

# Tecniche spettroscopiche applicate in laboratorio e al controllo di processo

Vladimiro Dal Santo

Le tecniche spettroscopiche sono ampiamente utilizzate nello studio e nel controllo di materiali e reazioni sia su scala di laboratorio che su scala industriale. In questa breve rassegna verranno trattati, come casi particolarmente rappresentativi, lo sviluppo su scala di laboratorio dei metodi spettroscopici cosiddetti "operando" e su scala industriale l'applicazione delle tecniche spettroscopiche al controllo di processo di reazioni catalitiche, ponendo l'accento sul controllo del catalizzatore stesso. Ognuno dei due ambiti pone sfide e richiede soluzioni appropriate. Attraverso l'analisi di alcune delle applicazioni di laboratorio e di controllo di processi industriali verranno messe in luce analogie e differenze nei due approcci. Spesso infatti i requisiti sono diversi e i due ambiti non sono perfettamente comunicanti, anche se esistono esempi in cui si è raggiunta una buona convergenza.

## Parole chiave

*Spettroscopia operando, FTIR, Raman, catalizzatori.*

La catalisi ha un ruolo chiave in innumerevoli processi, sia naturali che industriali poiché praticamente ogni reazione necessita di un catalizzatore per avvenire. [1, 2]

Nell'industria chimica circa il 90% dei prodotti derivano direttamente da processi catalitici o da precursori a loro volta prodotti in processi catalitici. [3]

La catalisi è anche un fattore importante per la competitività e per lo sviluppo sostenibile. A livello di Unione Europea i prodotti chimici rappresentano più del 7% del valore aggiunto in campo manifatturiero e più del 6% del valore aggiunto in campo industriale in Europa. La catalisi è d'altra parte responsabile di più del 95% del volume e del 70% di tutti i processi nell'industria chimica. [4].

Lo studio dei sistemi e dei processi basati su catalizzatori è quindi uno degli aspetti centrali sia a livello di ricerca di base sia a livello di ricerca applicata e in particolare di sviluppo di nuovi approcci nel controllo di processo.

Per comodità si possono considerare due ambiti: lo studio a livello di laboratorio e quello a livello industriale ed in particolare verranno considerati i più recenti sviluppi nello studio/controllo di processi basati su catalizzatori (principalmente eterogenei) che sono centrati sulla caratterizzazione del catalizzatore stesso.

A livello di laboratorio una delle innovazioni principali degli ultimi anni è stato lo sviluppo dei metodi spettroscopici *ope-*

*rando*, senza voler entrare in dispute di tipo terminologico la definizione di operando è stata proposta da B. M. Weckhuyzen [3] e deriva dal gerundio latino che significa operante o lavorante. La spettroscopia operando può essere considerata come una particolare forma di spettroscopia in-situ in cui però si studia il catalizzatore in condizioni che riproducano nel modo più fedele possibile le reali condizioni di lavoro acquisendo contemporaneamente dati spettroscopici e dati di attività/selettività. Questo aspetto ha diversi risvolti: (1) si possono trarre correlazioni tra le proprietà catalitiche e la struttura del catalizzatore in modo più rigoroso; (2) si possono ottenere dati cinetici completi, determinando contemporaneamente le specie attive e/o spettatrici adsorbite sul catalizzatore e quelle presenti nella miscela di reazione; (3) le informazioni tratte su scala di laboratorio possono, almeno in linea di principio, essere trasferite ai processi catalitici reali operanti su scala industriale. Inoltre i metodi e le tecniche utilizzate in laboratorio, opportunamente adattate possono essere utilizzate per lo sviluppo di nuovi sistemi di controllo di processo basati sullo studio del catalizzatore.

Attualmente il controllo di processi basati su sistemi catalitici, siano essi omogenei che eterogenei, è principalmente del tipo *end-of-pipe*: viene analizzato il flusso in uscita dal reattore e i dati raccolti vengono utilizzati per un controllo di tipo feedback sui parametri operativi del reattore stesso (principalmente temperatura, pressione e flusso in entrata). Recentemente però, grazie anche allo sviluppo e alla diffusione delle tecnologie basate su sensori e fibre ottiche è possibile avere informazioni anche sul catalizzatore stesso coinvolto nel processo. Attraverso l'uso di tecniche quali ad esempio le spettroscopie UV-Vis, IR e Raman è possibile controllare alcuni dei parametri fondamentali di un catalizzatore quali lo stato di

V. Dal Santo, ISTM-CNR (Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari, Consiglio Nazionale delle Ricerche), Milano.

ossidazione, la presenza di specie adsorbite (intermedi o anche veleni) ecc.

Con una semplice analisi della letteratura scientifica presente sul CAS (Chemical Abstract Service) utilizzando come parole chiave *operando spectroscopy catalysis*, risultano 124 articoli totali, tra questi la maggior parte (80 articoli) si basano sull'utilizzo delle spettroscopie vibrazionali (FTIR e Raman).

### Spettroscopia operando

Come già riportato nell'introduzione la spettroscopia operando può essere considerata un particolare tipo di spettroscopia in-situ, la principale caratteristica che la contraddistingue è l'accento posto sullo studio del catalizzatore in reali condizioni di lavoro e non in condizioni semplicemente simili. Questo requisito, se da un lato rappresenta un valore aggiunto alle informazioni che si possono trarre da studi di questo tipo, dall'altro implica l'adozione di tecniche e strumenti particolari e in molti casi impone requisiti particolarmente severi.

Un tipico set up sperimentale per spettroscopia in condizioni operando adatto allo studio di sistemi catalitici è illustrato nella figura 1, esso sostanzialmente consta di cinque parti: (1) un sistema di alimentazione dei reagenti; (2) una camera di reazione/cella di misura, (3) un sistema per la misura di spettroscopia (eventualmente tramite sonde specifiche); (4) un sistema di analisi del flusso in uscita (per le misure di attività catalitica); (5) un sistema computerizzato in grado di comandare le varie parti e per la raccolta/analisi dati.

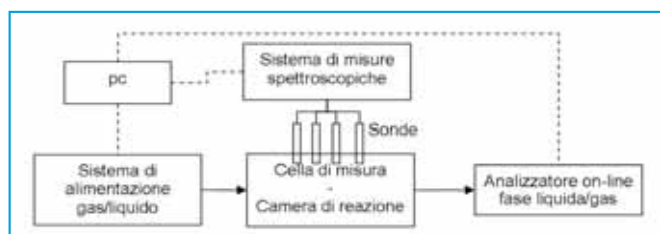


Figura 1 - Tipico set-up per studi spettroscopici operando

Gli studi di spettroscopia convenzionali (ex-situ e anche alcuni in-situ) si basano su misure condotte sui catalizzatori freschi, calcinati/ridotti, disattivati ecc. in condizioni convenzionali (temperatura ambiente, dopo trattamenti termici, sotto vuoto ecc.). Citando G. Somorjai, il principale limite di questo approccio risiede nel fatto che "è come studiare un organismo vivente avendo accesso solo agli stati prenatali e post-mortem".

I più recenti sviluppi dei metodi operando sono stati oggetto di diversi lavori di rassegna, nel 2003 Weckhuysen [3] propose già una possibile strategia di sviluppo basata su tre aspetti: (1) effettuare misure migliori, più rapide e di più parametri contemporaneamente; (2) estensione degli studi operando a sistemi catalitici in condizioni liquido-solido e liquido-gas-solido; (3) sviluppo di metodi di microscopia operando a molecola singola e a sito singolo.

A distanza di ormai sei anni sono apparsi molti lavori a stampa e tutti gli aspetti evidenziati sono stati sviluppati. Basti pensare che è stato recentemente pubblicato un numero speciale della rivista *Catalysis Today* il cui editoriale a firma di

M. A. Banares è intitolato "In Situ to Operando Spectroscopy: From Proof of Concept to Industrial Application" [5]. Tra gli esempi riportati si possono citare: l'estensione della spettroscopia operando allo studio di sistemi in condizioni High Throughput [6]; l'articolo di riepilogo dell'attività del gruppo di ricerca di Baiker, Burgi e Ferri nel campo dello sviluppo di metodologie ATR-FTIR applicate allo studio di reazioni di ossidazione di alcoli all'interfaccia liquido-solido [7]; l'utilizzo di metodi transienti e spettroscopia infrarossa [8].

A livello di studi di laboratorio l'attività di ricerca si è articolata in diversi ambiti: lo sviluppo di camere di reazione in grado di soddisfare i requisiti imposti dalle condizioni operando, l'accoppiamento di più tecniche per ottenere una più completa descrizione dei sistemi catalitici in identiche condizioni, lo sviluppo di metodologie nuove e più efficienti per lo studio dei meccanismi e delle cinetiche di reazione.

Per quanto riguarda lo sviluppo delle camere di reazione, a titolo di esempio si possono citare le caratteristiche di alcune celle DRIFTS riportate nella letteratura adatte a studi operando dei meccanismi e delle cinetiche di reazione [9-12]:

- Minimizzazione del rimescolamento dei gas nella cella in condizioni transienti di alimentazione (minimizzazione dei volumi morti e assenza di zone di stagnazione).
- Elevata temperatura raggiungibile dal campione e limitato riscaldamento delle parti ottiche.
- Elevata inerzia chimica della cella in condizioni ossidanti e riducenti anche ad elevate temperature.
- Geometria della cella e profili fluidodinamici adatti a replicare condizioni di tipo plug-flow.
- Elevata superficie del campione esposta alla radiazione infrarossa per evitare eccessiva attenuazione del segnale analitico.
- Requisiti costruttivi e condizioni operative tali da garantire l'equivalenza dei dati analitici relativi alla fase solida (catalizzatore e specie adsorbite) e alla fase gassosa (composizione dell'alimentazione in entrata e uscita dalla cella).

L'accoppiamento di più tecniche, tra loro complementari, ha portato, attraverso sviluppo di set-up sperimentali sempre più complessi, alla possibilità di raccogliere informazioni relative a diversi parametri strutturali del catalizzatore in contemporanea, si veda la tabella. In questo modo il contenuto di informazioni ottenibili con un unico esperimento viene enormemente amplificato, fornendo quindi una visione ampia e completa dello stato e delle modificazioni del catalizzatore oggetto di studio. Altro aspetto fondamentale, tipico della metodologia operando, è che tutte questi dati strutturali possono essere correlati direttamente, eliminando ogni artificio, ai dati di attività/selettività catalitica.

| Tecnica   | Sato di ossidazione | Coordinazione | Dispersione | Quantitativa |
|-----------|---------------------|---------------|-------------|--------------|
| IR        | +                   | +             | -           | +/-          |
| Raman     | +                   | +             | +           | -            |
| UV-VIS    | +                   | +             | -           | +            |
| XAS       | +                   | +             | +/-         | -            |
| NMR       | -                   | +             | +           | +            |
| EPR       | -                   | +             | +/-         | +            |
| Mossbauer | +                   | +             | -           | +            |

Tabella - Confronto tra diverse tecniche di analisi

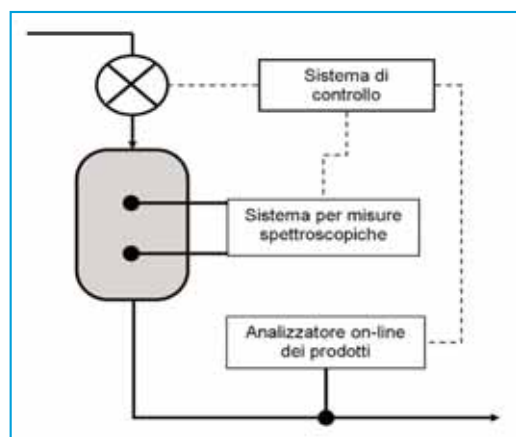
In questo ambito, a titolo esemplificativo, si possono citare i lavori di A. Brueckner sui sistemi catalitici a base di ossidi metallici, in cui vengono utilizzate fino a tre tecniche spettroscopiche in contemporanea: EPR/UV-vis/laser-Raman [13-14]; e quelli di B. Weckhuysen in cui vengono combinate le spettroscopie UV-Vis, Raman e XAFS. [15]

Uno degli sviluppi più interessanti della spettroscopia operando riguarda proprio il controllo di processo attraverso misure spettroscopiche in situ che consistono nel controllo delle proprietà del catalizzatore nelle reali condizioni di processo in un vero impianto industriale con l'utilizzo di appropriate sonde.

L'uso di tecniche spettroscopiche online nel controllo di processo non è nuovo, sono già stati riportati casi relativi alla produzione/lavorazione dei polimeri: per il controllo della composizione di mescole durante i processi di estrusione [16] e per l'analisi on-line durante i processi tipo HOPS (High Output Polymer Screening) per lo sviluppo di nuovi polimeri. [17]

Per quanto riguarda più espressamente i processi catalitici il primo esempio riportato in letteratura riguarda il controllo della produzione di 1,3-propandiolo per idroformilazione usando catalizzatori omogenei. [18]

Nel campo dei processi operanti con catalizzatori eterogenei invece il concetto di controllo di un reattore tramite spettroscopia on-line, è stato introdotto da S. Bennici et alii nel 2007. [19] Esso consiste nel (1) controllo online dei fenomeni fisico-chimici del materiale catalitico inserito nel reattore tramite spettroscopia in situ; (2) lo sviluppo di un sistema intelligente di retroazione basato sulle misure spettroscopiche; (3) effettuazione di azioni correttive in seguito a cambiamenti del materiale catalitico misurabili spettroscopicamente.



**Figura 2 -**  
**Schema di**  
**un sistema di**  
**controllo**  
**tramite**  
**spettroscopia**  
**in situ di un**  
**processo**  
**catalitico**

Rispetto al tradizionale controllo di processo in cui viene analizzato il flusso di prodotti in uscita dal reattore e viene attuato un controllo di tipo feedback in base ad alcuni parametri selezionati, questo nuovo approccio ha diversi vantaggi: (1) consente azioni correttive più rapide; (2) controllando direttamente lo stato del catalizzatore permette di condurre in modo più efficiente operazioni quali trattamenti di (ri)attivazione, modificazioni dell'alimentazione.

Questo approccio è stato utilizzato con successo in due casi specifici: la combustione controllata del coke deposto su un catalizzatore  $\text{Cr/Al}_2\text{O}_3$  in condizioni di reazione simili a quelle del processo Catofin di deidrogenazione del propano e al controllo del processo di attivazione di un catalizzatore a base di un ossido misto di vanadio fosforo (VPO) per la S-ossidazione selettiva di n-butano a anidride maleica.

In entrambi i casi l'utilizzo di un sistema intelligente in grado di variare le condizioni di processo utilizzando un algoritmo di controllo basato su parametri strutturali misurati per via spettroscopica si è rivelato vantaggioso ai tradizionali sistemi di controllo di processo basati sull'analisi dei prodotti in uscita dal reattore.

## Conclusioni

I metodi spettroscopici di tipo operando hanno rappresentato un notevole passo in avanti nello studio dei processi basati su catalizzatori eterogenei su scala di laboratorio poiché rappresentano una metodologia rigorosa e in grado di fornire un numero elevato di informazioni correlando direttamente le caratteristiche (di composizione, strutturali ecc.) dei sistemi catalitici con quelle che sono le loro proprietà catalitiche (attività e selettività).

Un simile approccio però può trovare applicazione anche nel campo del controllo di processi catalitici a livello industriale, dove è stato dimostrato che è possibile sviluppare dei sistemi di controllo intelligenti in grado di variare le condizioni di processo utilizzando un algoritmo di controllo basato su parametri strutturali dei materiali catalitici misurati per via spettroscopica.

## Bibliografia

- [1] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- [2] M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, 1997.
- [3] B. M. Weckhuysen, "Determining the active site in a catalytic process: Operando spectroscopy is more than a buzzword." *PCCP*, 5, 20, pp. 4351-4360, 2003.
- [4] CEFIC, *Facts and Figures: The European chemical industry in a worldwide perspective*, CEFIC report, November, 2007.
- [5] M. A. Banares, "In Situ to Operando Spectroscopy: From Proof of Concept to Industrial Application", *Catalysis Today*, 52, 10, pp. 1301-1302, September, 2009.
- [6] G. Li, D. Hu, G. Xia, Z. C. Zhang, "Methanol Partial Oxidation on  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  Catalysts: Application of Vibrational Spectroscopic Imaging Techniques in a High Throughput Operando Reactor", *Catalysis Today*, 52, 10, pp. 1381-1387, September, 2009.
- [7] D. Ferri, A. Baiker, "Advances in Infrared Spectroscopy of Catalytic Solid/Liquid Interfaces: The Case of Selective Alcohol Oxidation", *Catalysis Today*, 52, 10, pp. 1323-1333, September, 2009.
- [8] S. S. C. Chuang, F. Guzman, "Mechanistic Investigation of Heterogeneous Catalysis by Transient Infrared Methods", *Catalysis Today*, 52, 10, pp. 1448-1458, September, 2009.

- [9] V. Dal Santo, C. Dossi, A. Fusi, R. Psaro, C. Mondelli, S. Recchia, "Fast transient infrared studies in material science: development of a novel low dead-volume, high temperature DRIFTS cell.", *Talanta*, 66, 3, pp. 674-682, April, 2005.
- [10] C. Mondelli, V. Dal Santo, A. Trovarelli, M. Boaro, A. Fusi, R. Psaro, and S. Recchia "An operando DRIFTS-MS study on model Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> redox catalyst: a critical evaluation of DRIFTS and MS data on CO abatement reaction", *Catal. Today*, 113, 1-2, pp. 81-86, March, 2006.
- [11] V. Dal Santo, "Spectroscopic techniques applied to process control: the use of vibrational spectroscopy." *La Rivista dei Combustibili*, 61, 6, pp. 363-371, 2008.
- [12] F.C. Meunier, A. Goguet, S. Shekhtman, D. Rooney, H. Dal, "A modified commercial DRIFTS cell for kinetically relevant operando studies of heterogeneous catalytic reactions" *Applied Catalysis A: General* 340, 2, pp. 196-202, June, 2008.
- [13] Brueckner, Angelika; Kondratenko, Evgueni, "Simultaneous operando EPR/UV-vis/laser-Raman spectroscopy - A powerful tool for monitoring transition metal oxide catalysts during reaction.", *Catalysis Today*, 113, 1-2, 16-24, March, 2006.
- [14] A. Brueckner, "Killing three birds with one stone-simultaneous operando EPR/UV-vis/Raman spectroscopy for monitoring catalytic reactions.", *Chemical Communications*, 13, pp. 1761-1763, April, 2005.
- [15] A. M. Beale, Ad M. J. van der Eerden, K. Kervinen, M. A. Newton, B. M. Weckhuysen, "Adding a third dimension to operando spectroscopy: a combined UV-Vis, Raman and XAFS setup to study heterogeneous catalysts under working conditions." *Chemical Communications*, 24, pp. 3015-3017, June, 2005.
- [16] P.D. Coates, S.E. Barnes, M.G. Sibley, E.C. Brown, H.G.M. Edwards, I.J. Scowen, "In-process vibrational spectroscopy and ultrasound measurements in polymer melt extrusion" *Polymer* 44, 19, pp. 5937-5949, September, 2003.
- [17] A. Tuchbreiter, J. Marquardt, B. Kappler, J. Honerkamp, M. O. Kristen, R. Mülhaupt, "High-Output Polymer Screening: Exploiting Combinatorial Chemistry and Data Mining Tools in Catalyst and Polymer Development", *Macromol. Rapid Commun.* 24, 1, pp. 47-62, January, 2003.
- [18] P. R. Weider, J. B. Powell, K. D. Allen, J. Knifton, "Examination of the Hydroformylation of Ethylene Oxide by In Situ IR and the Development of a Commercial Route to 1,3-Propanediol", *1<sup>st</sup> Conference on Operando Spectroscopy*, Lunteren (The Netherlands), 16 pp. 38, 2003.
- [19] S. M. Bennici, B. M. Vogelaar, T. A. Nijhuis, and B. M. Weckhuysen, "Real-Time Control of a Catalytic Solid in a Fixed-Bed Reactor Based on In Situ Spectroscopy", *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 28, July, pp. 5412-5416, July, 2007.

**Nel 2010**

si ottimizzerà lo sviluppo dei prodotti con tecnologie e sistemi innovativi. Toccate con mano: alla HANNOVER MESSE.

Troverete tutte le informazioni importanti all'indirizzo: [hannovermesse.com](http://hannovermesse.com)

HANNOVER MESSE  
19-23 APRIL 2010  
[hannovermesse.com](http://hannovermesse.com)  
GET NEW TECHNOLOGY FIRST

PARTNER COUNTRY 2010  
ITALIA  
sustainable mobility

Deutsche Messe  
Per ulteriori informazioni: Fiera di Hannover Tel. +39 02 70633292, [info@hfitaly.com](mailto:info@hfitaly.com), [www.hfitaly.com](http://www.hfitaly.com)

readerservice.it n.24957