

Relazione scientifica finale - Programma di ricerca STM 2016

Fruitore: Simone Piccinin, Istituto Officina dei Materiali (CNR-IOM)

Istituto ospitante: Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft

Periodo del soggiorno: 14/11/2016 – 04/12/2016

Titolo del programma: Ruolo delle impurezze di zolfo nell'argento per il processo catalitico di epossidazione dell'etilene

La conversione di etilene in ossido di etilene (epossidazione) è un processo catalitico di grande rilevanza per l'industria chimica. L'ossido di etilene è utilizzato come intermedio per la produzione di glicole etilenico, usato come antigelo e come precursore per la produzione di svariate materie plastiche. L'ossidazione di etilene deve avvenire in maniera selettiva, cioè evitando l'ossidazione totale a CO₂. L'unico materiale in grado di catalizzare selettivamente la produzione di ossido di etilene è l'argento. Lo studio di questo processo tramite tecniche di surface science è iniziato negli anni '30 del secolo scorso. A partire dagli anni '90, l'utilizzo di tecniche sperimentali di fotoemissione a raggi X (XPS) in condizioni di alta pressione (~mbar) ha permesso un grande sviluppo nella caratterizzazione delle superficie catalitiche in condizioni di utilizzo vicine a quelle di interesse industriale. In particolare, per l'eossidazione di etilene su argento, questa tecnica ha permesso di individuare sulla superficie di argento la presenza simultanea di diverse specie di ossigeno, caratterizzate da diverse energie di legame del livello di core O(1s). Queste specie possono essere raggruppate in due classi, in cui l'elettrone O(1s) ha energie di legame rispettivamente di circa 528 eV (ossigeno "nucleofilo") e 530 eV (ossigeno "elettrofilo"). La selettività per processo dipende dal rapporto tra la quantità di queste due specie presenti in superficie, e studi con isotopi dell'ossigeno hanno dimostrato che la specie nucleofila (528 eV) è responsabile della produzione di CO₂, mentre quella elettrofila (530 eV) è responsabile della produzione di ossido di etilene.

La collaborazione tra il gruppo teorico del CNR-IOM (S. Piccinin) e il gruppo sperimentale del Fritz-Haber-Institut (R. Schloegl, A. Knop-Gericke) ha permesso di chiarire la natura di queste due specie. Abbiamo chiarito che la specie nucleofila è ossigeno all'interno di una ricostruzione Ag-O della superficie d'argento. Indipendentemente dalla faccia esposta dalla superficie di argento e dalla particolare geometria della ricostruzione, questa tipologia di ossigeno presenta una binding energy O(1s) nell'intervallo 528.2-528.5 eV. Dal nostro studio è emerso che atomi isolati di ossigeno, chemisorbiti sull'argento ma non coinvolti in una ricostruzione, hanno un'energia di legame O(1s) di 527.8-528.9 eV. Questo nuovo risultato smentisce precedenti modelli che ipotizzavano questi atomi di ossigeno isolato come responsabili della specie elettrofila (O(1s) di 530 eV). Con una combinazione di simulazioni teoriche e sperimentali, abbiamo invece chiarito che è l'ossigeno legato a impurezze di zolfo (gruppi SO₄) a dare origine alla specie elettrofila. Lo zolfo è presente come impurezza in qualunque campione di argento, ed è presente pure nel gas di etilene, che viene ricavato dal

gas naturale e dal petrolio. Abbiamo ottenuto un modello accurato della ricostruzione presente in superficie e abbiamo capito che i due picchi visibili nelle misure XPS (530.7 eV e 530.2 eV) sono generate, rispettivamente, da gruppi SO₄ coinvolti nella ricostruzione e SO₄ isolati. La stabilità di queste specie in superficie è notevole, e questo spiega perché desorbano a oltre 700 K, un risultato non spiegabile con le precedenti ipotesi sull'identità dell'ossigeno elettrofilico.

Durante la mia visita abbiamo iniziato la stesura di un nuovo manoscritto sull'identificazione e caratterizzazione delle specie SO₄. Abbiamo poi iniziato una serie di simulazioni per chiarire il ruolo dei gruppi SO₄. Gli esperimenti con isotopi di ossigeno suggeriscono un ruolo diretto, cioè che gli ossigeni che trasformano l'etilene nell'ossido siano proprio quelli presenti in SO₄, ma non è chiaro con quale meccanismo. Le simulazioni basate su density functional theory che abbiamo iniziato aiuteranno a capire quali siano le energie di attivazione di possibili meccanismi di reazione che coinvolgono SO₄. Abbiamo inoltre discusso una serie di nuovi esperimenti da condurre al Fritz-Haber-Institut per testare la reattività e selettività di polveri di argento in cui lo zolfo viene introdotto in maniera controllata. Questi esperimenti sono in calendario per la prima parte del 2017.

Trieste, 12/12/2016

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Simone Piccinin', with a stylized, flowing script.

Simone Piccinin