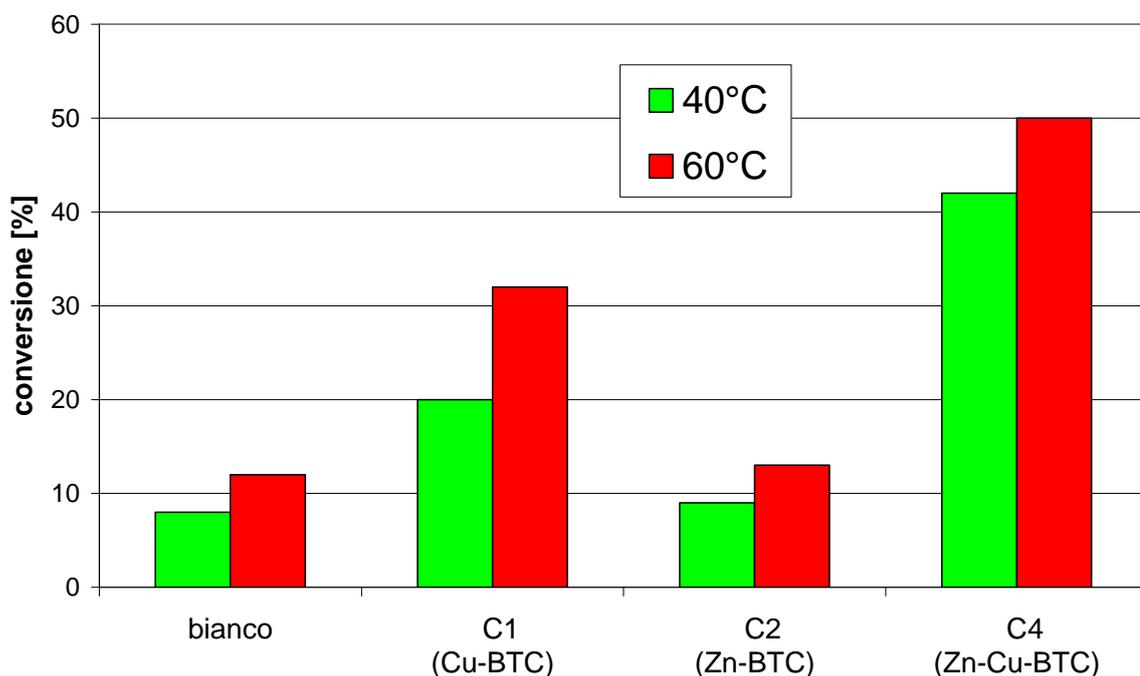


Fig. 5.12 Conversione del cicloesene al variare della temperatura di reazione

La conversione del cicloesene aumenta all'aumentare della temperatura. Il materiale di Zn-Cu-BTC mostra i migliori risultati in termine di conversione, con valori del 50% a 60 °C contro il 12% della prova di bianco.

Il catalizzatore a base di rame risulta avere maggiore attività catalitica rispetto allo Zn-MOF anche se la concentrazione di metallo presente nel campione C2 (29%) è leggermente maggiore rispetto al Cu-BTC (26%).

In termini di conversione, il campione bimetallico riesce a combinare l'effetto di entrambi i metalli presenti all'interno della sua struttura metallo-organica e ad avere risultati migliori rispetto alla somma dei valori dei materiali monometallici.

I prodotti di reazione sono l'ossido del cicloesene, il 2-cicloesenone, il 2-cicloesenone-1-olo, il di(2-cicloesenil)-etere e il 1-tert-butyl-peroxy)-2-cicloesene. La selettività ai vari prodotti dipende dal catalizzatore e dalla temperatura di reazione.

	Selettività [%]	Cyclohexene oxide		2-cyclohexenone-1-ol		2-cyclohexenone		di(2-cyclohexenyl) ether		1-(tert-butyl peroxy)-2-cyclohexene	
		40 °C	60 °C	40 °C	60 °C	40 °C	60 °C	40 °C	60 °C	40 °C	60 °C
	Temp. [°C]	40 °C	60 °C	40 °C	60 °C	40 °C	60 °C	40 °C	60 °C	40 °C	60 °C
	Blank	2,0	2,4	27,5	19,2	30,3	29,6	32,1	26,6	8,1	22,2
Cu	C1	0,0	0,0	26,1	28,0	45,0	53,0	9,2	0,0	19,7	20,0
Zn	C2	0,0	0,0	30,5	29,3	51,2	40,6	9,8	14,9	8,5	15,2
Zn-Cu	C4	0,0	0,0	25,0	26,7	45,3	50,3	1,9	0,0	27,8	24,0

Tab. 5.6 Selettività dei catalizzatori Cu-BTC, Zn-BTC e Zn-Cu-BTC

Le prove di reazione condotte in assenza di catalizzatore non mostrano una selettività verso un prodotto in particolare. Si riscontrano inoltre delle piccole quantità di ossido di cicloesene.

L'attacco al doppio legame del cicloesene con successiva formazione dell'ossido di cicloesene risulta essere il passaggio chiave/limitante per la formazione dei successivi prodotti [6].

I principali prodotti di reazione per i catalizzatori di zinco e rame sono il 2-cicloesenone e l'alcool del cicloesene.

All'aumentare della temperatura aumenta la selettività del Cu-BTC e del Zn-Cu-BTC a cicloesenone, mentre la percentuale di 2-cicloesene-1-olo risulta praticamente invariata. Il catalizzatore di Zn-BTC mostra invece un comportamento inverso, in quanto si osserva una diminuzione della selettività a cicloesenone all'aumentare della temperatura. Si osserva inoltre, a 60°C, per il campione C2, la presenza di una quantità non trascurabile di di(2-cicloesenil)-etere (15%), praticamente assente per il Cu-MOF e lo Zn-Cu-BTC.

Dai risultati mostrati si evince che i materiali C1 (Cu-BTC) e C4 (Zn-Cu-BTC) risultano essere dei buoni catalizzatori di ossidazione già alle basse temperature in particolare potrebbero essere utilizzati in reazioni in cui si vuole una catalisi di debole ossidazione .

Al termine della reazione i catalizzatori sono stati recuperati mediante filtrazione e sottoposti a caratterizzazione per studiarne la stabilità.

Le analisi diffrattometriche (XRD) mostrano che la struttura cristallina dei catalizzatori sintetizzati non ha subito modifiche dopo reazione (AR) (Figg. 5.13 e 5.14) e anche l'analisi ICP mostra una piccola variazione nel contenuto di metallo, del campione dopo reazione, inferiore al 5%; questo implica che la reazione avviene in fase eterogenea.

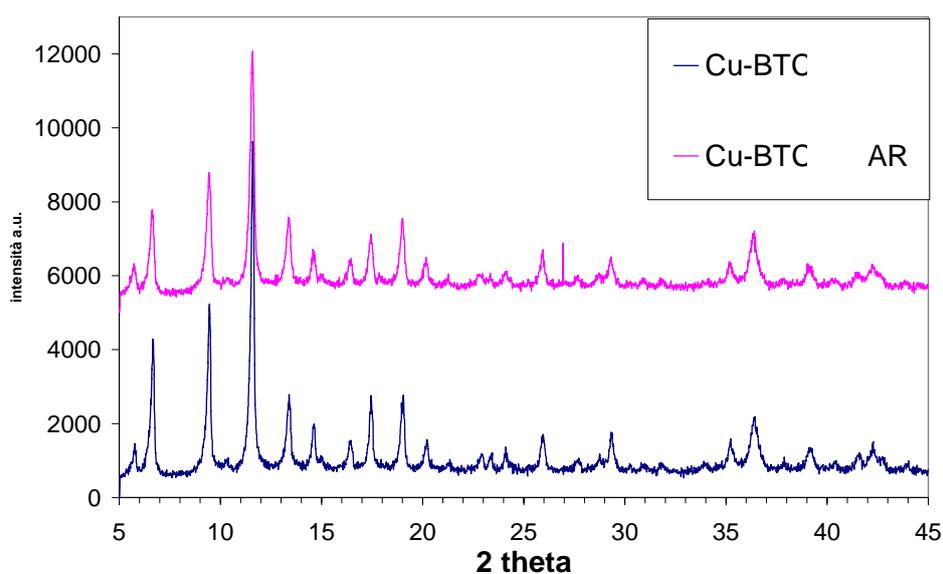


Fig. 5.13 Confronto diffrattogrammi a raggi X del campione di Cu-BTC prima e dopo reazione

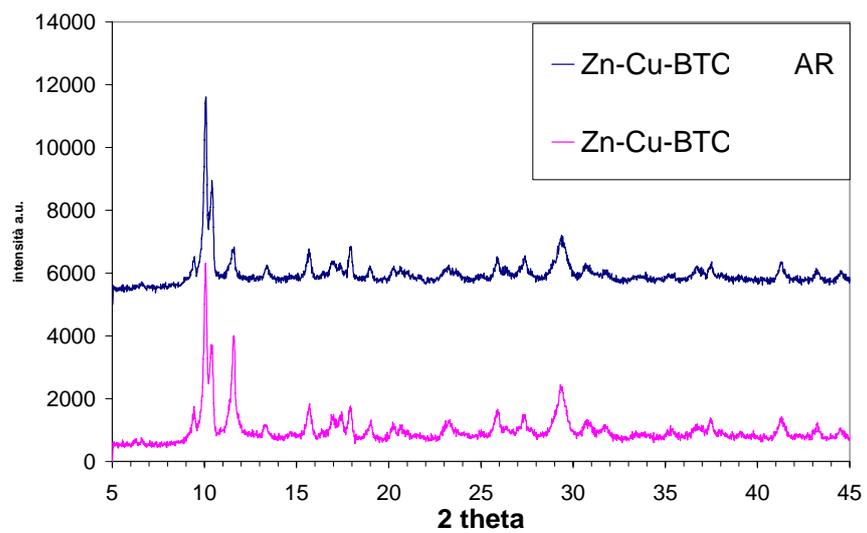


Fig. 5.14 Confronto diffrattogrammi a raggi X del campione di Zn-Cu-BTC prima e dopo reazione

### ➤ Test catalitici sui campioni a base di rame e ferro

La figura successiva mostra i risultati di conversione al variare della temperatura per i catalizzatori a base di ferro e rame. Nelle prove di bianco sono stati utilizzati gli stessi parametri riportati in tabella 5.5 in assenza del catalizzatore.

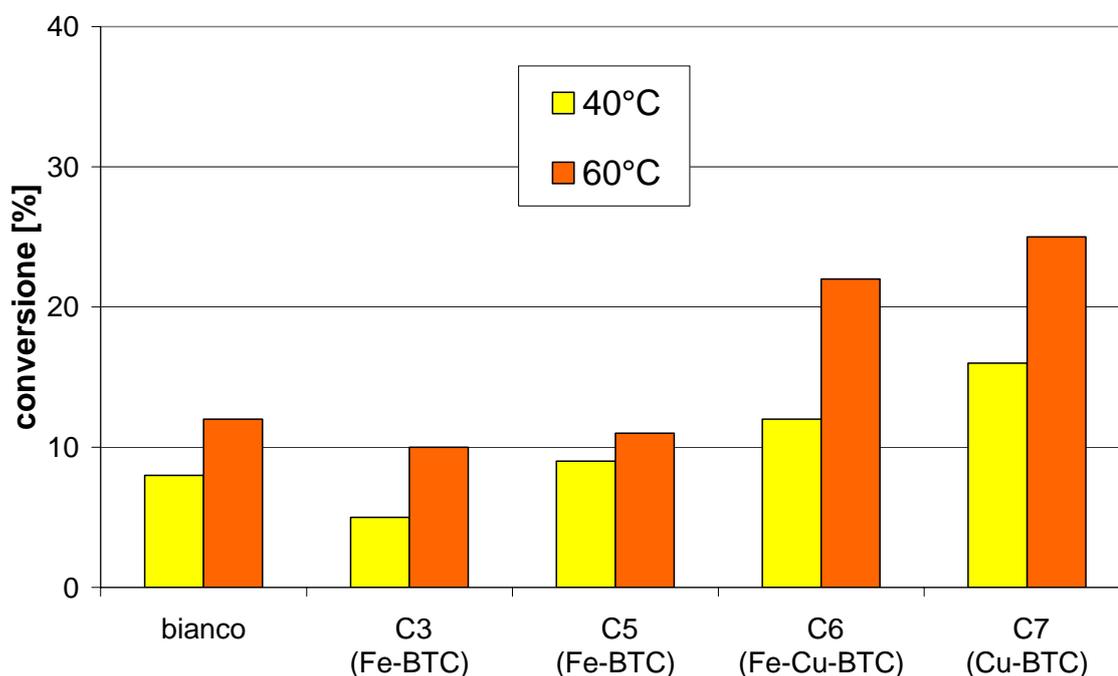


Fig. 5.15 Conversione del cicloesene al variare della temperatura di reazione

La conversione del cicloesene aumenta all'aumentare della temperatura. Il catalizzatore di Fe-BTC (campione C3) mostra valori di conversione inferiori a quelli del bianco, 10% a 60°C. Il campione C5, sintetizzato utilizzando ferro e rame immessi contemporaneamente nel gelo

di sintesi, in cui si è rilevata l'assenza del  $\text{Cu}^{++}$  mediante l'analisi di spettrometria di massa ICP, mostra un comportamento analogo.

Il catalizzatore bimetallico (C6) mostra i migliori risultati; la concentrazione di rame nella struttura metallo-organica, seppur in piccole quantità (1.2 wt%), favorisce la reazione di ossidazione del cicloesene, a riprova del fatto che il  $\text{Cu}^{++}$  risulta il metallo più cataliticamente attivo per questo tipo di reazione.

I prodotti di reazione sono l'ossido del cicloesene, il 2-cicloesenone, il 2-cicloesenone-1-olo, il di(2-cicloesenil)-etere e il 1-tert-butyl-peroxy)-2-cicloesene. La selettività ai vari prodotti dipende dal catalizzatore e dalla temperatura di reazione.

	Selettività [%]	Cyclohexene oxide		2-cyclohexenone-1-ol		2-cyclohexenone		di(2-cyclohexenyl) ether		1-(tert-butyl peroxy)-2-cyclohexene	
		40 °C	60 °C	40 °C	60 °C	40 °C	60 °C	40 °C	60 °C	40 °C	60 °C
	Temp. [°C]	40 °C	60 °C	40 °C	60 °C	40 °C	60 °C	40 °C	60 °C	40 °C	60 °C
	Blank	2,0	2,4	27,5	19,2	30,3	29,6	32,1	26,6	8,1	22,2
Fe	C3	0,0	0,0	7,3	9,8	16,8	20,9	75,9	66,0	0,0	3,3
Fe	C5	0,0	0,0	10,7	15,8	28,7	31,7	50,4	30,4	5,3	23,4
Fe-Cu	C6	0,0	0,0	15,6	24,5	28,7	31,7	50,4	19,4	5,3	24,4
Cu	C7	0,0	0,0	21,0	32,2	30,7	35,1	21,1	2,8	28,7	42,8

Tab. 5.7 Selettività dei catalizzatori

Il catalizzatore bimetallico (C6) mostra una spiccata selettività per l'etere a 40°C, mentre all'aumentare della temperatura questo materiale perde la selettività verso un prodotto piuttosto che un altro.

Per il catalizzatore di Fe-BTC il principale prodotto di reazione è il di(2-cicloesenil)-etere, e la selettività diminuisce all'aumentare della temperatura, 75.9 % a 40°C e 66 % a 60°C. Il campione C5 mostra lo stesso comportamento.

La produzione dell'etere avviene attraverso l'eterificazione del 2-cicloesene-1-olo [7]. Questa idea è stata confermata anche da Salavati et al [6] che ha usato come reagente il 2-cicloesene-1-olo ed ha osservato la produzione del solo etere nelle stesse condizioni di reazione. Questo implica che all'aumentare dei tempi di reazione dovrebbe aumentare la selettività verso l'etere e che il catalizzatore di Fe-BTC risulta attivo per reazioni di coupling.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Q. Wang, D. Shen, M. Bulow, M. L. Lau, S. Deng, F. R. Fitch, N. O. Lemcoff, J. Semanscin *Micr. and Mesop. Mat.* 55 (2002) 217–230.
- [2] S. De Rosa, G. Giordano, T. Granato, A. Katovic, A. Siciliano, F. Tripicchio, *J. Agric. Food Chem.* 53, (2005), 8306.
- [3] D. Qin, G. Wang and Y. Wu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 82 (1994) 603.
- [4] D. Mansuy, J.-F. Bartoli, P. Battioni, D.K. Lyon and R.G. Frinke, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 7222.
- [5] Kazuhiko Sato, Masao Aoki, Ryoji Noyori *Science* 281, 1646 (1998)
- [6] M. Salavati Niassary, F. Farzaneh, M. Ghandi, L. Turkian, *Journal of Molecular Catalysis A* 157 (2000) pag. 183–188
- [7] S. Kim, K.N. Chung, *J. Org. Chem.* 52\_1987.3917.

## CONCLUSIONI

L'utilizzo dei Metal-Organic Framework come materiali adsorbenti per applicazioni nella separazione selettiva di gas è risultata essere una valida possibilità.

Si è dimostrato, inoltre, il potenziale dei suddetti materiali per un possibile impiego nei processi di catalisi eterogenea dell'industria chimica.

In particolare, i materiali sintetizzati presentano proprietà interessanti quali:

- buona stabilità termica e meccanica
- elevata area specifica superficiale
- elevato volume dei pori
- elevata capacità adsorbente ed elevata selettività nei riguardi di gas quali CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

Dalle prove di adsorbimento si evince come i materiali di tipo Cu-BTC e Zn-BDC risultano i migliori adsorbenti per un possibile impiego nella purificazione di miscele di gas ottenuti da processi di Steam Gasification e per la purificazione del gas naturale, poiché mostrano elevata selettività nei confronti dell'anidride carbonica e del metano.

In particolare il Cu-BTC presenta una selettività di adsorbimento CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> con valori rispettivamente pari a 3 e 70.5 a temperatura di 22°C e a pressione di 1 bar. All'aumentare della pressione operativa fino a 5

bar si è potuto osservare un aumento della selettività a CO<sub>2</sub> fino a valori di 4.2.

Il materiale di Zn-BDC, invece, mostra ottimi risultati sia in termini di massima capacità adsorbente (65 cc CO<sub>2</sub>/g di MOF) che di selettività della CO<sub>2</sub> rispetto all'H<sub>2</sub>, quest'ultima pari a 128, a pressione di 1 bar e temperatura di 22°C.

Mentre i test catalitici condotti per la reazione di ossidazione del cicloesene, evidenziano che i materiali sintetizzati hanno anche una buona attività catalitica ossidante ed un'interessante selettività rispetto al prodotto desiderato.

Si è osservato inoltre che, per la suddetta reazione, il metallo cataliticamente più attivo è il Cu<sup>++</sup> e che il catalizzatore Zn-Cu-MOF risulta essere un buon catalizzatore per reazioni in cui si vuole una catalisi di debole ossidazione.

Inoltre il materiale Fe-BTC, seppur presentando conversioni più basse del Cu-BTC, alle temperature operative mostra un'elevata selettività nei riguardi del di(2-cyclohexenyl)ether e, pertanto, risulta interessante per reazioni di coupling o oligomerizzazione.

Infine, tutti i catalizzatori testati nella reazione di ossidazione sono termicamente e chimicamente stabili, non si ha infatti né la perdita di cristallinità e né un eccessivo rilascio del metallo (< 5%), e pertanto è

possibile ritenere che la reazione è avvenuta interamente in fase eterogenea e che gli stessi catalizzatori potranno essere utilizzati per più cicli catalitici.