

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102009901796756A1

Publication Date

20110629

Applicant

QID S.R.L.

Title

PROCEDIMENTO PER PREPARAZIONE DI COMPOSIZIONI BIMETALLICHE
DI CO/PD E COMPOSIZIONI OTTENIBILI TRAMITE ESSO

PROCEDIMENTO PER PREPARAZIONE DI COMPOSIZIONI
BIMETALLICHE DI CO/PD E COMPOSIZIONI OTTENIBILI
TRAMITE ESSO

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda un procedimento per la formazione di una composizione bimetallica nanometrica contenente $\text{Co}(0)$ e $\text{Pd}(0)$ su di un supporto inerte, una composizione ottenibile tramite detto procedimento e l'impiego di detta composizione bimetallica come catalizzatore.

Un altro aspetto della presente invenzione è un dispositivo catalitico comprendente detta composizione bimetallica.

L'idrogeno è un elemento essenziale per molte reazioni chimiche di sintesi a livello industriale. È usato, per esempio, in grandi quantità per la sintesi dell'ammoniaca (da cui si ricavano poi tutti i fertilizzanti azotati) e per trattamenti del petrolio. Alcuni processi importanti richiedono, inoltre, che l'idrogeno sia in forma ultrapura (e in particolare che non contenga ossido di carbonio, se non in tracce inferiori ai 10 ppm). L'idrogeno ultrapuro viene, ad esempio, usato come combustibile nei missili,

per la produzione di chip a semiconduttore, nell'industria metallurgica e dei processi energetici. Si prevede, inoltre, un uso massiccio di idrogeno ultrapuro in connessione con l'entrata in commercio su vasta scala di celle a combustibile a membrana polimerica (il cui catalizzatore, a base di platino, viene reso inefficace da livelli di impurezze, anche minime, presenti nel gas di alimentazione).

Per una vasta gamma di utilizzazioni è, quindi, necessario purificare l'idrogeno attraverso la reazione di ossidazione catalitica selettiva dell'ossido di carbonio (reazione "PROX"). Questa reazione richiede particolari accorgimenti perché l'ossidazione del CO avviene in presenza di una concentrazione molto elevata di idrogeno, ed il catalizzatore deve essere particolarmente attivo nel rimuovere l'ossido di carbonio, evitando però nel contempo di consumare idrogeno.

Come catalizzatori per dette trasformazioni vengono utilizzate generalmente nanoparticelle di platino ancorate su un supporto inerte (come ossidi di alluminio, silicio, titanio o cerio). Essi hanno, però, gli svantaggi dell'alto costo

del metallo prezioso, di una temperatura di esercizio relativamente elevata e di una ridotta efficienza (a causa della limitata selettività).

Recentemente sono stati sviluppati catalizzatori alternativi a base di platino e rutenio per la PROX (S. Alayoglu, B. Eichhorn, *Journal of American Chemical Society*, 2008, 130, 17479) e di platino e cobalto per le celle a combustibile (H. Schulenburg et al., *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, Article ASAP, DOI: 10.1021/JP808134J).

Detti catalizzatori presentano migliori prestazioni, ma hanno ancora l'inconveniente del costo elevato per via dell'uso (sia pure parziale) di platino nella loro formulazione. Inoltre, il componente Pt usato nelle dette procedure deve essere aggiunto nella forma di un precursore organometallico di Pt che è molto costoso e difficile da maneggiare nell'industria chimica manifatturiera.

Sussiste quindi la necessità di sviluppare un catalizzatore efficace applicabile alla reazione PROX, che combini una buona efficienza ad una riduzione dei costi rispetto ai catalizzatori disponibili allo stato della tecnica.

I catalizzatori che presentano elevata attività e selettività nel processo di ossidazione dell'ossido di carbonio si sono inoltre dimostrati elementi catalitici attivi per le reazioni anodica e catodica delle celle a combustibile polimeriche nonché per la reazione di "Water Gas Shift" in cui il monossido di carbonio reagisce con acqua allo stato vapore formando idrogeno e anidride carbonica, in particolare in reattori di piccole e medie dimensioni.

Un primo compito della presente invenzione è quello di fornire un processo per la preparazione di un catalizzatore efficiente e di costo ridotto rispetto alle composizioni note allo stato dell'arte nel campo dei dispositivi catalitici.

Un altro scopo dell'invenzione è quello di fornire un composto stabile e utilizzabile come catalizzatore efficiente nel campo dei dispositivi catalitici con costo ridotto rispetto ai catalizzatori nella tecnica nota.

Un altro scopo della presente invenzione è quello di fornire un catalizzatore innovativo che sia efficiente e di costi ridotti rispetto ai catalizzatori della tecnica nota.

Un altro scopo è la realizzazione di un dispositivo catalitico con efficienza e durata superiori rispetto ai dispositivi della tecnica nota e con costo inferiore.

Questi ed altri scopi sono stati raggiunti tramite un procedimento per la preparazione di una composizione bimetallica nanometrica comprendente:

a) deposizione di nanoparticelle di cobalto metallico supportate sulla superficie di particelle costituite da un materiale inerte selezionato tra ossido di alluminio, ossido di titanio, ossido di zirconio, ossidi di silicio, ossido di cerio e ossidi misti di cerio e zirconio;

b) deposizione di palladio metallico sulle nanoparticelle di cobalto metallico ottenute nel passaggio a).

Un altro aspetto dell'invenzione è una composizione bimetallica nanometrica ottenibile tramite detto procedimento.

Un altro aspetto dell'invenzione è l'impiego della composizione dell'invenzione come catalizzatore eterogeneo.

In altro aspetto, l'invenzione riguarda un

dispositivo catalitico comprendente la composizione dell'invenzione.

Nell'ambito della presente invenzione, il termine "nanoparticella" e "nanometrica" indica una particella o un agglomerato di atomi e/o molecole il cui diametro è inferiore ai 100 nanometri e "composizione nanometrica" indica una composizione comprendente nanoparticelle.

Il termine "comprendente" significa "incluso" oltre a "costituito", ad esempio una composizione "comprendente" X può essere costituita esclusivamente da X o può includere altri costituenti addizionali, ad esempio X + Y.

Gli inventori hanno sorprendentemente trovato che è possibile aumentare la efficienza di dispositivi catalitici, diminuendone anche il costo, impiegando la composizione bimetallica nanometrica ottenibile tramite il procedimento della presente invenzione.

Detto procedimento comprende i seguenti passaggi:

a) deposizione di nanoparticelle di cobalto metallico supportate sulla superficie di particelle costituite da un materiale inerte selezionato tra ossido di alluminio, ossido di

titanio, ossido di zirconio, ossidi di silicio, ossido di cerio e ossidi misti di cerio e zirconio;

b) deposizione di palladio metallico sulle nanoparticelle di cobalto metallico ottenute nel passaggio a).

La composizione ottenuta tramite un procedimento comprendente detti passaggi è particolarmente attiva nelle reazioni di ossidazione preferenziale dell'ossido di carbonio in presenza di idrogeno ed ha un costo ridotto rispetto ai catalizzatori a base platino grazie sia all'uso di palladio sia alle minori quantità di metallo prezioso necessarie per l'attività catalitica. La composizione ottenuta tramite un procedimento comprendente detti passaggi è inoltre utilizzabile per la reazione di "Water Gas Shift", per l'ossidazione non preferenziale di CO a CO₂ e per le ossido-riduzioni che si verificano nelle celle a combustibile.

Preferibilmente, il materiale inerte è ossido di alluminio (Al₂O₃).

In una forma preferita dell'invenzione, in detto procedimento il passaggio a) comprende la

formazione controllata di dette nanoparticelle di Co metallico, più preferibilmente per decomposizione controllata di $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in presenza di particelle costituite da materiale inerte ottenendo nanoparticelle di dimensioni controllate di $\text{Co}(0)$ sullo strato superficiale delle particelle inerti. Preferibilmente, detta decomposizione è effettuata per riscaldamento ed aggiunta di un agente chimico selezionato tra i composti di Trialchil-Alluminio (AlR_3) in presenza di un materiale inerte fra quelli menzionati per creare nanoparticelle di $\text{Co}(0)$ che vengono assorbite "in-situ" dal materiale di supporto. Più preferibilmente, detta decomposizione è effettuata per riscaldamento e aggiunta di alluminio triottile ($\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$).

Preferibilmente, la quantità di tali composti di Trialchil-Alluminio (AlR_3) aggiunta è tale per cui il rapporto atomico Co/Al è compreso fra 2 e 20. Ancor più preferibilmente, detta quantità è tale per cui il rapporto atomico Co/Al è compreso fra 5 e 10.

Preferibilmente, detta decomposizione è effettuata in solvente organico selezionato tra benzene,

xilene, toluene e loro miscele. Più preferibilmente, detto solvente è toluene.

Preferibilmente, detta decomposizione è effettuata a temperatura compresa tra 80 e 180°C. Più preferibilmente, detta temperatura è 110°C.

In una forma preferita dell'invenzione, in detto processo il passaggio b) comprende il trattamento delle particelle ottenute nel passaggio a) con una sospensione colloidale di Pd(0).

Preferibilmente, detta sospensione colloidale è ottenuta per riduzione di un composto di Pd(II).

Preferibilmente, detto composto è selezionato tra palladio acetilacetato ($\text{Pd}(\text{acac})_2$), e palladio acetato ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$). Più preferibilmente, detto composto è palladio acetilacetato ($\text{Pd}(\text{acac})_2$).

Preferibilmente, detta riduzione è effettuata per aggiunta di un agente chimico selezionato tra i composti di Trialchil-Alluminio (AlR_3). Più preferibilmente, tale agente chimico è alluminio triottile ($\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$). Più preferibilmente, detta riduzione è effettuata per aggiunta di alluminio triottile ($\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$).

Preferibilmente la quantità di tali composti di Trialchil-Alluminio (AlR_3) aggiunta è tale per cui

il rapporto atomico Pd/Al è compreso fra 0,10 e 3,00. Ancor più preferibilmente, detta quantità è tale per cui il rapporto atomico Pd/Al è compreso fra 0,15 e 1,00.

Preferibilmente, detta riduzione è effettuata in solvente organico selezionato tra toluene, benzene, xilene e loro miscele. Più preferibilmente, detto solvente è toluene.

Preferibilmente, detta riduzione è effettuata a temperatura compresa tra 20 e 200°C. Più preferibilmente, detta temperatura è compresa tra 25 e 100°C. Più preferibilmente, detta temperatura è compresa tra 25 e 30°C.

In una forma preferita di realizzazione, prima del passaggio a) il supporto inerte è calcinato in aria per 5 ore a 500°C con una rampa di salita della temperatura di 5°C/minuto, al fine di aumentarne la porosità.

In una forma preferita di realizzazione, la dimensione particellare del materiale inerte è ridotta prima dell'utilizzo di tale materiale nel passaggio a) del procedimento di formazione delle composizioni bimetalliche. Detta riduzione della dimensione particellare può essere effettuata

anche precedentemente o successivamente alla calcinazione in aria del supporto inerte. Preferibilmente, la dimensione particellare del materiale inerte è ridotta ad un intervallo compreso tra 20 nm e 500 nm, più preferibilmente fra 50 nm e 150 nm.

Più preferibilmente, detta dimensione particellare è ridotta per trattamento con ultrasuoni in soluzione.

Parametri preferiti per il materiale inerte sono: area superficiale BET > 100 m²/g, volume totale dei pori > 0,8 cm³/g, diametro medio dei pori > 200 Angstrom.

Parametri maggiormente preferiti per il materiale inerte sono: area superficiale BET > 130 m²/g, volume totale dei pori > 0,9 cm³/g, diametro medio dei pori > 230 Angstrom.

Il procedimento dell'invenzione può comprendere inoltre un passaggio c) consistente nell'annealing delle nanoparticelle supportate sul materiale inerte ottenute nel passaggio b) a temperatura compresa tra 250 e 450°C in presenza di flusso di idrogeno. Preferibilmente, detto riscaldamento è effettuato a 350°C. Preferibilmente l'idrogeno è

puro (grado solare) e, più preferibilmente, di grado elettronico. Preferibilmente, il flusso di Idrogeno ha durata di 60 minuti e il seguente flusso di Argon ha durata di 20 minuti. Preferibilmente, prima di una eventuale esposizione all'aria le particelle ottenute nel passaggio c) sono trattate con 3.5 vol% di O₂ in Argon per 20 minuti a temperatura tra 20 e 30°C.

Il procedimento dell'invenzione può comprendere inoltre un passaggio d) consistente nel trattamento delle nanoparticelle supportate sul materiale inerte ottenute dopo il passaggio c) in presenza di idrogeno e argon.

Preferibilmente, la temperatura del passaggio d) è compresa tra 500 e 1000°C. Più preferibilmente, detta temperatura è 800°C. Preferibilmente, nell'atmosfera di trattamento idrogeno è tra 1 vol% e 20 vol% e argon è tra 99 vol% e 80 vol%. Più preferibilmente, nell'atmosfera di trattamento idrogeno è 10 vol% e argon è 90 vol%.

Preferibilmente, il tempo di trattamento è tra 1 ora e 6 ore. Più preferibilmente, detto tempo di trattamento è di 3 ore.

Il procedimento dell'invenzione può comprendere

inoltre un passaggio e) consistente nel trattamento delle nanoparticelle supportate sul materiale inerte ottenute nel passaggio d) a temperatura inferiore a 100°C in atmosfera di aria al 20 vol% e argon al 80 vol% per almeno 10 minuti.

In una forma maggiormente preferita di realizzazione, detto passaggio e) consiste nel trattamento delle nanoparticelle supportate sul materiale inerte ottenute nel passaggio d) a temperatura inferiore a 30°C in atmosfera di aria al 20 vol% e argon al 80 vol% per almeno 20 minuti.

In un altro aspetto, la presente invenzione riguarda una composizione bimetallica nanometrica ottenibile tramite il procedimento dell'invenzione.

In una forma preferita di realizzazione, palladio e cobalto sono presenti nelle nanoparticelle supportate della composizione dell'invenzione in proporzioni specifiche con rapporti atomici Pd/Co compresi tra 1/10 e 1/0,1. Preferibilmente, il rapporto atomico Pd/Co è compreso tra 1/3 e 1/1.

Le nanoparticelle bimetalliche della composizione

dell'invenzione tipicamente hanno dimensioni comprese tra 1 nm e 100 nm. Preferibilmente, dette dimensioni sono comprese tra 2 nm e 15 nm. Ancora più preferibilmente, dette dimensioni sono comprese tra 3 nm e 6 nm.

Preferibilmente, le particelle di cobalto prima della deposizione di palladio hanno dimensione minima di 1 nm. Più preferibilmente, le particelle di cobalto prima della deposizione di palladio hanno dimensione minima di 2 nm.

Preferibilmente, le particelle di cobalto prima della deposizione di palladio hanno dimensione massima di 14 nm. Più preferibilmente, le particelle di cobalto prima della deposizione di palladio hanno dimensione massima di 5 nm.

In un altro aspetto, il presente trovato riguarda l'impiego della composizione bimetallica dell'invenzione come catalizzatore.

Preferibilmente detta composizione è utilizzata come catalizzatore per una reazione di ossidoriduzione, più preferibilmente dopo attivazione della composizione per mezzo di trattamenti termici. Preferibilmente, detta reazione di ossidoriduzione è selezionata tra

reazione Water Gas Shift (WGSR), ossidazione (preferenziale o non preferenziale) di CO a CO₂ ed ossido-riduzioni che si verificano nelle celle a combustibile. Più preferibilmente, detta reazione di ossidoriduzione è la reazione di ossidazione preferenziale (PROX) di monossido di carbonio ad anidride carbonica con quantità controllate di ossigeno, in atmosfera ricca di idrogeno.

È possibile combinare l'impiego della composizione dell'invenzione con quello di altri catalizzatori o composti opportuni, ad esempio per migliorare l'efficienza complessiva della reazione o della serie di reazioni anodiche e catodiche delle celle a combustibile, o della serie di reazioni di ossidoriduzione delle marmitte catalitiche.

In una forma di realizzazione preferita, la composizione dell'invenzione è impiegata in un processo di ossidazione preferenziale di CO a CO₂ con O₂ in atmosfera ricca di H₂, con ossidazione minima dell'H₂ stesso ad H₂O. Tale processo ha la finalità di ridurre la concentrazione di CO in idrogeno fino a valori minori di 10 ppm e fa parte di un processo più generale di purificazione dell'idrogeno per applicazioni in cui sia

richiesto idrogeno puro.

In un aspetto, il presente trovato riguarda un dispositivo catalitico comprendente la composizione bimetallica dell'invenzione.

In una forma preferita di realizzazione, detto dispositivo è un catalizzatore di dimensioni macroscopiche di cordierite o materiale ceramico a forma di alveare sul quale viene depositato il materiale inerte contenente sulla sua superficie la composizione bimetallica. Attraverso tale cordierite o materiale ceramico viene fatto passare un flusso di gas che si intende sottoporre alla reazione desiderata. Il materiale inerte contenente sulla sua superficie la composizione bimetallica è depositato su tale cordierite o materiale ceramico con processi noti allo stato dell'arte.

In un'ulteriore forma preferita di realizzazione, detto dispositivo è una cella a combustibile.

I seguenti esempi illustrano i vantaggi e le proprietà della composizione dell'invenzione senza intendere limitarne le forme di realizzazione.

Esempio 1 Preparazione di Composizione 1,
contenuto metallico 1.8% in peso riferito al peso.

totale.

a) Riduzione della dimensione delle particelle di Al_2O_3 .

13 g di Al_2O_3 sono sospese in una miscela di toluene (90 ml) e n-ottano (10 ml) e trattate con ultrasuoni per 24 ore. Il trattamento è quindi interrotto per permettere la precipitazione di Al_2O_3 in 4-5 ore, il surnatante è decantato e il residuo è seccato a 80°C sotto vuoto spinto per 18 ore e posto in atmosfera di argon (le operazioni successive devono essere compiute in atmosfera di Ar usando le tecniche di tipo "Schlenk").

b) Sintesi di nanoparticelle di Co su supporto di Al_2O_3 .

Al_2O_3 ottenuto nel passaggio a), seccato e sotto argon, è posto in un pallone a tre colli da 250 ml dotato di un agitatore meccanico (non magnetico) e un condensatore da riflusso. Ad Al_2O_3 vengono aggiunti $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0,4 g) e toluene (150 ml) e la miscela è sottoposta a energica agitazione per 2 h. $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ (0,12 ml) è quindi aggiunto alla miscela di reazione a temperatura ambiente e la miscela è riscaldata a riflusso costante per 20 ore a 110°C (durante la prima ora la sospensione

sotto agitazione diventa gradualmente di colore verde scuro. Al termine si ottiene una polvere di colore nero-grigiastro). In seguito, le particelle di Co così ottenute sono lasciate depositare completamente (1 h) sul supporto, quindi la soluzione limpida surnatante viene attentamente rimossa senza portare a secchezza.

c) Sintesi di nanoparticelle di Pd(0) sospese in un solvente organico.

In un pallone a due colli da 250 ml dotato di imbuto gocciolatore si sospende $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (0,26 g) in toluene (50 ml). Alla sospensione sotto agitazione vigorosa (è possibile applicare agitazione magnetica) si gocciola una sospensione di $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ (1,6 ml) in 20 ml di toluene. La sospensione gialla si trasforma immediatamente in una soluzione colloidale di Pd(0) di colore nero-marrone scuro.

d) Deposizione di uno strato di Pd su un nucleo di Co su supporto di Al_2O_3 .

Alle particelle ottenute nel passaggio b) si aggiunge la soluzione colloidale di Pd(0) ottenuta nel passaggio c) e si agita per 3 h, quindi il toluene è allontanato per evaporazione sotto vuoto

spinto.

La risultante polvere di colore marrone scuro è lavata con acetone (purezza tecnica, 100 ml per volta) per 3 volte (acetone è aggiunto alla polvere, agitato per 1 minuto e, dopo la precipitazione del particolato, il surnatante di colore marroncino è aspirato all'esterno). Il residuo è seccato sotto vuoto in preparazione al passaggio di condizionamento e successivo trattamento termico.

e) Condizionamento di nano-particelle di Co/Pd, su supporto inerte di Al_2O_3 .

La polvere marrone ottenuta nel passaggio d) è posta in una navicella di porcellana e posta a 350°C in un forno pre-riscaldato. Inizialmente, il materiale è condizionato sotto flusso di argon (20 min), quindi sotto flusso di idrogeno (1 h), quindi di nuovo sotto flusso di argon (20 min).

Al termine, il contenitore con il campione è tolto dal forno (ancora sotto flusso di argon) e raffreddato gradualmente a temperatura 20-25°C.

Importante: il campione è stabilizzato contro la corrosione ossidativa in flusso di argon contenente una piccola quantità di ossigeno/argon

(3.5 vol% O₂ in argon) per 20 min a temperatura 20-25°C prima dell'esposizione all'aria. Il campione così ottenuto è stabile all'aria. Per ulteriore precauzione, il campione è poi spostato dal contenitore, sotto flusso di argon, in un recipiente a tenuta e sigillato sotto argon (questa operazione può essere compiuta anche in una glove box).

f) Attivazione catalitica di nano-particelle di Co/Pd, su supporto inerte di Al₂O₃.

Il campione preparato nel passaggio e) (3 g) è riscaldato rapidamente (10°C/min) a 800°C in atmosfera inerte (argon). Il campione è mantenuto a tale temperatura per 3 ore sotto un flusso di atmosfera controllata (180 ml/min con 90% di argon e 10% di idrogeno). Dopo il trattamento termico, il campione è raffreddato lentamente sotto atmosfera inerte (argon 100%) e mantenuto per 20 minuti a temperatura ambiente in atmosfera moderatamente ossidante (20% aria, 80% argon).

g) Deposizione di nano-particelle di Co/Pd su supporto inerte di Al₂O₃ sopra monoliti di cordierite.

Il campione preparato nel passaggio f) è miscelato

in etanolo (rapporto ponderale campione:etanolo 1:5) in un contenitore di materiale plastico. Si aggiungono sfere di ceramica ed il contenitore è posto all'interno di un contenitore di dimensioni maggiori e quindi in un mulino a sfere per la macinazione. Dopo 24 h di tale processo si ottiene un impasto semiliquido adatto per la ricopertura dei monoliti.

Il monolite è immerso nell'impasto semiliquido e l'eccesso dell'impasto è eliminato dal monolite con un flusso di aria compressa. Il monolite è quindi seccato a 70°C per 30 min. La procedura di immersione e essiccamento è ripetuta finché si ottiene un incremento di peso di circa 134 mg. Il passaggio finale consiste nella calcinazione del monolite rivestito che è effettuato con una rampa di temperatura di 5°C/min fino a 400°C, e mantenuto a tale temperatura per 4 h, quindi raffreddato a temperatura ambiente in atmosfera inerte.

Il monolite rivestito così ottenuto è utilizzato nelle prove sperimentali.

Esempio 2 Preparazione di Composizione 2, contenuto metallico 1.8% in peso riferito al peso.

totale.

a) Riduzione della dimensione delle particelle di Al_2O_3 .

13 g di Al_2O_3 sono sospese in una miscela di toluene (90 ml) e n-ottano (10 ml) e trattate con ultrasuoni per 24 ore. Il trattamento è quindi interrotto per permettere la precipitazione di Al_2O_3 in 4-5 ore, il surnatante è decantato e il residuo è seccato a 80°C sotto vuoto spinto per 18 ore e posto in atmosfera di argon (le operazioni successive devono essere compiute in atmosfera di Ar usando le tecniche di tipo "Schlenk").

b) Sintesi di nanoparticelle di Co su supporto di Al_2O_3 .

Al_2O_3 ottenuto nel passaggio a), seccato e sotto argon, è posto in un pallone a tre colli da 250 ml dotato di un agitatore meccanico (non magnetico) e un condensatore da riflusso. Ad Al_2O_3 vengono aggiunti $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0,4 g) e toluene (150 ml) e la miscela è sottoposta a energica agitazione per 2 h. $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ (0,12 ml) è quindi aggiunto alla miscela di reazione a temperatura ambiente e la miscela è riscaldata a riflusso costante per 20 ore a 110°C (durante la prima ora la sospensione

sotto agitazione diventa gradualmente di colore verde scuro. Al termine si ottiene una polvere di colore nero-grigiastro). In seguito, le particelle di Co così ottenute sono lasciate depositare completamente (1 h) sul supporto, quindi la soluzione limpida surnatante viene attentamente rimossa senza portare a secchezza.

c) Sintesi di nanoparticelle di Pd(0) sospese in un solvente organico.

In un pallone a due colli da 250 ml dotato di imbuto gocciolatore si sospende $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (0,26 g) in toluene (50 ml). Alla sospensione sotto agitazione vigorosa (è possibile applicare agitazione magnetica) si gocciola una sospensione di $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ (1,6 ml) in 20 ml di toluene. La sospensione gialla si trasforma immediatamente in una soluzione colloidale di Pd(0) di colore nero-marrone scuro.

d) Deposizione di uno strato di Pd su un nucleo di Co su supporto di Al_2O_3 .

Alle particelle ottenute nel passaggio b) si aggiunge la soluzione colloidale di Pd(0) ottenuta nel passaggio c) e si agita per 3 h, quindi il toluene è allontanato per evaporazione sotto vuoto

spinto.

La risultante polvere di colore marrone scuro è lavata con acetone (purezza tecnica, 100 ml per volta) per 3 volte (acetone è aggiunto alla polvere, agitato per 1 minuto e, dopo la precipitazione del particolato, il surnatante di colore marroncino è aspirato all'esterno). Il residuo è seccato sotto vuoto in preparazione al passaggio di condizionamento e successivo trattamento termico.

e) Condizionamento di nano-particelle di Co/Pd, su supporto inerte di Al_2O_3 .

La polvere marrone ottenuta nel passaggio d) è posta in una navicella di porcellana e posta a 350°C in un forno pre-riscaldato. Inizialmente, il materiale è condizionato sotto flusso di argon (20 min), quindi sotto flusso di idrogeno (1 h), quindi di nuovo sotto flusso di argon (20 min).

Al termine, il contenitore con il campione è tolto dal forno (ancora sotto flusso di argon) e raffreddato gradualmente a temperatura $20-25^\circ\text{C}$.

Importante: il campione è stabilizzato contro la corrosione ossidativa in flusso di argon contenente una piccola quantità di ossigeno/argon

(3.5 vol% O₂ in argon) per 20 min a temperatura 20-25°C prima dell'esposizione all'aria. Il campione è ora stabile all'aria. Per ulteriore precauzione, il campione è poi spostato dal contenitore, sotto flusso di argon, in un recipiente a tenuta e sigillato sotto argon (questa operazione può essere compiuta anche in una glove box).

f) Attivazione catalitica di nano-particelle di Co/Pd, su supporto inerte di Al₂O₃.

Il campione preparato nel passaggio e) (3 g) è riscaldato rapidamente (10°C/min) a 600°C in atmosfera inerte (argon). Il campione è mantenuto a tale temperatura per 2 ore sotto un flusso di atmosfera controllata (180 ml/min con 90% di argon e 10% di idrogeno). Dopo il trattamento termico, il campione è raffreddato lentamente sotto atmosfera inerte (argon 100%) e mantenuto per 20 minuti a temperatura ambiente in atmosfera moderatamente ossidante (20% aria, 80% argon).

g) Deposizione di nano-particelle di Co/Pd, su supporto inerte di Al₂O₃ sopra monoliti di cordierite per prove di attività catalitica.

Il campione preparato nel passaggio f) è miscelato in etanolo (rapporto ponderale campione:etanolo

1:5) in un contenitore di materiale plastico. Si aggiungono sfere di ceramica ed il contenitore è posto all'interno di un contenitore di dimensioni maggiori e quindi in un mulino a sfere per la macinazione. Dopo 24 h di tale processo si ottiene un impasto semiliquido adatto per la ricopertura dei monoliti.

Il monolite è immerso nell'impasto semiliquido e l'eccesso dell'impasto è eliminato dal monolite con un flusso di aria compressa. Il monolite è quindi seccato a 70°C per 30 min. La procedura di immersione e essiccamento è ripetuta finché si ottiene un incremento di peso di circa 134 mg. Il passaggio finale consiste nella calcinazione del monolite rivestito che è effettuato con una rampa di temperatura di 5°C/min fino a 400°C, e mantenuto a tale temperatura per 4 h, quindi raffreddato a temperatura ambiente in atmosfera inerte.

Il monolite rivestito così ottenuto è utilizzato nelle prove sperimentali.

Esempio 3 Preparazione di Composizione 3, contenuto metallico 10% in peso riferito al peso totale.

a) Riduzione della dimensione delle particelle di Al_2O_3 .

6 g di Al_2O_3 sono sospese in una miscela di toluene (90 ml) e n-ottano (10 ml) e trattate con ultrasuoni per 24 ore. Il trattamento è quindi interrotto per permettere la precipitazione di Al_2O_3 in 4-5 ore, il surnatante è decantato e il residuo è seccato a 80°C sotto vuoto spinto per 18 ore e posto in atmosfera di argon (le operazioni successive devono essere compiute in atmosfera di Ar usando le tecniche di tipo "Schlenk").

b) Sintesi di nanoparticelle di Co su supporto di Al_2O_3 .

Al_2O_3 ottenuto nel passaggio a), seccato e sotto argon, è posto in un pallone a tre colli da 250 ml dotato di un agitatore meccanico (non magnetico) e un condensatore da riflusso. Ad Al_2O_3 vengono aggiunti $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (1,0 g) e toluene (100 ml) e la miscela è sottoposta a energica agitazione per 2 h. $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ (0,30 ml) è quindi aggiunto alla miscela di reazione a temperatura ambiente e la miscela è riscaldata a riflusso costante per 20 ore a 110°C (durante la prima ora la sospensione sotto agitazione diventa gradualmente di colore

verde scuro. Al termine si ottiene una polvere di colore nero-grigiastro). In seguito, le particelle di Co così ottenute sono lasciate depositare completamente (1 h) sul supporto, quindi la soluzione limpida surnatante viene attentamente rimossa senza portare a secchezza.

c) Sintesi di nanoparticelle di Pd(0) sospese in un solvente organico.

In un pallone a due colli da 250 ml dotato di imbuto gocciolatore si sospende $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (0,90 g) in toluene (100 ml). Alla sospensione sotto agitazione vigorosa (è possibile applicare agitazione magnetica) si gocciola una sospensione di $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ (3,9 ml) in 50 ml di toluene. La sospensione gialla si trasforma immediatamente in una soluzione colloidale di Pd(0) di colore nero-marrone scuro.

d) Deposizione di uno strato di Pd su un nucleo di Co su supporto di Al_2O_3 .

Alle particelle ottenute nel passaggio b) si aggiunge la soluzione colloidale di Pd(0) ottenuta nel passaggio c) e si agita per 3 h, quindi il toluene è allontanato per evaporazione sotto vuoto spinto.

La risultante polvere di colore marrone scuro è lavata con acetone (purezza tecnica, 100 ml per volta) per 5 volte (acetone è aggiunto alla polvere, agitato per 1 minuto e, dopo la precipitazione del particolato, il surnatante di colore marroncino è aspirato all'esterno). Il residuo è seccato sotto vuoto in preparazione al passaggio di condizionamento e successivo trattamento termico.

e) Condizionamento di nano-particelle di Co/Pd, su supporto inerte di Al_2O_3 .

La polvere marrone ottenuta nel passaggio d) è posta in una navicella di porcellana e posta a 350°C in un forno pre-riscaldato. Inizialmente, il materiale è condizionato sotto flusso di argon (20 min), quindi sotto flusso di idrogeno (1 h), quindi di nuovo sotto flusso di argon (20 min).

Al termine, il contenitore con il campione è tolto dal forno (ancora sotto flusso di argon) e raffreddato gradualmente a temperatura $20-25^\circ\text{C}$.

Importante: il campione è stabilizzato contro la corrosione ossidativa in flusso di argon contenente una piccola quantità di ossigeno/argon ($3.5 \text{ vol}\% \text{ O}_2$ in argon) per 20 min a temperatura $20-$

25°C prima dell'esposizione all'aria. Il campione è ora stabile all'aria. Per ulteriore precauzione, il campione è poi spostato dal contenitore, sotto flusso di argon, in un recipiente a tenuta e sigillato sotto argon (questa operazione può essere compiuta anche in una glove box).

f) Attivazione catalitica di nano-particelle di Co/Pd, su supporto inerte di Al_2O_3 .

Il campione preparato nel passaggio e) (3 g) è riscaldato rapidamente (10°C/min) a 700°C in atmosfera inerte (argon). Il campione è mantenuto a tale temperatura per 2 ore sotto un flusso di atmosfera controllata (180 ml/min con 90% di argon e 10% di idrogeno). Dopo il trattamento termico, il campione è raffreddato lentamente sotto atmosfera inerte (argon 100%) e mantenuto per 20 minuti a temperatura ambiente in atmosfera moderatamente ossidante (20% aria, 80% argon).

g) Deposizione di nano-particelle di Co/Pd, su supporto inerte di Al_2O_3 sopra monoliti di cordierite per prove di attività catalitica.

Il campione preparato nel passaggio f) è miscelato in etanolo (rapporto ponderale campione:etanolo 1:5) in un contenitore di materiale plastico. Si

aggiungono sfere di ceramica ed il contenitore è posto all'interno di un contenitore di dimensioni maggiori e quindi in un mulino a sfere per la macinazione. Dopo 24 h di tale processo si ottiene un impasto semiliquido adatto per la ricopertura dei monoliti.

Il monolite è immerso nell'impasto semiliquido e l'eccesso dell'impasto è eliminato dal monolite con un flusso di aria compressa. Il monolite è quindi seccato a 70°C per 30 min. La procedura di immersione e essiccamento è ripetuta finché si ottiene un incremento di peso di circa 134 mg. Il passaggio finale consiste nella calcinazione del monolite rivestito che è effettuato con una rampa di temperatura di 5°C/min fino a 400°C, e mantenuto a tale temperatura per 4 h, quindi raffreddato a temperatura ambiente in atmosfera inerte.

Il monolite rivestito così ottenuto è utilizzato nelle prove sperimentali.

Condizioni di prova.

Le tipiche condizioni di reazione a cui sono svolte le prove catalitiche sono le seguenti:

- 1) $O_2/CO = 0,44$;

2) alimentazione: $[CO] = 0,34\%$; $[O_2] = 0,15\%$; $[H_2] = 2\%$ e $He = [97,51\%]$;

3) velocità di flusso = 532 ml/min;

4) peso del catalizzatore = circa 134 mg di polvere di Al_2O_3 sul monolite (rivestimento per immersione);

5) contenuto di metallo = 1,8%, risultante in 2,45 mg $Co_2: Pd$

I prodotti di reazione sono stati misurati con spettrometro di massa Hiden, prestando particolare attenzione ai segnali del metano

Risultati delle prove di ossidazione preferenziale.

La composizione 1 (ottenuta nell'esempio 1 sopra descritto) è stata testata numerose volte per verificare la riproducibilità di risultati ed è stato osservato un leggero aumento di selettività.

Si riportano le definizioni che verranno usate di seguito:

1) selettività di CO_2 , $S(CO_2) = \text{numero di moli } CO_2^{out} /$

$2(\text{numero di moli } O_2^{in} - \text{numero di moli } O_2^{out})$;

2) resa di CO_2 rispetto all' O_2 , $R(CO_2, O_2) = \text{numero di moli } CO_2^{out} / 2 \text{ numero di moli } O_2^{in}$;

3) resa di CO_2 rispetto al CO , $R(CO_2, CO) = \text{numero di}$

moli CO_2^{out} / numero di moli CO^{in} ;

4) conversione di O_2 , $C(\text{O}_2) = (\text{numero di moli } \text{O}_2^{\text{in}} - \text{numero di moli } \text{O}_2^{\text{out}}) / \text{numero di moli } \text{O}_2^{\text{in}}$;

5) conversione di CO , $C(\text{CO}) = (\text{numero di moli } \text{CO}^{\text{in}} - \text{numero di moli } \text{CO}^{\text{out}}) / \text{numero di moli } \text{CO}^{\text{in}}$.

Di conseguenza $R(\text{CO}_2, \text{O}_2) = S(\text{CO}_2) \cdot C(\text{O}_2)$.

Dopo alcuni cicli di prova, l'attività catalitica si stabilizza sulla linea $S(\text{CO}_2)$ riportata nella figura 1 relativa alla selettività di CO_2 della composizione 1.

Si noti che la composizione 1 (ottenuta nell'esempio 1 sopra descritto) ha una selettività molto costante sopra gli 80°C e pari a circa il 55%. Si riporta anche la resa di CO_2 rispetto all' O_2 della composizione 1 (ottenuta nell'esempio 1 sopra descritto), $R(\text{CO}_2, \text{O}_2)$, nel grafico in figura 2, da cui si vede che si ottiene una resa del 50% già a 140°C .

Il catalizzatore di palladio di riferimento (1,8% contenuto metallico) è stato testato numerose volte. Le prove hanno confermato la tendenza di Pd a migliorare le prestazioni con prove ripetute. Nonostante ciò, Pd non è considerato un buon catalizzatore a causa del fatto che, generalmente,

la temperatura necessaria è più elevata rispetto alla composizione 1 (ottenuta nell'esempio 1 sopra descritto) e a causa della sua tendenza ad ossidazione. È stata condotta una prova con un catalizzatore di palladio di riferimento pretrattato in condizioni riducenti (stesso trattamento della composizione 1 dell'invenzione). In questo caso si è notata una brusca diminuzione di selettività di CO_2 e di resa di CO_2 rispetto all' O_2 .

Il grafico in figura 3 è relativo al confronto fra rese in CO_2 rispetto all' O_2 , $R(\text{CO}_2, \text{O}_2)$, della composizione 1 dell'invenzione e dei catalizzatori di riferimento a base Pd e Pt.

La composizione 1 dell'invenzione ha resa $R(\text{CO}_2, \text{O}_2)$ superiore a quella del catalizzatore di riferimento a base Pt con temperature operative molto minori.

Si noti che, dalla temperatura in cui tutto l'ossigeno viene ridotto completamente, la resa di CO_2 rispetto all' O_2 , $R(\text{CO}_2, \text{O}_2)$, coincide con la selettività di CO_2 , $S(\text{CO}_2)$. Pertanto, dal grafico di cui sopra si può ricavare anche la selettività massima, riportati nella tabella riassuntiva

sottostante

Tabella 1

Campione	Composizione 1	Pd	Pt
S (CO ₂) _{max}	55%	60%	45%
T	150°C	190°C	250°C

Per completezza si riporta anche il grafico di figura 4 relativo al confronto fra le rese in CO₂ rispetto al CO, in cui è paragonata la resa di CO₂ rispetto al CO, $R(\text{CO}_2, \text{CO})$, della composizione 1 dell'invenzione e dei catalizzatori di riferimento a base Pd e Pt.

Paragone con catalizzatore commerciale Engelhard Selectoxo® (rif. J. of Power Source, 2004, 129, 246).

Le condizioni di reazione in cui sono svolte le prove catalitiche sono le seguenti (riportate nell'articolo di riferimento):

$\text{O}_2/\text{CO} = 0,6$; (alimentazione: $[\text{CO}] = 2,8\%$; $[\text{O}_2] = 1,6\%$; $[\text{H}_2] = 72\%$, He). Si noti che il rapporto O_2/CO è confrontabile con il rapporto O_2/CO usato per provare la composizione 1.

Velocità di flusso = 167 ml/min. Si noti che la velocità del flusso è molto più favorevole della velocità del flusso usata per provare la

composizione 1.

Peso del catalizzatore = circa 500 mg di polvere di Al_2O_3 sul monolito (rivestimento per immersione);

Contenuto di metallo = 0,5% Pt e 0,02%Fe, risultante in 2,50 mg Pt. Si noti che il contenuto di metallo è confrontabile con il contenuto di metallo della composizione 1

risultato 1 = massima conversione di CO = 50% a 220°C.

risultato 2 = massima selettività di CO_2 = 55% a 220°C.

Dato che la composizione 1 non genera prodotti secondari che non siano CO_2 e H_2O nella reazione studiata, allora numero di moli CO^{in} - numero di moli CO^{out} = numero di moli CO_2^{out} e, di conseguenza, $R(\text{CO}_2, \text{CO}) = C(\text{CO})$. Pertanto, $R(\text{CO}_2, \text{CO})$ della composizione 1 può essere confrontato con $C(\text{CO})$ di Selectoxo riportata nell'articolo citato.

Rispetto al catalizzatore commerciale, la composizione 1 raggiunge una resa $R(\text{CO}_2, \text{CO})$ comparabile (circa il 50%), ma a temperature molto inferiori (150°C anziché 220°C). Rispetto al

catalizzatore commerciale, la composizione 1 raggiunge una selettività di CO_2 comparabile (circa il 55%), ma a temperature decisamente inferiori (90°C anziché 220°C).

RIVENDICAZIONI

- 1) Un procedimento per la preparazione di una composizione bimetallica comprendente:
 - a) deposizione di nanoparticelle di cobalto metallico supportate sulla superficie di particelle costituite da un materiale inerte selezionato tra ossido di alluminio, ossido di titanio, ossido di zirconio, ossidi di silicio, ossido di cerio e ossidi misti di cerio e zirconio;
 - b) deposizione di palladio metallico sulle nanoparticelle di cobalto metallico ottenute nel passaggio a).
- 2) Il procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui il passaggio a) comprende la decomposizione di $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ per ottenere cobalto metallico in presenza delle particelle costituite da materiale inerte.
- 3) Il procedimento secondo la rivendicazione 1 o 2 in cui il passaggio b) comprende il trattamento delle particelle ottenute nel passaggio a) con una sospensione colloidale di $\text{Pd}(0)$.
- 4) Il procedimento secondo la rivendicazione 3 in cui detta sospensione colloidale di $\text{Pd}(0)$ è ottenuta mediante riduzione di un composto di

Pd(II).

5) Il procedimento secondo la rivendicazione 4 in cui detto composto di Pd(II) è Pd(acac)₂.

6) Il procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-5 comprendente inoltre:

c) il riscaldamento delle nanoparticelle ottenute nel passaggio b) a temperatura compresa tra 250 e 450°C in presenza di idrogeno.

7) Il procedimento secondo la rivendicazione 6 comprendente inoltre:

d) il trattamento delle nanoparticelle ottenute nel passaggio c) a temperatura compresa tra 500 e 1000°C in presenza di idrogeno.

8) Il procedimento secondo la rivendicazione 7 comprendente inoltre:

e) il trattamento delle nanoparticelle ottenute nel passaggio d) a temperatura inferiore a 100°C in atmosfera di aria al 20 vol% e argon al 80 vol% per almeno 10 minuti.

9) Una composizione bimetallica nanometrica ottenibile tramite il procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 8.

10) Impiego della composizione bimetallica della rivendicazione 9 come catalizzatore.

11) Impiego secondo la rivendicazione 10 come catalizzatore per una reazione di ossidoriduzione.

12) Impiego secondo la rivendicazione 11 in cui la reazione di ossidoriduzione è selezionata tra reazione Water Gas Shift (WGSR), ossidazione preferenziale o non preferenziale di CO a CO₂ e ossido-riduzioni che si verificano nelle celle a combustibile.

13) Impiego secondo la rivendicazione 12 in cui la reazione di ossidoriduzione è la reazione di ossidazione preferenziale (PROX) di monossido di carbonio ad anidride carbonica con quantità controllate di ossigeno, in atmosfera ricca di idrogeno.

14) Un dispositivo catalitico comprendente la composizione bimetallica della rivendicazione 9.

15) Il dispositivo catalitico della rivendicazione 14, comprendente un supporto di dimensioni macroscopiche di cordierite o materiale ceramico a forma di alveare sul quale viene depositata la composizione bimetallica della rivendicazione 9.

CLAIMS

1. A method for preparing a bimetallic composition, comprising:

a) deposition of metallic cobalt nanoparticles supported on the surface of particles constituted by an inert material selected from aluminum oxide, titanium oxide, zirconium oxide, silicon oxide, cerium oxide and mixed oxides of cerium and zirconium;

b) deposition of metallic palladium on the metallic cobalt nanoparticles obtained in step a).

2. The method according to claim 1, wherein step a) comprises the decomposition of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ to obtain metallic cobalt in the presence of the particles constituted by inert material.

3. The method according to claim 1 or 2, wherein step b) comprises the treatment of the particles obtained in step a) with a colloidal suspension of $\text{Pd}(0)$.

4. The method according to claim 3, wherein said colloidal suspension of $\text{Pd}(0)$ is obtained by reduction of a $\text{Pd}(\text{II})$ compound.



5. The method according to claim 4, wherein said Pd(II) compound is Pd(acac)₂.

6. The method according to any one of claims 1-5, further comprising:

c) heating the nanoparticles obtained in step b) to a temperature comprised between 250 and 450°C in the presence of hydrogen.

7. The method according to claim 6, further comprising:

d) treating the nanoparticles obtained in step c) at a temperature comprised between 500 and 1000°C in the presence of hydrogen.

8. The method according to claim 7, further comprising:

e) treating the nanoparticles obtained in step d) at a temperature lower than 100°C in an atmosphere of 20% air by volume and 80% argon by volume for at least 10 minutes.

9. A nanometer-size bimetallic composition obtainable by means of the method according to any one of claims 1 to 8.

10. Use of the bimetallic composition of claim



Dr. Ing. ALBERTO RACCHIN
Ordine Nazionale dei Consulenti
in Proprietà Industriale
— No. 43 —

9 as a catalyst.

11. The use according to claim 10 as a catalyst for a reduction-oxidation reaction.

12. The use according to claim 11, wherein the reduction-oxidation reaction is selected from Water Gas Shift (WGSR) reaction, preferential or non-preferential oxidation of CO to CO₂, and reduction-oxidation reactions that occur in fuel cells.

13. The use according to claim 12, wherein the reduction-oxidation reaction is the preferential oxidation reaction (PROX) of carbon monoxide to carbon dioxide with controlled quantities of oxygen in a hydrogen-rich atmosphere.

14. A catalytic device comprising the bimetallic composition of claim 9.

15. The catalytic device of claim 14, comprising a support of macroscopic size made of cordierite or ceramic material with a honeycomb shape, on which the bimetallic composition of claim 9 is deposited.



March
Dr. Ing. ALBERTO BACCHIN
Ordinario Nazionale di Consulenti
in Proprietà Industriale
— No. 43 —

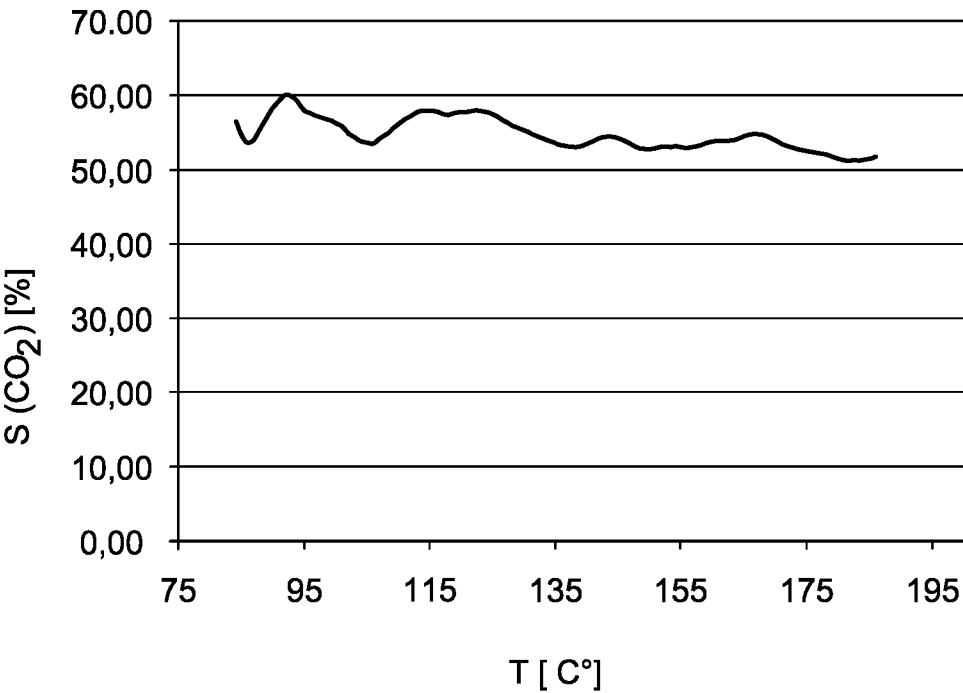


Fig. 1

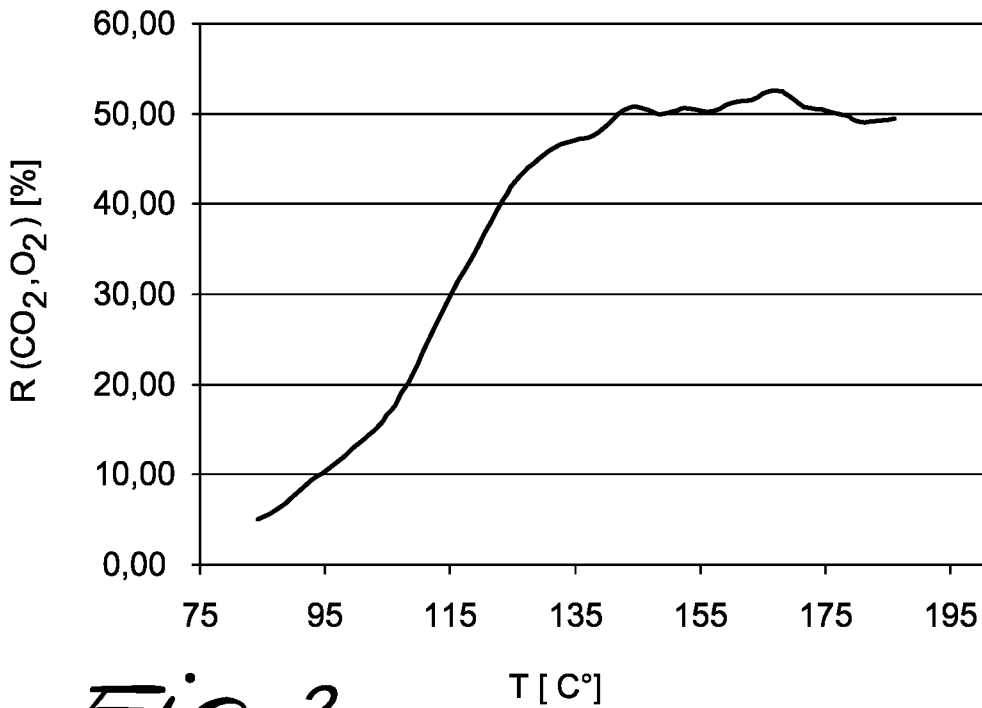


Fig. 2

