



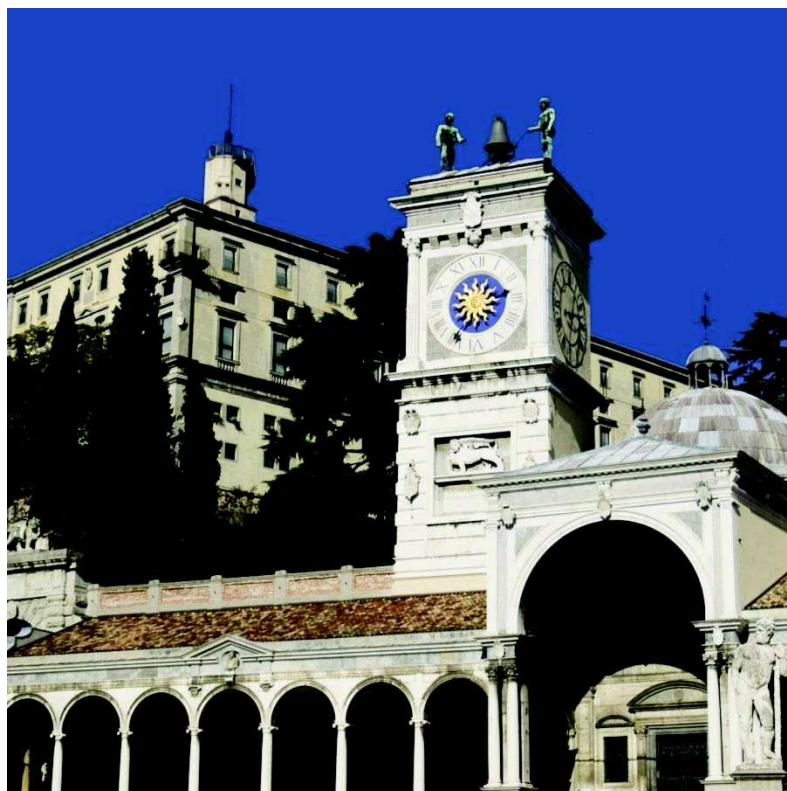
**UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI UDINE**

AICIng

Associazione Italiana di
Chimica per Ingegneria

AICIng 2016

Atti del X Convegno Nazionale dell'Associazione Italiana di Chimica per Ingegneria



Udine, 11-14 Settembre 2016

OC15

Attività catalitica e fotocatalitica di eteropoliacidi Wells-Dawson e Keggin per la disidratazione del 2-propanolo in regime gas-solido

Giuseppe Marci¹, Elisa I. García-López¹, Francesca R. Pomilla^{1,2},
Leonarda F. Liotta³ and Leonardo Palmisano¹

¹"Schiavello-Grillone" Photocatalysis Group. Dipartimento di Energia, Ingegneria dell'informazione e modelli Matematici (DEIM), Università di Palermo, Viale delle Scienze, 90128 Palermo, Italy,

²Dipartimento di Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio e Ingegneria Chimica, Università della Calabria via Pietro Bucci 87036 Arcavacata di Rende, Cosenza, Italy

³Istituto per Lo Studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN)-CNR, via Ugo La Malfa, 153, 90146 Palermo, Italy.

giuseppe.marci@unipa.it

Parole chiave: Keggin, Wells-Dawson, eteropoliacidi, disidratazione del 2-propanolo, fotocatalisi

Introduzione

Tra i più studiati poliossometallati (nanoagglomerati di ossigeno con metalli transizionali) [1], figurano gli eteropoliacidi (EPA) che sono degli acidi inorganici forti con ben definite strutture molecolari. In funzione della loro geometria, essi vengono classificati come Keggin e Wells-Dawson. Gli (EPA) sono usati in catalisi omogenea ed eterogenea [2] e funzionano anche come fotocatalizzatori, essenzialmente in sistemi omogenei [3]. Questi materiali sono, inoltre, economici e non tossici [4]. In Figura 1 sono riportate le tipiche strutture primarie di due esempi di EPA, Keggin e Wells-Dawson.

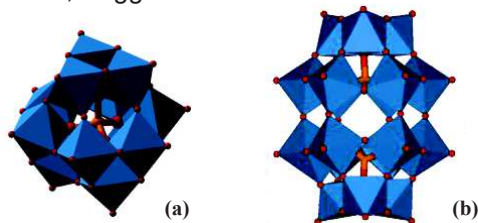


Figure 1. Struttura degli eteropolianioni (a) Keggin $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ e (b) Wells-Dawson $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$.

Le strutture di Figura 1 (strutture primarie) si arrangiano in strutture secondarie e terziarie tridimensionali includendo contro-cationi e molecole di acqua. Il comportamento catalitico degli EPA è fortemente influenzato dalla quantità di acqua inglobata nelle strutture secondarie e terziarie [5] da cui dipende l'acidità di Brønsted. I siti acidi nelle strutture secondarie sono rappresentati dalle specie $H_5O_2^+$. Gli EPA possono assorbire luce dando luogo alla formazione di specie eccitate (EPA^*) che si trasformano facilmente in (EPA^+) a causa di un trasferimento elettronico [3]. Queste ultime specie sono chiamate "eteropoliblu" e, a loro volta, possono essere nuovamente ossidate a EPA.

Materiali e metodi

In questo lavoro sono state preparate due serie di catalizzatori usando i due tipi di eteropoliacido. Il Keggin, $H_3PW_{12}O_{40}$, (Aldrich 99.7%) è stato denominato PW_{12} e il Wells-Dawson (preparato nel nostro laboratorio), $H_6P_2W_{18}O_{60}$, è stato denominato P_2W_{18} . Entrambi PW_{12} and P_2W_{18} sono stati supportati, mediante impregnazione, su SiO_2 (fumed, Aldrich) o TiO_2 (Evonik P25). I catalizzatori risultanti sono stati denominati come: PW_{12}/SiO_2 e P_2W_{18}/SiO_2 o PW_{12}/TiO_2 e P_2W_{18}/TiO_2 . Essi sono stati, quindi, caratterizzati mediante: diffrazione dei raggi X, microscopia elettronica a scansione, spettroscopia Raman e misure di acidità attraverso il desorbimento a temperatura programmata di NH_3 . Gli esperimenti di reattività sono stati condotti in un reattore cilindrico in Pyrex a flusso continuo contenente 0,5 g di catalizzatore. La miscela gassosa di

alimentazione è consistita in un flusso di azoto contenente 2-propanolo ($C = 0,1 - 3,0$ mM). La portata di alimentazione è stata di $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ per tutte le prove. Le prove di reattività sia catalitiche che fotocatalitiche sono state condotte a varie temperature nell'intervallo tra 60 e 120°C . Nel caso delle prove fotocatalitiche, il reattore è stato anche illuminato dall'alto con uno o due LED UV (picco di emissione centrato a 365 nm). I campioni di fluido reagente sono stati analizzati mediante un gas-cromatografo.

Risultati e discussione

Dal momento che non è stata osservata alcuna reattività in presenza di TiO_2 o SiO_2 puri, la presenza dell'EPA è essenziale per la disidratazione (foto)catalitica del 2-propanolo. Prove preliminari hanno dimostrato che per non avere problemi di trasferimento di materia bisogna lavorare con un flusso di alimentazione di $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. In tutte le prove, sia catalitiche che fotocatalitiche, la velocità di formazione del propene aumenta all'aumentare della concentrazione di 2-propanolo, per poi diminuire. Ciò è dovuto alla peculiarità degli EPA di assorbire substrati polari dando luogo a reazioni in fase pseudo-liquida [4,5]. Dalla Figura 2 si evince che i catalizzatori a base di EPA Wells-Dawson sono più attivi di quelli a base di EPA Keggin, e questo si può spiegare con la presenza nei primi di un maggiore numero di siti acidi rispetto ai secondi, presenza evidenziata dalle misure di NH_3 -TPD. I campioni supportati su TiO_2 o SiO_2 sono più attivi dei rispettivi EPA puri e, inoltre, la presenza di luce fa aumentare ulteriormente la reattività.

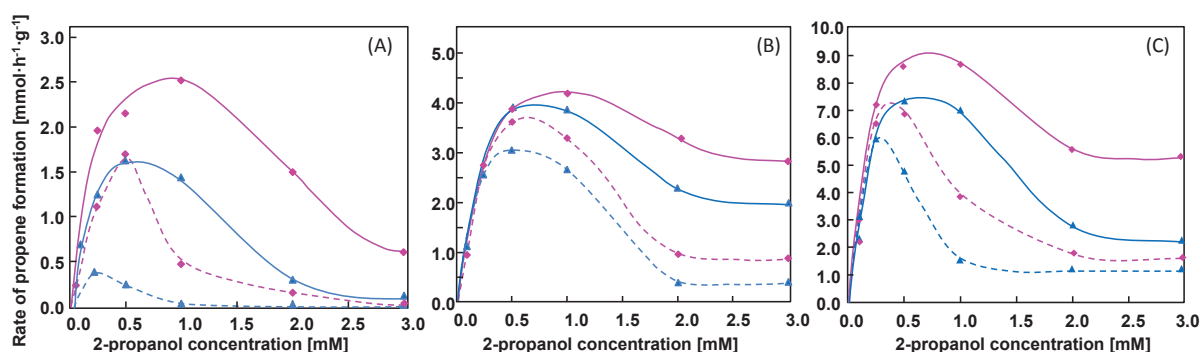


Figura 2. Velocità di formazione di propene contro la concentrazione di 2-propanolo per prove condotte in presenza di (A) PW_{12} ($\blacktriangle$) e P_2W_{18} ($\blacklozenge$); (B) $\text{PW}_{12}/\text{SiO}_2$ ($\blacktriangle$) e $\text{P}_2\text{W}_{18}/\text{SiO}_2$ e (C) $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ ($\blacktriangle$) e $\text{P}_2\text{W}_{18}/\text{TiO}_2$ ($\blacklozenge$) come catalizzatori (linee tratteggiate) o come fotocatalizzatori (linee continue). Flusso di alimentazione uguale a $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e temperatura 80°C .

Riepilogando, la presenza dell'EPA gioca un ruolo chiave sia per la reazione catalitica che per quella fotocatalitica indicando che l'acidità è il parametro fondamentale per l'attività catalitica (P_2W_{18} mostra una attività più elevata di PW_{12} a causa di una maggiore presenza di siti acidi). Per quanto riguarda l'incremento di reattività sotto irraggiamento, bisogna considerare, oltre all'acidità anche le proprietà ossidanti degli EPA. Inoltre, la presenza del TiO_2 come supporto fotocatalitico, è risultata benefica per un ulteriore incremento della reattività.

Bibliografia

- [1] M.T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30, 34-48 (1991)
- [2] I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* 98, 171-198 (1998)
- [3] G. Marci, E. García-López, L. Palmisano, *Eur. J. Inorg. Chem.* 21-35 (2014)
- [4] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* 41, 113-252 (1996)
- [5] E. García-López, G. Marci, F.R. Pomilla, A. Micek-Ilnicka, A. Kirpsza, L. Palmisano, *Appl. Catal. B* 189, 252-265 (2016)
- [6] E. García-López, G. Marci, F.R. Pomilla, L.F. Liotta, L. Palmisano, *Appl. Catal. A*, submitted