

Corso di aggiornamento: I minerali: costituenti delle rocce e materie prime. Caratteristiche, applicazioni e rischi.

Rossella Arletti

Università di Modena e Reggio Emilia
Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche
Via Campi 103 MODENA

Venerdì 3 Novembre

Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche,
UNIMORE

E-mail: rossella.arletti@unimore.it

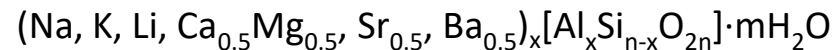


UNIMORE
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI
MODENA E REGGIO EMILIA

ZEOLITI NATURALI

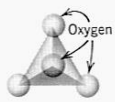
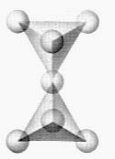
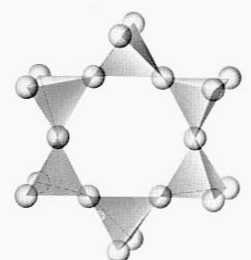
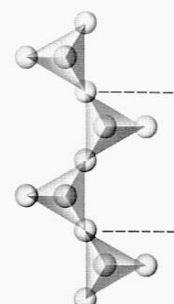
Le zeoliti sono un gruppo di minerali costituito da una cinquantina di specie mineralogiche diverse dal punto di vista chimico, definibili come tettoallumino-silicati idrati di elementi alcalini e/o alcalino-terrosi (essenzialmente Na, K e Ca) e strutturalmente appartenenti alla famiglia dei tetto-silicati, in quanto originate dalla connessione tridimensionale di tetraedri [(Si,Al)O₄].

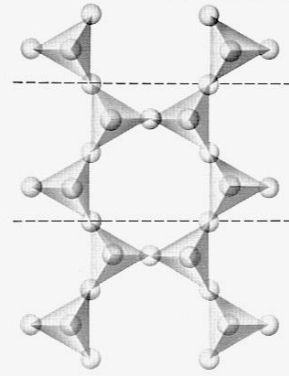
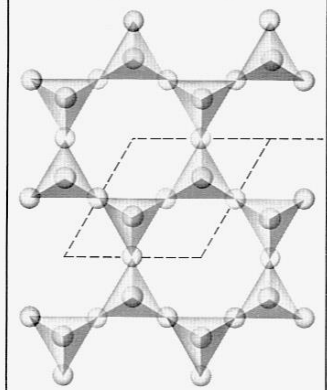
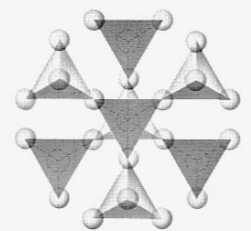
Formula chimica generale:



con $\text{Si} \geq \text{Al}$ e $m < n$

A differenza degli altri tetto-silicati (feldspati, feldspatoidi), l'impalcatura tetraedrica allumino-silicatica delle zeoliti presenta ampie cavità interne, comunicanti tra loro e con l'esterno mediante canali di dimensioni molecolari.

Class	Arrangement of SiO ₄ tetrahedra (central Si ⁴⁺ not shown)	Unit composition	Mineral example
Nesosilicates		(SiO ₄) ⁴⁻	Olivine, (Mg, Fe) ₂ SiO ₄
Sorosilicates		(Si ₂ O ₇) ⁶⁻	Hemimorphite, Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH)·H ₂ O
Cyclosilicates		(Si ₆ O ₁₂) ¹²⁻	Beryl, Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈
Inosilicates (single chain)		(Si ₂ O ₆) ⁴⁻	Pyroxene e.g. Enstatite, MgSiO ₃

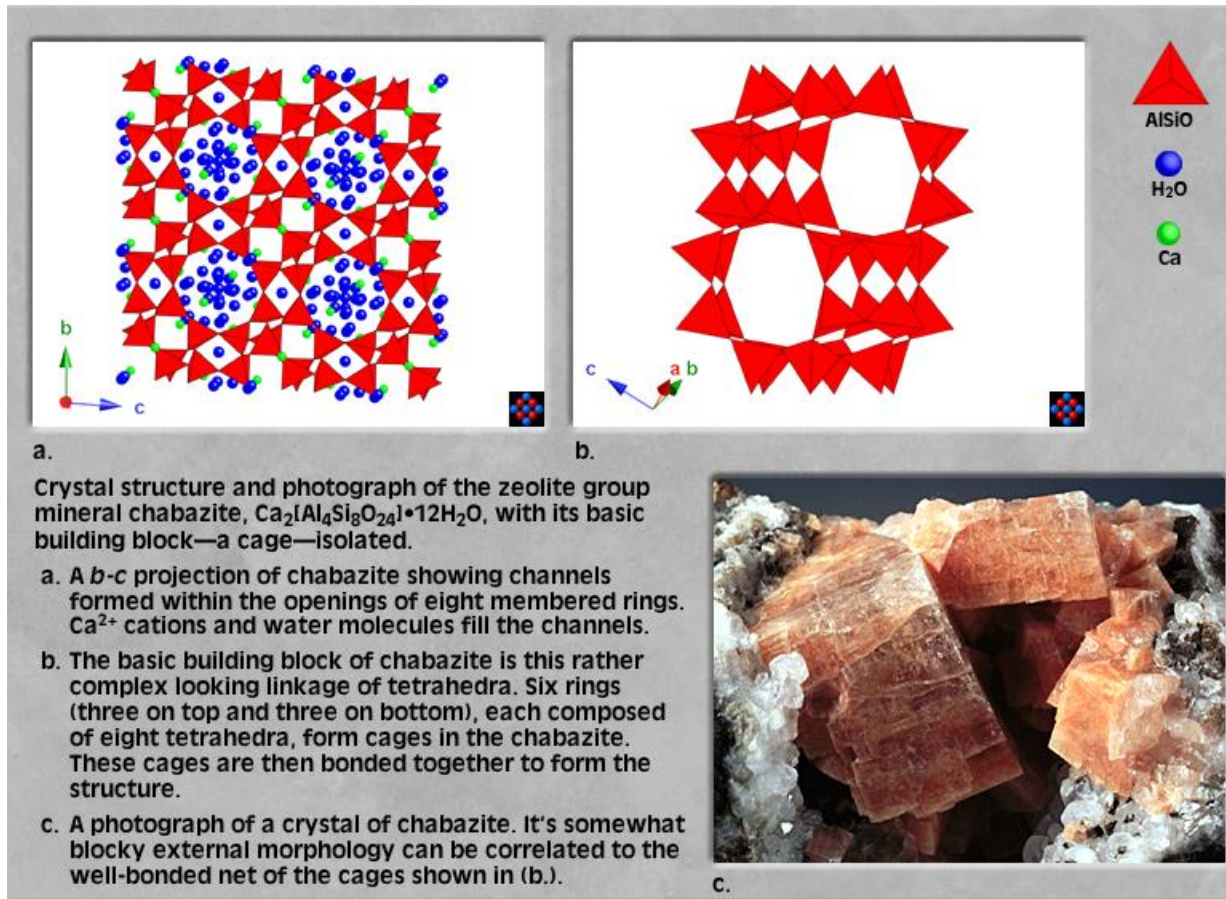
Inosilicates (double chain)		(Si ₂ O ₁₁) ⁶⁻	Amphibole e.g. Anthophyllite, Mg ₇ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂
Phyllosilicates		(Si ₂ O ₅) ²⁻	Mica e.g. Phlogopite, KMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂
Tectosilicates		(SiO ₂) ⁰	High cristobalite, SiO ₂

Tettosilicati idrati: ZEOLITI

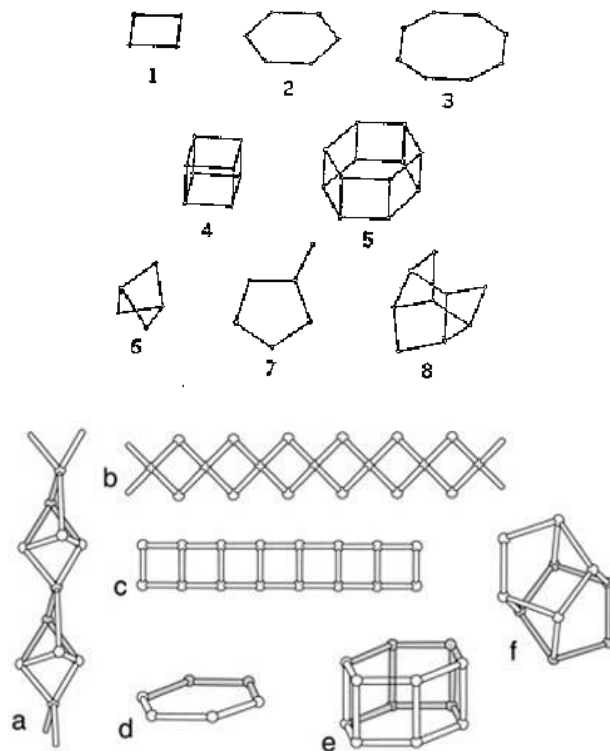
- Analcime $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Natrolite $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Heulandite $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Stilbite $\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$



Zeolite CHABAZITE

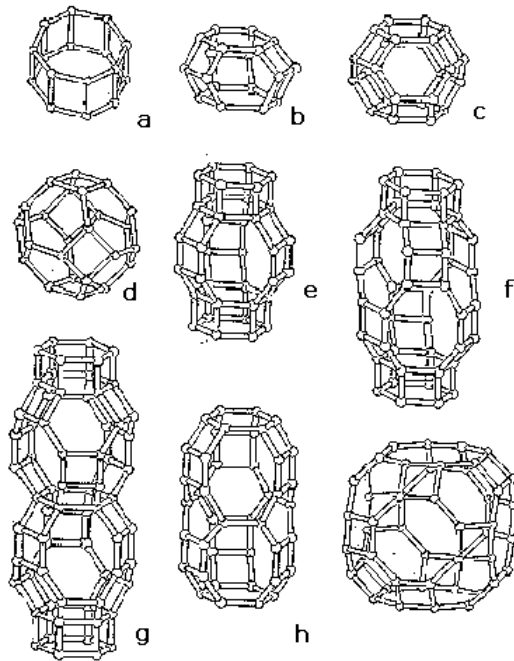


Unità costruttive secondarie (SBU) presenti nelle impalcature delle zeoliti



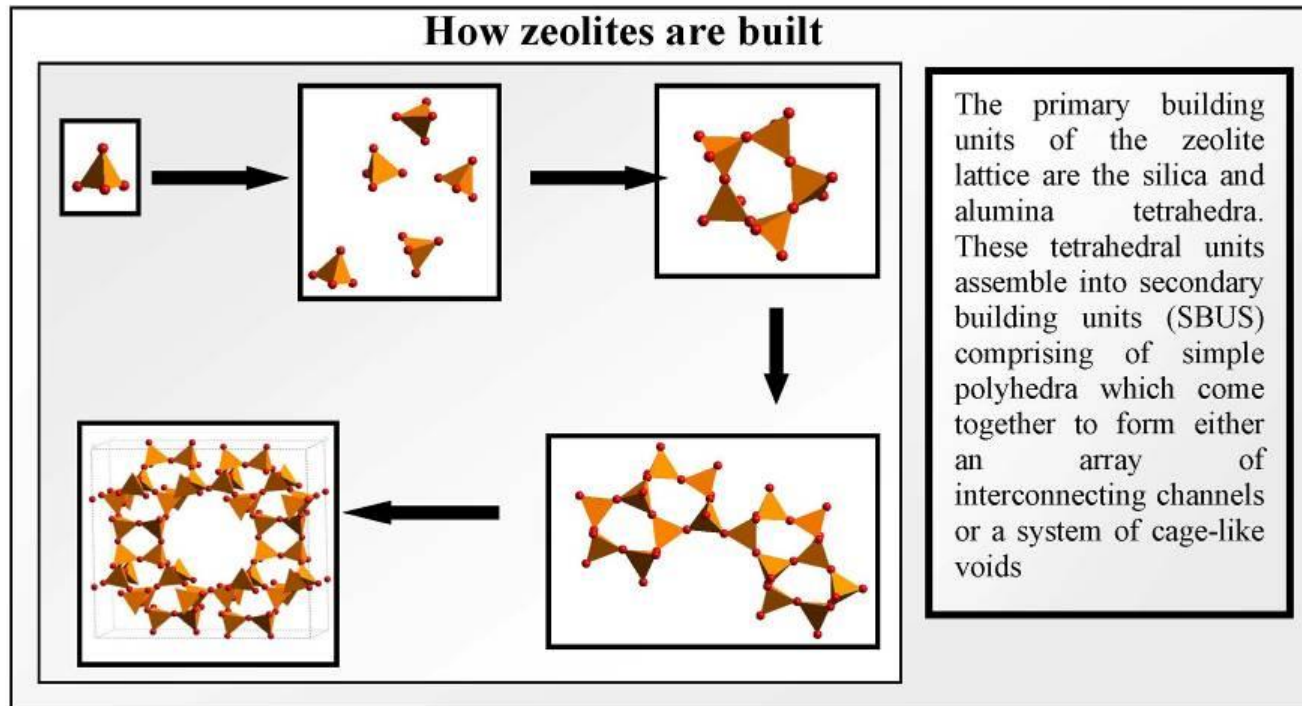
1. anello singolo a 4 tetraedri
2. anello singolo a 6 tetraedri
3. anello singolo a 8 tetraedri
4. anello doppio a 4 tetraedri
5. anello doppio a 6 tetraedri
6. unità tetraedrica $T_5O_{10}(4-1)$
7. unità $T_6O_{12}(5-1)$,
8. unità $T_9O_{18}(4-4-1)$

Gabbie presenti nelle zeoliti naturali

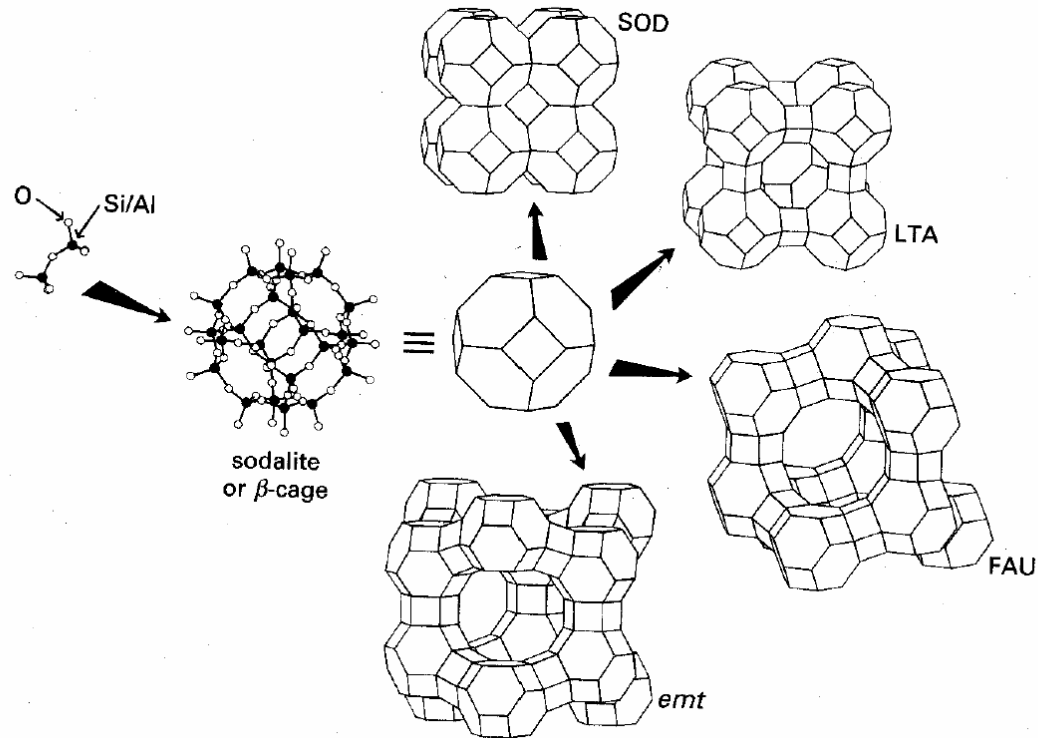


- a** - doppio anello a 8 (d cage)
- b** - gabbia della cancrinite (e cage)
- c, d** - gabbia della sodalite (b cage)
- e** - gabbia della gmelinite (g cage)
- f** - gabbia della chabasite
- g** - gabbia della levyna
- h** - gabbia dell'erionite
- i** - cubo-ottaedro tronco (a cage)

Esempio di costruzione di una impalcatura zeolitica:



Esempio di costruzione di una impalcatura zeolitica:



Welcome to the Database of Zeolite Structures

fully revised 2017

This database provides structural information on all of the Zeolite Framework Types that have been approved by the Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC).



It is searchable and includes:

- descriptions and drawings of each framework type*
- user-controlled animated displays of each framework type*
- crystallographic data and simulated powder diffraction patterns for representative materials*
- relevant references*
- detailed instructions for building models*
- descriptions of some families of disordered zeolite structures*
- measured powder patterns from "Verified Syntheses" (3rd edition)*
- ²⁹Si MAS NMR spectra for pure silica zeolites*

If you run into any difficulties with the new database or have any suggestions for improvements, please contact [Christian Baerlocher](#).

Latest news from the Structure Commission

- 26-Jun-19 **First NMR added:**
²⁹Si MAS NMR spectra of some pure silica zeolites have been added to the database.
- 26-Apr-19 New framework type codes approved: **AVE, SOV, PWN**
- 20-Aug-18 New framework type codes approved: **MRT, *PCS, POR, PWO, PWW, *UOE**
- 15-May-18 New framework type codes approved: ***CTH, SOR, *-SVY, YFI**
- 11-Dec-17 **New features added:**
A subset of the measured powder patterns from "Verified Syntheses" book (3rd edition), published by the Synthesis Commission, are now included in the database (Powder Pattern tab). You can zoom in, rescale, add your own pattern and print the resulting plot as for the simulated patterns. Links to the recipes are also included for these phases.
- 15-Aug-17 Database now fully functional on mobile devices
Origin of names of Type Material and derivation of 3-letter code added to Type Material page
Search added for number of topologically distinct T-atoms (on Channel System search page)
- 18-Jul-17 New framework type codes approved: **EWS, -IFT, SWY**
- 17-Mar-17 Fully revised version of the Database of Zeolite Structures launched
- 1-Oct-16 20 years of Zeolite Structures on the web (Learn more about the history of the database [here](#))

Zeolite Framework Types

Search for a Framework Type Code

Enter one character to search for a code or two or more to search for a code or material name

or select one from the tables below:

Fully ordered
Type Materials *

ABW	ACO	AEI	AEL	AEN	AET	AFG	AFI	AFN	AFO	AFR	AFS	AFT	AFV	AFX
AFY	AHT	ANA	APC	APD	AST	ASV	ATN	ATO	ATS	ATT	ATV	AVE	AVL	AWO
AWW	BCT	BEC	BIK	BOF	BOG	BOZ	BPH	BRE	BSV	CAN	CAS	CDO	CFI	CGF
CGS	CHA	-CHI	-CLO	CON	CSV	CZP	DAC	DDR	DFO	DFT	DOH	DON	EAB	EDI
EEI	EMT	EON	EPI	ERI	ESV	ETL	ETR	EUO	EWS	EZT	FAR	FAU	FER	FRA
GIS	GIU	GME	GON	GOO	HEU	IFO	IFR	-IFT	-IFU	IFW	IFY	IHW	IMF	IRN
IRR	-IRY	ISV	ITE	ITG	ITH	ITR	ITT	-ITV	ITW	IWR	IWS	IWV	IWW	JBW
JNT	JOZ	JRY	JSN	JSR	JST	JSW	KFI	LAU	LEV	LIO	-LIT	LOS	LOV	LTA
LTF	LTJ	LTL	LTN	MAR	MAZ	MEI	MEL	MEP	MER	MFI	MFS	MON	MOR	MOZ
MRT	MSE	MSO	MTF	MTN	MTT	MTW	MVY	MWF	MWW	NAB	NAT	NES	NON	NPO
NPT	NSI	OBW	OFF	OKO	OSI	OSO	OWE	-PAR	PAU	PCR	PHI	PON	POR	POS
PSI	PUN	PWN	PWO	PWW	RHO	-RON	RRO	RSN	RTE	RTH	RUT	RWR	RWY	SAF
SAO	SAS	SAT	SAV	SBE	SBN	SBS	SBT	SEW	SFE	SFF	SFG	SFH	SFN	SFO
SFS	SFW	SGT	SIV	SOD	SOF	SOR	SOS	SOV	SSF	SSY	STF	STI	STT	STW
-SVR	SVV	SWY	SZR	TER	THO	TOL	TON	TSC	TUN	UEI	UFI	UOS	UOV	UOZ
USI	UTL	UWY	VET	VFI	VNI	VSV	WEI	-WEN	YFI	YUG	ZON			

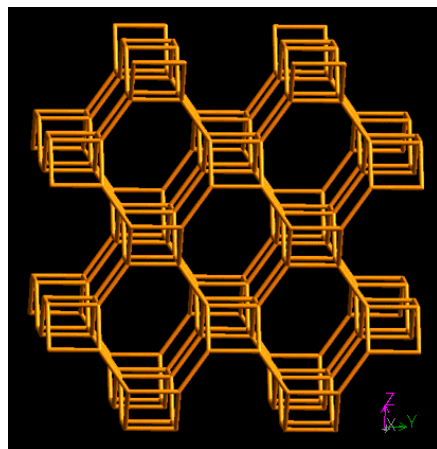
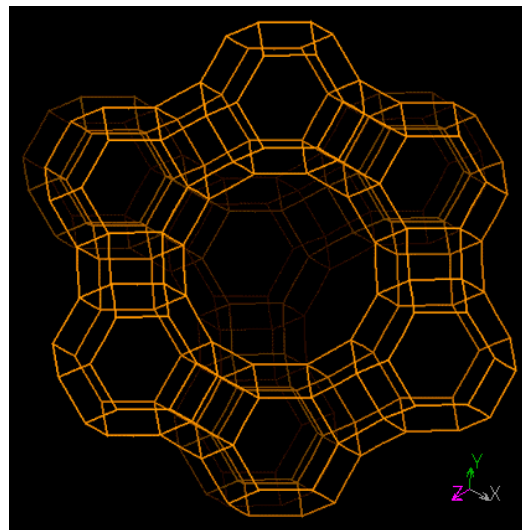
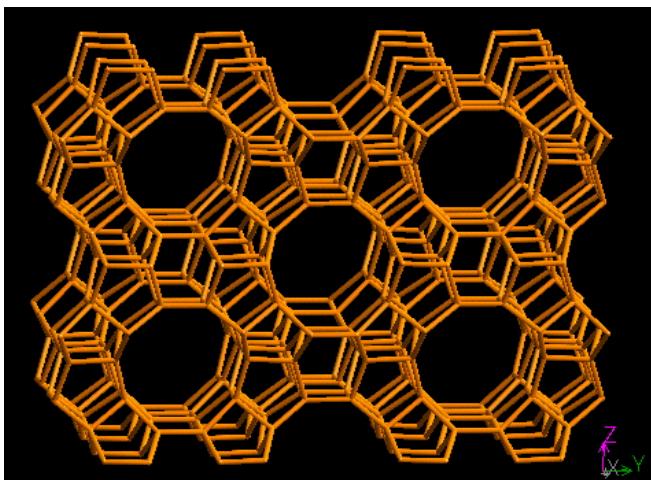
Partially disordered
Type Materials

*BEA
*CTH
*EWT
*ITN
*MRE
*PCS
*SFV
*SSO
*STO
*SVY
*UOE

* A "-" sign preceding a three-letter code indicates that the framework is interrupted. That is, not all T atoms are 4-connected.

<http://www.iza-structure.org/databases/>

Esempi di impalcature zeolitiche



GENESI DELLE ZEOLITI

In conseguenza della bassa densità strutturale e della composizione chimica (elevato contenuto in acqua ed elementi alcalini), le zeoliti si possono formare esclusivamente in condizioni chimico-fisiche di elevata alcalinità ($\text{pH} > 7$), di bassa temperatura ($< 300^\circ\text{C}$) e di bassa pressione ($P_{\text{H}_2\text{O}} < 2\text{Kb}$).

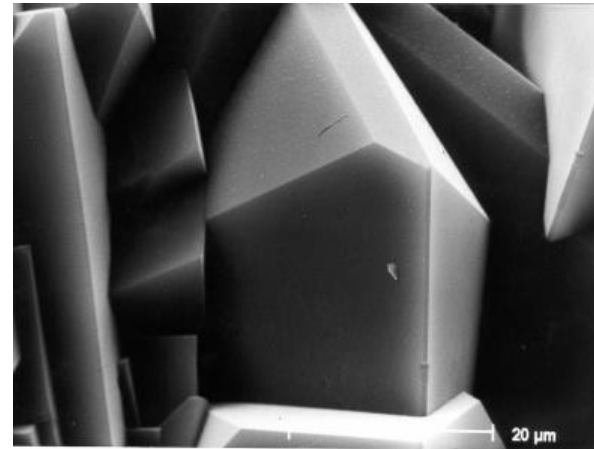
Tali condizioni si ritrovano in natura in:

- **genesi idrotermale,**
- **diagenesi**
- **metamorfismo di bassissimo grado**

Genesi idrotermale



Cristalli macroscopici confinati in cavità e fratture di rocce ignee (essenzialmente basalti) e depositati da fluidi idrotermali.



Genesi idrotermale

La cristallizzazione avviene da soluzioni acquose calde e solitamente assai diluite, il cui contenuto cationico, essenziale per la formazione delle zeoliti (Si, Al, Na, K, Ca, Mg), deriva dal magma originario e/o dalla dissoluzione di fasi silicatiche amorfe (vetro) e cristalline della roccia nelle cui fenditure e fratture le soluzioni circolano sotto la spinta della pressione interna.

La deposizione delle zeoliti avviene a seguito dell'abbassamento di T subito dalle soluzioni durante la loro risalita verso la superficie e/o dal cambiamento di ambiente chimico (normalmente, pH) ed è tipicamente limitata all'interno di fratture e cavità della roccia.

A questo tipo di genesi vanno attribuite le zeoliti rinvenute in rocce interessate da manifestazioni geotermali, in depositi metallici idrotermali, in pegmatiti, in vene e geodi di rocce feldspatiche e in fratture e cavità di rocce effusive basiche (basalti s.l.).

Diagenesi

Per diagenesi si intende la cristallizzazione di un minerale per alterazione (trasformazione secondaria) di pre-esistenti componenti di un sedimento.

Si formano microcristalli (1-20 μ m) uniformemente distribuiti nella roccia e depositati da soluzioni originate dalla dissoluzione della componente silicatica (essenzialmente vetro vulcanico) di rocce piroclastiche (tufi, tufiti, ignimbriti).

Il processo nel suo insieme (dissoluzione – ricristallizzazione) avviene ad opera di acque circolanti di origine meteorica e si realizza a bassa temperatura (<200°C), a bassa pressione sia al di sopra (*sistemi idrologicamente aperti e chiusi, geoautoclavi*) che al di sotto della falda freatica (*diagenesi di seppellimento ed ambiente marino*).

Diagenesi

Nel caso specifico delle zeoliti, il sedimento deve essere ricco in componenti silicatiche e di sufficiente porosità da permettere la percolazione delle acque. Tali condizioni si verificano, soprattutto, nelle rocce piroclastiche (tufi, tufiti, ignimbriti) la cui componente silicatica prevalente (vetro vulcanico) viene fortemente e lentamente disciolta dalle acque permeanti.

Dalla risultante soluzione, ricca in Si, Al, Na, K, Ca, Mg, etc., raggiunto il grado di saturazione, precipita la zeolite compatibile con le condizioni chimico-fisiche esistenti (T, P, pH, contenuto e rapporto cationico della soluzione).

Diagenesi

- Le zeoliti diagenetiche sono note con il termine di “zeoliti sedimentarie” (commercialmente anche come “zeoliti naturali”) e le rocce che ne contengono quantità superiori al 50% sono definibili come “ZEOLITITI”

A tali rocce il processo di zeolitizzazione conferisce:

- tutte le proprietà delle zeoliti (microporosità strutturale, capacità di scambio cationico e di adsorbimento selettivo, idrofilia, disidratazione reversibile) in quantità e qualità proporzionali, rispettivamente, alla percentuale e al tipo strutturale di zeolite presente;
- consistenza litoide;
- porosità tessiturale;
- basso peso specifico.

Zeoliti idrotermali

Oltre 50 specie diverse

Cristalli macroscopici confinati in fratture e cavità di rocce magmatiche (intrusive ed effusive) e metamorfiche, di cui costituiscono parte subordinata

Esclusivo interesse scientifico e museologico

Zeoliti sedimentarie

- Ristretto numero di specie (circa 10) di cui solo 8 frequenti: analcime, laumontite, mordenite, phillipsite, chabasite, erionite, offretite
- Cristalli sub-microscopici (1-20 μm) uniformemente distribuiti nella roccia (tufi, tufiti, ignimbriti) di cui costituiscono parte essenziale e preponderante (fino al 90%)
- Interesse scientifico e applicativo

Zeoliti sedimentarie

Caratteristiche:

- limitato numero di tipi strutturali
- limitato grado di purezza (60-70%), variabile all'interno del deposito
- costo commerciale: qualche centesimo di Euro al Kg.

Campi applicativi: zootecnia, trattamento delle acque e dell'aria, agricoltura, edilizia.

Zeoliti sintetiche

- Si producono a partire da gel di silice e allumina e con vari cationi anche organici (es. tetrametilammonio) oppure da caolini naturali.
- Tempi di sintesi brevi (ore) e temperature basse (inferiori ai 120°)
- Sintesi mirate all'uso che si farà del materiale, con canali delle opportune dimensioni e rapporti Si/Al adatti all'uso.
- La silicalite (composizione SiO_2) ha canali vuoti (in pratica è un polimorfo delle fasi della silice)
- Dalle sintesi si ottengono polveri microcristalline.

Zeoliti sintetiche

Caratteristiche:

- disponibilità illimitata
- grande varietà di tipi strutturali idonei alle diverse necessità
- elevato e costante indice di purezza (circa 100%)
- costo commerciale: qualche Euro al Kg.

Campi applicativi : industria petrolchimica e dei detersivi, setacci molecolari

Zeoliti proprietà e applicazioni

Per le loro peculiarità cristallografiche, le zeoliti presentano quindi le seguenti proprietà chimico-fisiche:

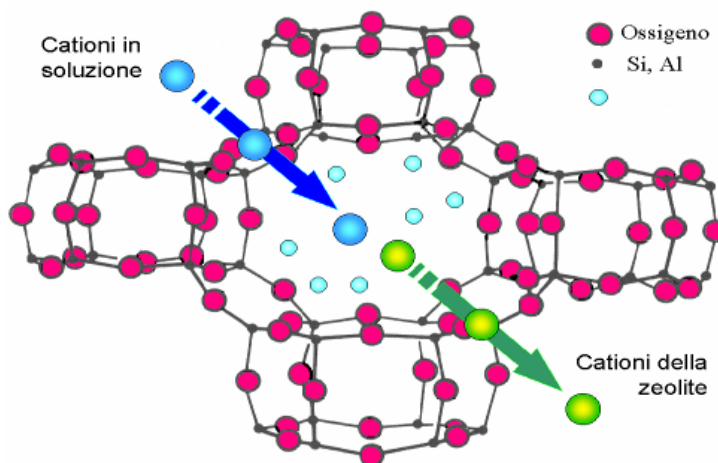
- ✓ scambio cationico elevato (CSC = 2 - 4 meq/g) e selettivo per NH_4 , K;
- ✓ disidratazione reversibile;
- ✓ capacità di agire come setacci molecolari.
- ✓ elevata microporosità strutturale (dal 20 al 50% del volume del cristallo);

Tali proprietà variano, sia dal punto di vista quantitativo che qualitativo, in funzione del tipo e chimismo della specie zeolitica

Proprietà della zeoliti

Ai diversi tipi strutturali corrispondono diverse forme e volumi delle cavità (dal 20 al 50% dell'intero volume del cristallo) e diverse forme e diametri dei canali (da 2.5 a circa 7 Å; 1 Å = 10⁻⁸ cm).

Allo stato naturale, le cavità e i canali sono occupati da cationi (Na, K, Ca) e da molecole d'acqua.

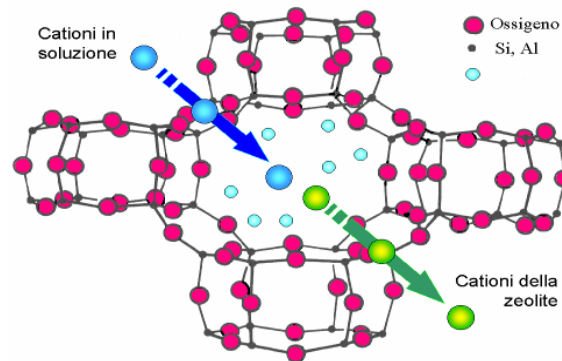


I cationi sono necessari per bilanciare le cariche elettriche negative dell'impalcatura tetraedrica, dovute alla parziale sostituzione di Si⁴⁺ con Al³⁺ al centro dei tetraedri, ed il loro numero aumenta al diminuire della valenza del catione e all'aumentare del contenuto in atomi di Al.

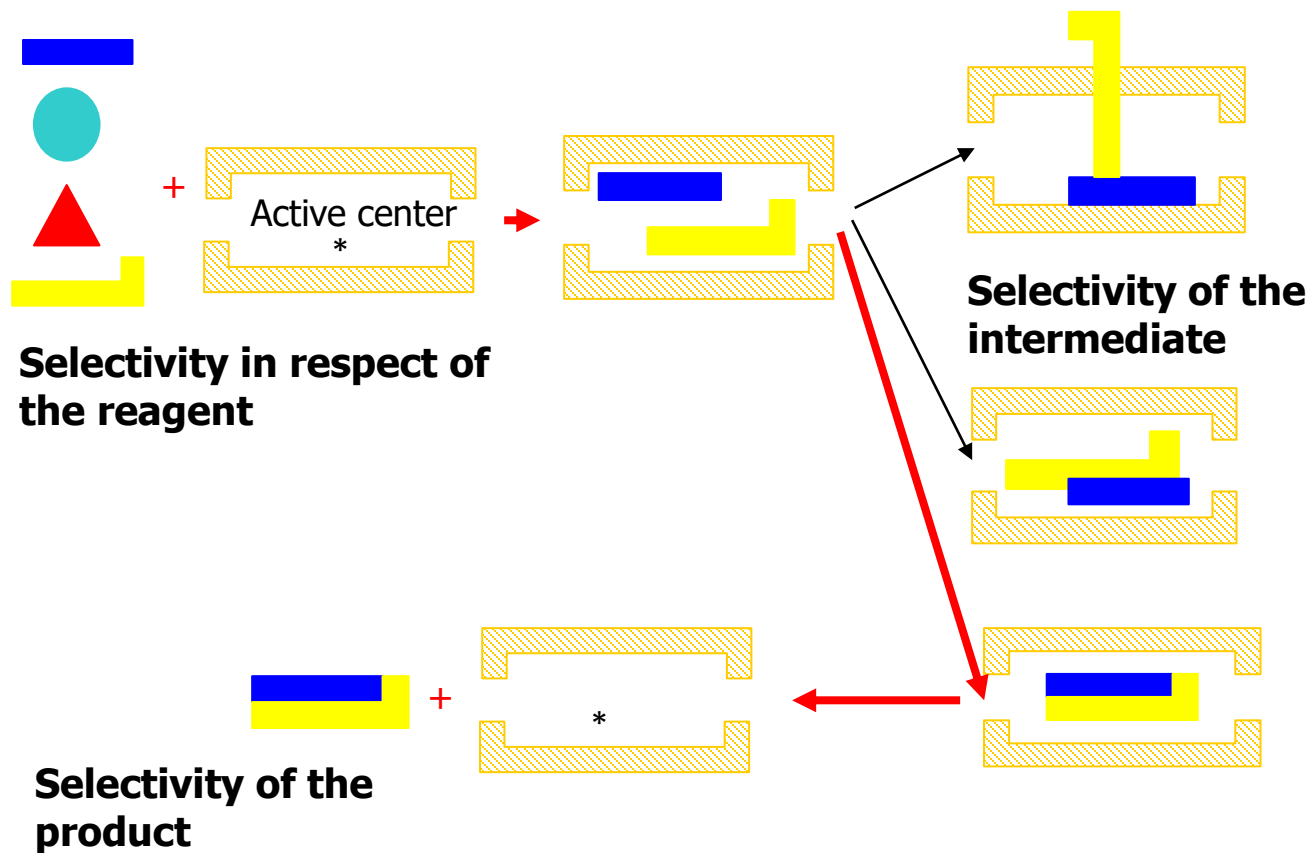
SCAMBIO CATIONICO

Essendo debolmente legati all'impalcatura tetraedrica, i cationi godono di una certa libertà di movimento e possono uscire, attraverso i canali, dalle cavità e quindi dal cristallo, per essere sostituiti da altri cationi comportanti lo stesso numero di cariche elettriche positive.

Tale proprietà, definita "**capacità di scambio cationico**" (**CSC**), ha intensità (espressa in meq/g) crescente con l'aumentare del contenuto in Al nei tetraedri e varia da circa 2 meq/g nelle zeoliti povere in Al (clinoptilolite, ferrierite) a 3-4 meq/g nelle zeoliti ricche in Al (chabasite, phillipsite).



SELETTIVITA'



DISIDRATAZIONE REVERSIBILE

- **L'acqua**, dal 10 al 20% in peso a seconda della specie zeolitica, può essere facilmente, ed in modo più o meno continuo, rimossa per riscaldamento al di sotto di 300-350°C, spesso con modeste modificazioni dell'impalcatura tetraedrica.
- Le zeoliti così disidratate presentano un'ampia superficie interna (fino a qualche centinaio di m² per grammo di sostanza) disponibile ad ospitare ancora molecole d'acqua od altre molecole dotate di polarità naturale od indotta.

- Il processo di **disidratazione-reidratazione** è reversibile pressoché all'infinito e l'assorbimento di molecole polari avviene secondo una rigida "selezione" basata "in primis" sulle dimensioni delle molecole e, secondariamente, sul loro grado di polarità.

Comportamento termico

Il rilascio di molecole di H₂O per riscaldamento è accompagnato da molteplici altri cambiamenti strutturali.

Risposta strutturale a variazioni di T°

- variazioni dimensioni e geometria cella unitaria
- migrazione cationi extra-framework
- possibili rotture dei legami T – O – T del framework

La stabilità delle zeoliti al riscaldamento e disidratazione dipende da molteplici fattori:

Stabilità termica

- quantità e tipo cationi extra-framework (potenziale ionico Z/r)
- rapporto Si/Al: **La stabilità termica aumenta all'aumentare del contenuto di silicio. L'energia necessaria per la rottura di un legame Al-O è minore di quella necessaria per la rottura di un legame forte Si-O.**
- connettività della struttura (flessibilità)

Comportamento termico

Distinzione delle zeoliti in base al loro comportamento termico

[Alberti & Vezzalini (1984)]

Gruppo 1. Disidratazione reversibile accompagnata, in qualche caso, da riarrangiamento di cationi extra-framework con modificazione del framework e della cella unitaria limitate o assenti.

Gruppo 2. disidratazione reversibile completa o pressochè completa accompagnata da ampie distorsioni del framework e diminuzioni significanti del volume di cella.

Gruppo 3. disidratazione reversibile a bassa temperatura solitamente con ampie modificazioni del framework, seguita da cambiamenti irreversibili per rottura di legami T – O – T prima della disidratazione completa.

Un singolo tipo strutturale zeolitico può ricadere in più categorie, in dipendenza del rapporto Si/Al, dell'ordinamento Si-Al, dal contenuto e tipo di cationi extraframework.

Comportamento termico

Classificazione zeoliti naturali in base alla loro stabilità termica

<i>Categoria-1</i>	<i>Categoria-2</i>	<i>Categoria-3</i>
Chabazite	Ca/Na-clinoptilolite	Heulandite
Mordenite	Natrolite	Barrerite
	Mesolite	Stilbite
Erionite	Scolecite	Stellerite
K-clinoptilolite	Gismondine	Phillipsite
	Laumontite	Harmotome
	Yugawaralite	Thomsonite
		Edingtonite
		Gonnardite

Il Sole **24 ORE**

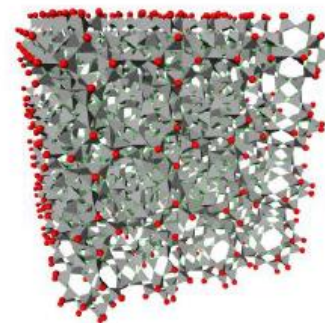
7 marzo 2012

Stampa Fabbio - Chiusi

Il prodigio della zeolite, la pietra che produce calore gratis

La zeolite è uno strano materiale. Basta spruzzarci sopra un po' d'acqua e immediatamente comincia a emanare calore. Arriva fino a 80 gradi, per poi asciugarsi e tornare rapidamente allo stato di partenza, pronta a surriscaldarsi di nuovo. Non per niente il suo nome significa "pietra che bolle". Si comporta così per il modo in cui è fatta, perché ha al proprio interno minuscole cavità che intrappolano le particelle d'acqua e, frenandole, fanno sì che l'energia che le molecole possiedono si trasformi in calore.

A scoprire questa singolare pietra, perché di una pietra di tratta, fu uno svedese, il mineralogista Axel Fredrik Cronstedt che alla metà del 1700 tra le altre cose scoprì il nichel, diede il nome al tungsteno e insomma era una celebrità all'epoca e nel suo campo. Anche se in realtà la cosa che lo scienziato notò fu il processo inverso: bastava scaldare la zeolite per farla emettere grandi quantità di vapore. Da allora, in molti si sono appassionati a studiare e capire questo tipo di minerali.



Arriva in Italia la zeolite per il riscaldamento domestico

MERCOLEDÌ 07 MARZO 2012 18:43

zeoTHERM di Vaillant, la pompa di calore a gas per il residenziale che sfrutta le proprietà della "pietra che bolle"



Arriva sul mercato italiano, non come semplice prototipo ma come prodotto acquistabile, la prima pompa di calore a gas zeolite/acqua. Il nome non lascia dubbi sulla tecnologia di funzionamento: si chiama zeoTHERM ed è stata presentata oggi in anteprima alla stampa dal produttore tedesco Vaillant. Si tratta di un sistema ibrido che integra un set di collettori solari, un bollitore bivalente, una pompa di calore a gas ad

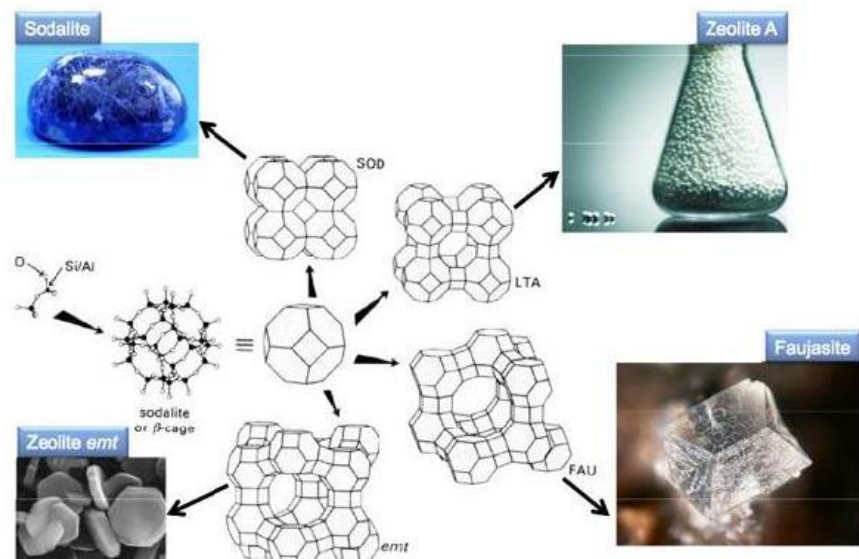
adsorbimento che scambia con un pacco ermetico contenente 50kg di zeolite. Un innovativo sistema ibrido che, dopo essere stato un anno in fase di test nelle abitazioni in Germania, è ora pronto per il lancio sul mercato italiano.

ZEOLITE: IL MINERALE CHE RIVOLUZIONERA' IL RISCALDAMENTO DOMESTICO?

Crisia Giovedì, 08 Marzo 2012 15:54 Scritto da Francesca Mancuso

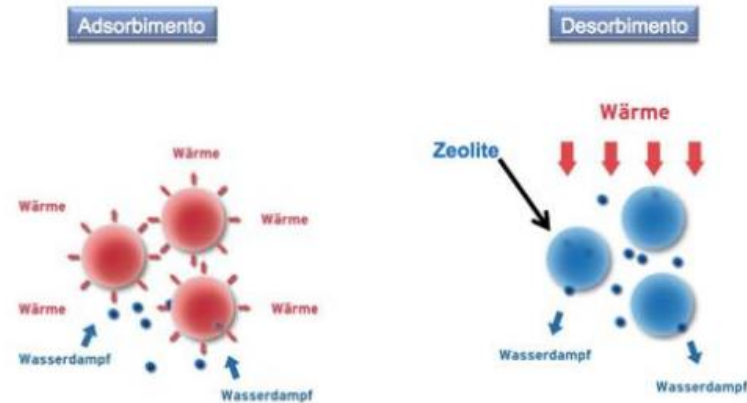


Zeolite. Grazie a questo speciale minerale dalla struttura cristallina microporosa, saremo in grado di **riscaldare le nostre abitazioni** in modo del tutto **ecologico**. Ed è pronta per il mercato italiano la prima pompa di calore alimentata proprio da zeolite ed acqua. Si chiama zeoTHERM ed è stata presentata oggi dal produttore tedesco Vaillant.



ZEOLITE E ACQUA. Il nuovo prodotto sfrutta le proprietà delle zeoliti, dal greco "pietre che bollono". Si tratta di alluminosilicati cristallini, detti "setacci molecolari", in grado di assorbire acqua o altre sostanze a basso peso molecolare e rilasciarle nuovamente una volta riscaldate, senza mai perdere la loro caratteristica struttura cristallina nel corso di questi processi. Essendo la zeolite estremamente igroscopica (capace di assorbire il vapore acqueo dell'atmosfera), essa **attrae le molecole d'acqua**, immagazzinandole nei pori sulla sua superficie: in questo modo, le molecole di acqua, non potendo più eseguire un proprio moto, si trovano "rallentate" e la loro energia cinetica viene convertita in calore.

A CONTATTO CON DEL VAPORE ACQUEO.....



Wärme = calore

Wasserdampf = vapore acqueo

DUE TIPOLOGIE DI CALORE UTILE. Completamente ecologica, l'energia che mette in moto il processo di adsorbimento arriva dai tre collettori solari termici integrati nel sistema insieme alla pompa di calore zeoTHERM, necessari per attivare il ciclo di carico-scarico della zeolite. **Una volta assorbita l'acqua, la zeolite genera calore fino a 80°C in un processo termodinamico**, garantendo calore utile per il processo di riscaldamento. Portata alla temperatura di 120°C, l'acqua può essere espulsa nuovamente dalla zeolite sotto forma di vapore acqueo e il calore di condensazione risultante, detto di desorbimento, può essere utilizzato. In questo processo, la zeolite funge da materiale sorbente e l'acqua da refrigerante.

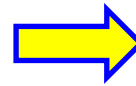
<https://www.youtube.com/watch?v=cfhPXs9PrHc>

Rimozione di inquinanti

- The pollution of ground water caused by organic contaminants as hydrocarbons and halogenated compounds represents an open problem due to its environmental impact.



- The technology up to now available

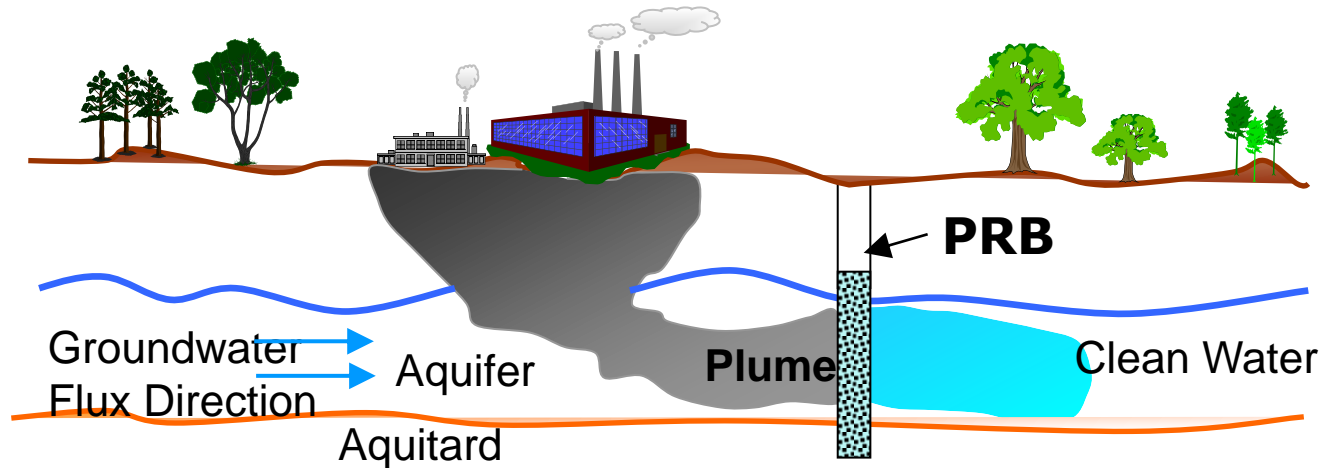
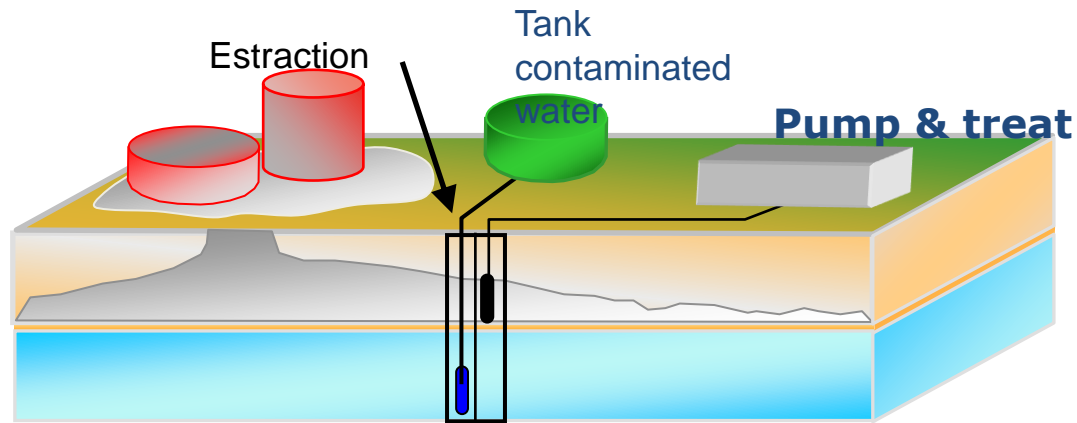


active carbons, polymeric resins and granular iron porous barriers.

- Only recently zeolites are employed in the treatment of contaminated water for the removal of hydrocarbons in low concentrations.

Tecnologie trattamento acque

A



Vantaggi delle PRBs

Il trattamento avviene nel sottosuolo

E' una tecnologia di trattamento che agisce passivamente

I costi di installazione e monitoraggio sono potenzialmente bassi

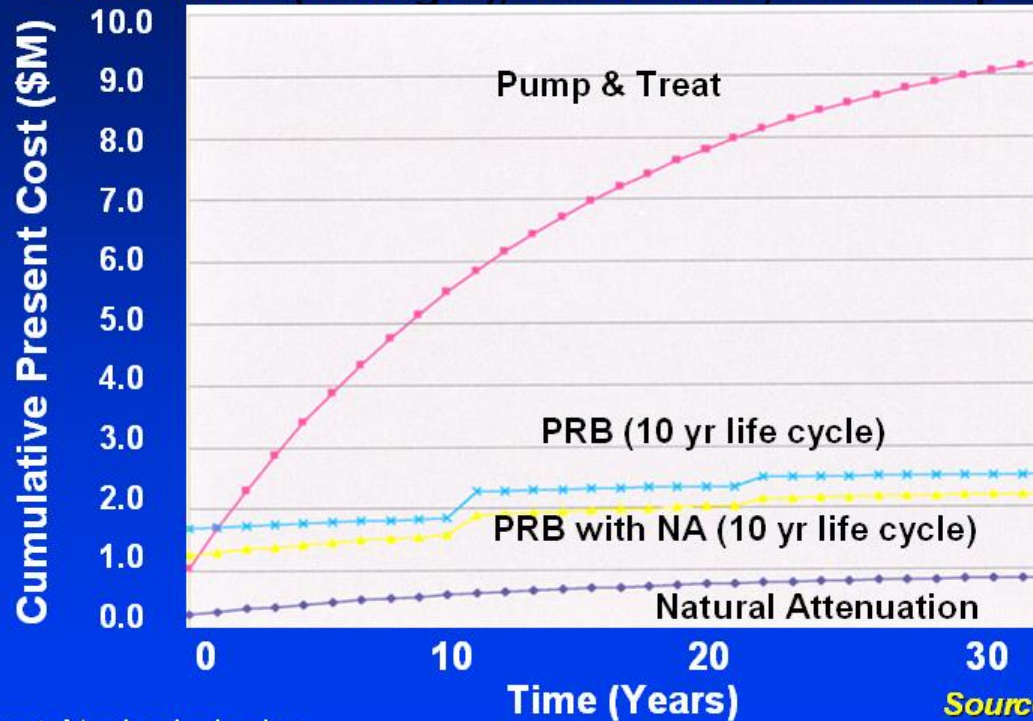
Consente lo svolgimento di attività sul sito trattato

Non sono richieste strutture sotterranee

Le azioni di monitoraggio possono essere ben focalizzate

Cost Comparison

TCE Plume (10 mg/L), 400 ft wide, 80 ft deep

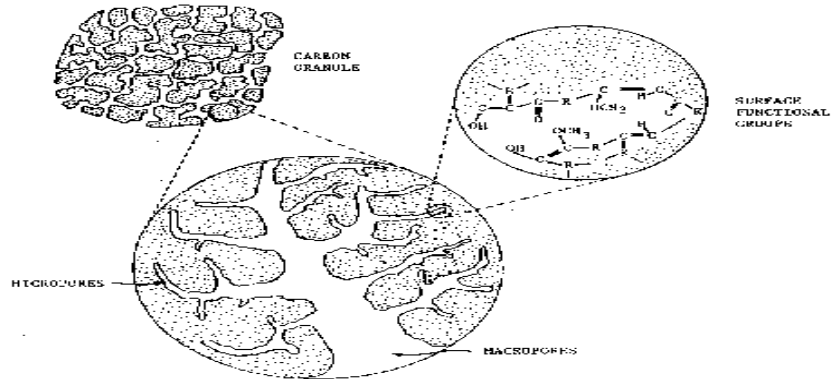
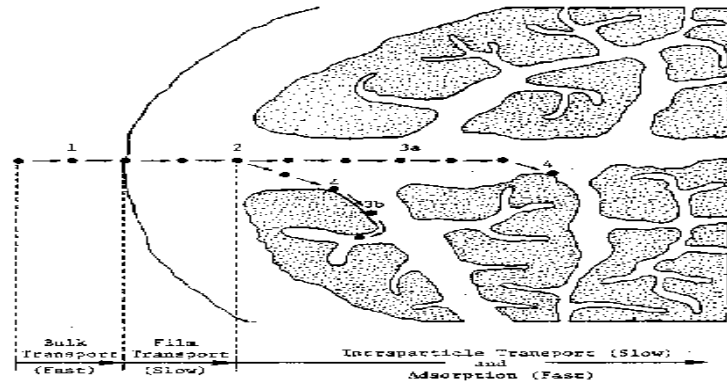
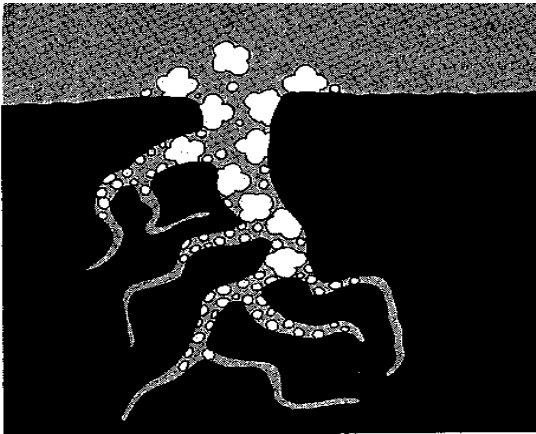


Source: DuPont 2000

Performance dei Materiali esaminati per P&T e PRB

Materialie	Metodologia di trattamento	Vantaggi	Svantaggi
GAC	Pump&Treat; PRB	Costo/range applicazioni	Interferenti Rigenerazione
Fe°	PRB (cinetica lenta)	Costo/alte concentrazioni (> 10ppm)	Range contaminanti
Zeoliti iniziale	Pump&Treat; PRB	Range applicazioni Cinetica Assenza interferenze Rigenerazione	Investimento

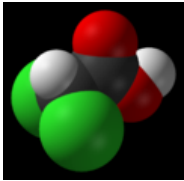
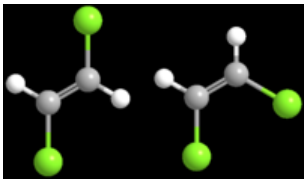
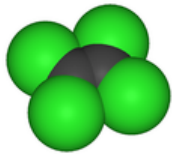
Caratteristiche del carbone granulare attivato (GAC)



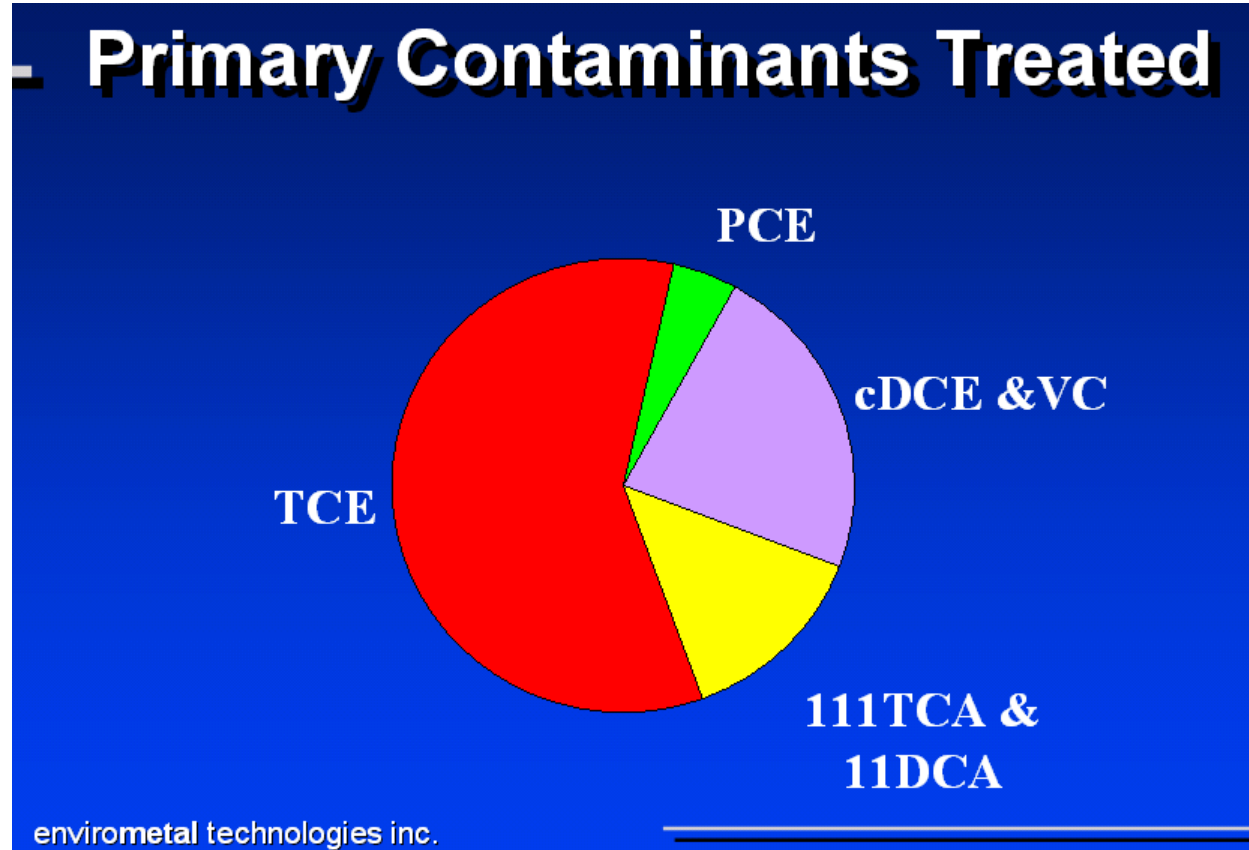
Metalli-Zero Valenti

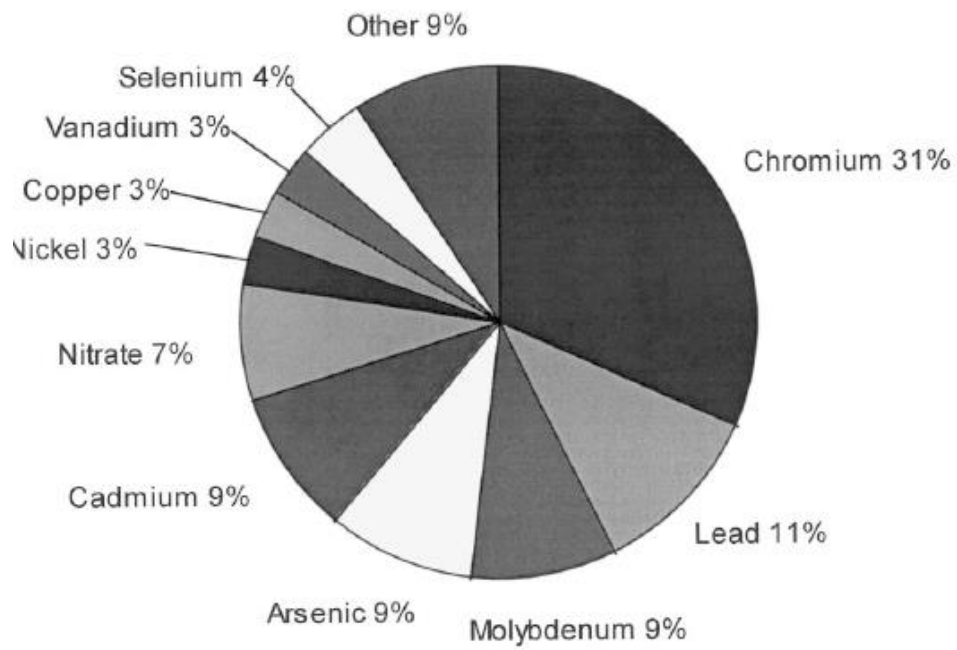
- Promuovono la degradazione di composti organo-clorurati
- Promuovono l'adsorbimento sui corrispondenti Ossidi di metalli (Ad Es. Arsenico-FeOOH)
- Il principale esponente è il Ferro metallico (sulla cui funzionalità è stata basata la tecnologia delle PRB)
- Impiegato come materiale reattivo in PRB per falde contaminate da:
 - Alcheni clorurati (PCE, TEC, Etc.)
 - Alcani clorurati
 - Alcuni derivati clorurati del metano
 - Metalli ad alto numero di Ossidazione (As, U)

Perchloroetilene (PCE)
Tricloroetilene (TCE)
Dicloroetilene (DCE)
Acido dicloro acetico (DCA)



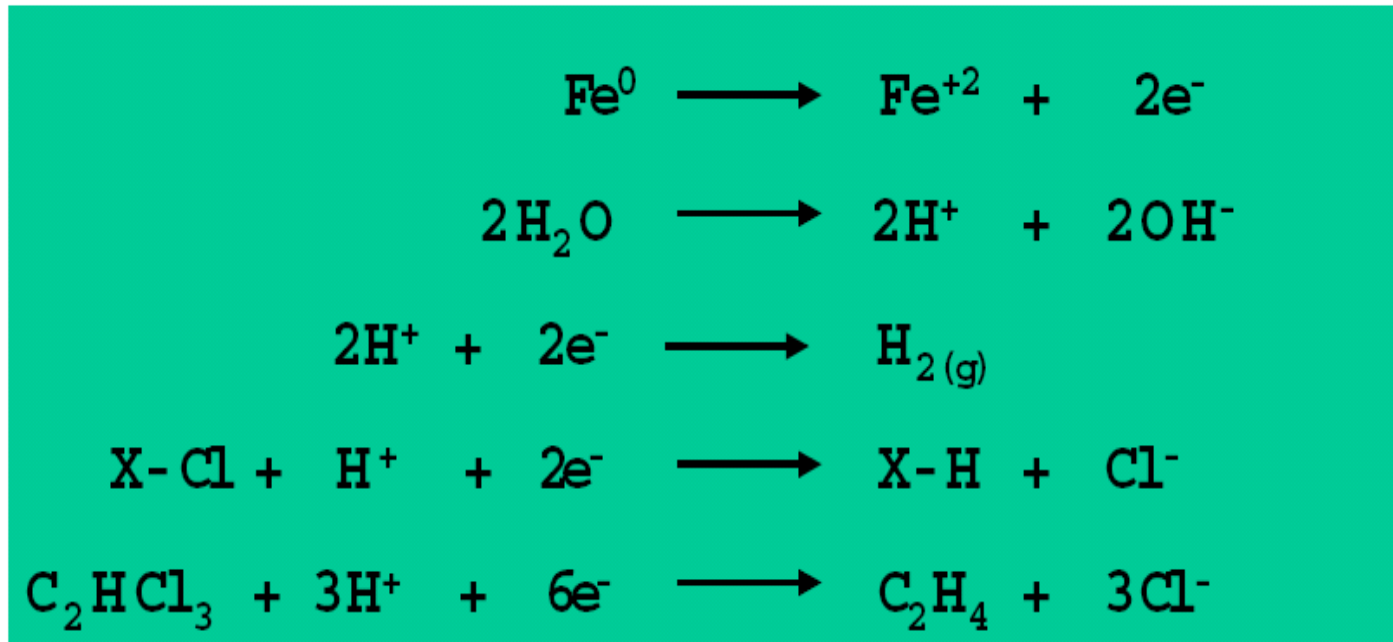
Fe° PRB



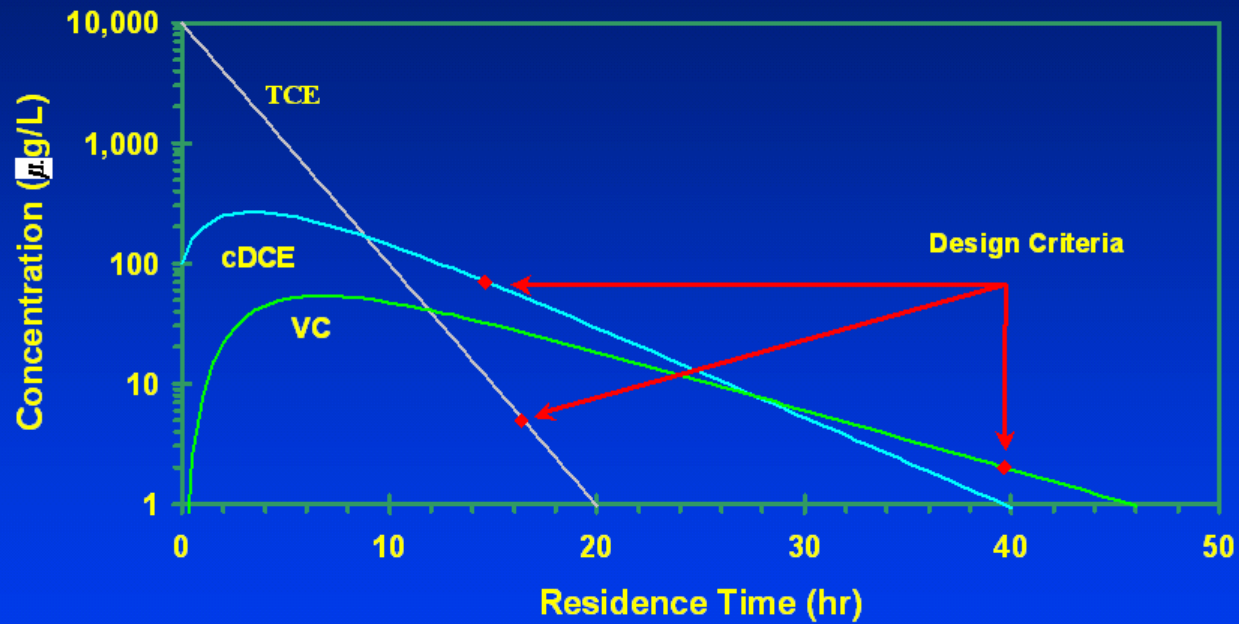


Meccanismo di Reazione della Degradazione VOC

- Corrosione del ferro è la forza trainante della reazione
- Fe⁰ libera gli elettroni per la reazione di riduzione (dechlorurazione) dei composti organici

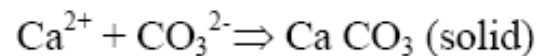
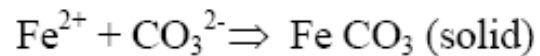
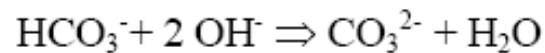
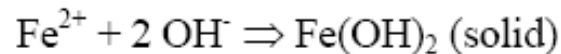
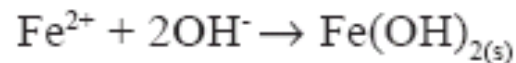
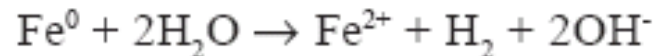
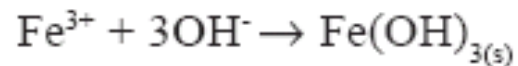
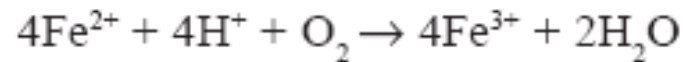
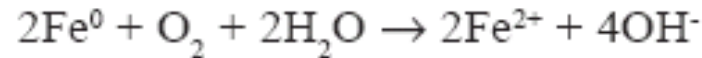


Residence Time Requirement



Reazioni alla superficie della Fe⁰-Barriera

Riduzione della permeabilità



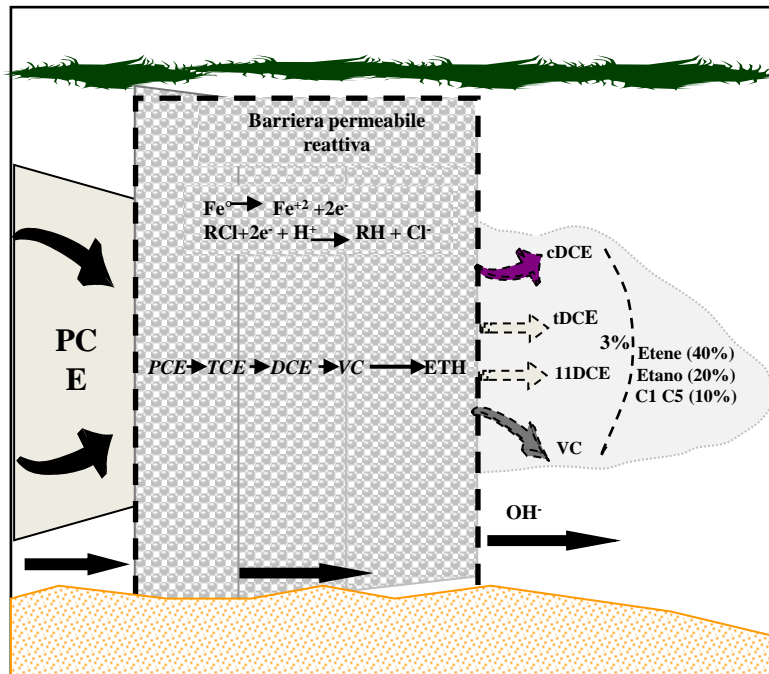


Change in Groundwater Species Concentrations within Moffett Field Barrier (mg/L)

	Na	K	Mg	Ca	HCO ₃	Cl	NO ₃	SO ₄
Influent	35.5	2.1	66.9	165	412	42.2	2.0	333
Effluent	29.1	1.4	1.0	10.4	62	39.1	0.0	18.0
Change	6.4	0.7	65.9	155	350	3.1	2.0	315
% Change	18%	34%	98%	94%	85%	7%	100%	95%

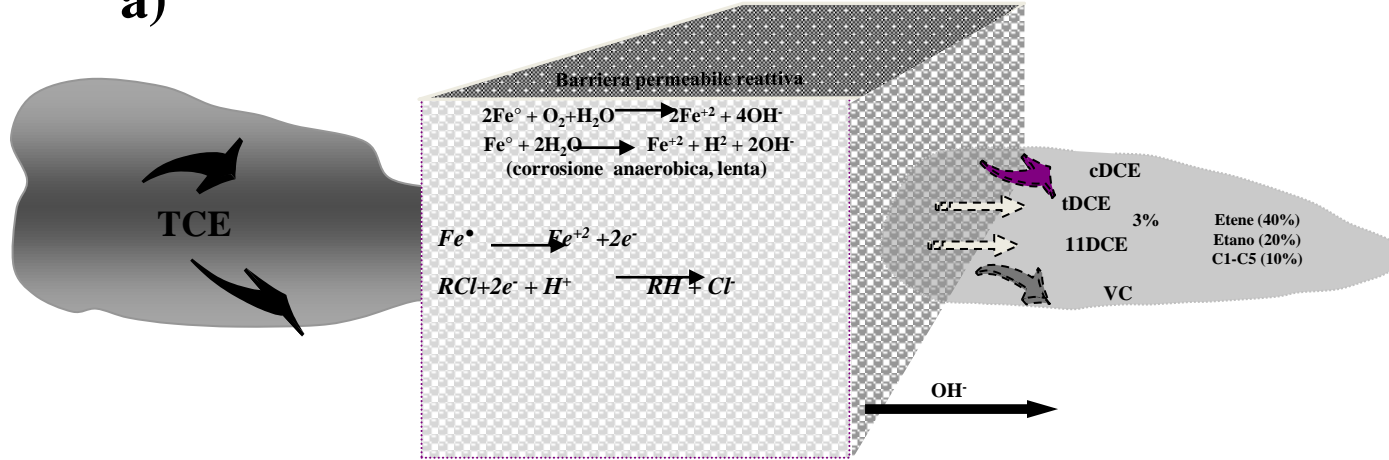
Fe° Barriera

in falde contaminate da tetracloroetilene (PCE)

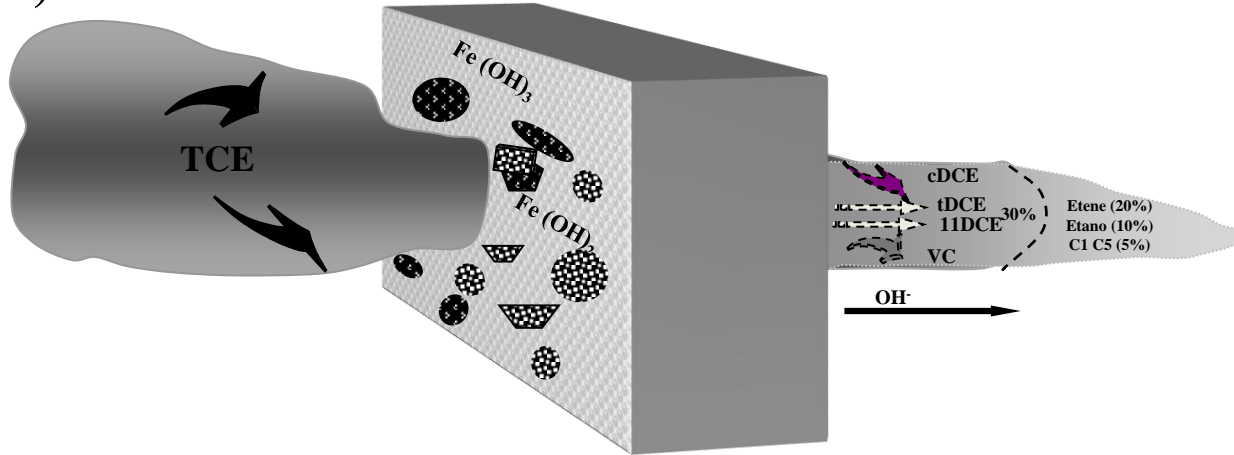


Fe°-Barriera : Problemi di Permeabilità e di efficacia

a)



b)



Conclusioni dopo 10 anni di PRB

- ★ ***Una barriera reattiva è un'alternativa economicamente e tecnicamente valida per il trattamento in situ di metalli e composti organici volatili***
- ★ ***Il meccanismo di reazione tra il Fe^0 e i composti organici volatili è ben noto***
- ★ ***Le barriere permeabili reattive sono state installate fino a profondità di 36 m***
- ★ ***Eventuali "fallimenti" del sistema sono dovuti a: incompleta cattura del flusso contaminato, variazioni del tempo di residenza, inadeguata caratterizzazione del sito***

Tecnologie di Trattamento Acqua di Falda
Adsorbimento: Caratteristiche di un adsorbente ideale

- 1. selettività, per ridurre gli effetti di adsorbati interferenti (principalmente sostanze ioniche, quali composti umici e ioni inorganici);**
- 2. Minimo Tempo di equilibrio per avere tutto il materiale disponibile**
- 3. Buona capacità di adsorbimento**
- 4. Facile regenerazione**

Zeoliti presentano quasi tutte le caratteristiche di un adsorbente ideale

Le zeoliti Sintetiche Idrofobiche

Per il superamento degli inconvenienti derivanti dall'impiego di GAC o di Fe°

Meccanismo della Selettività delle Zeolite
è basato su affinità fisico-chimiche tra l'adsorbato e adsorbente

- C'è una corrispondenza tra il carattere idrofobico dei contaminanti organici e il livello di polarità della zeolite.
- C'è una stretta relazione tra la forma o la dimensione molecolare dei contaminanti e la dimensione del canale della zeolite.

Zeoliti specifiche per la rimozione di classi/composti organici sono state selezionate

Proprietà delle Zeolite idrofobiche

- Nessuna interazione con sostanze polari interferenti
- Attrazione dei contaminanti idrofobici organici
- Alte performance in siti industriali localizzati sulla costa
- Adsorbimento avviene solo se il diametro dei pori è conforme alle dimensioni delle molecole dei contaminanti



- Solo molecole, le cui dimensioni e polarità sono consistenti con le caratteristiche delle zeoliti, possono entrare nei canali e interagire la struttura dell'adsorbente.

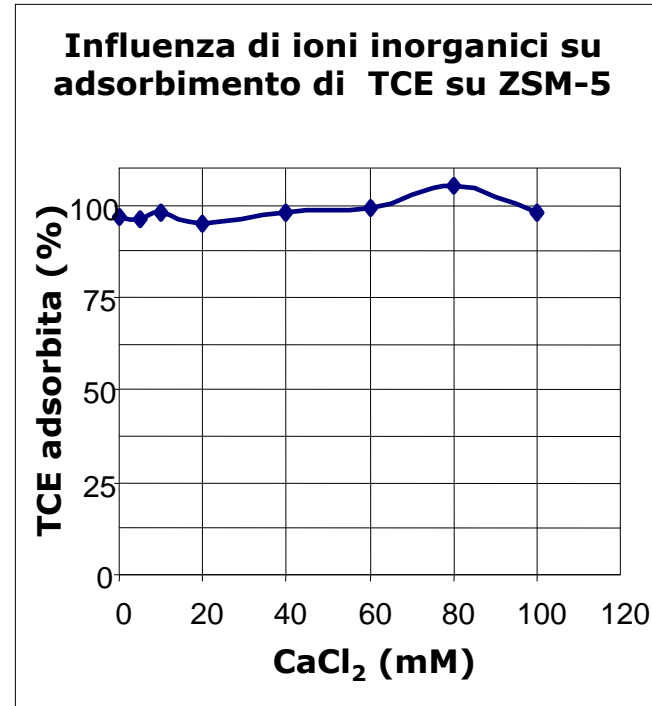
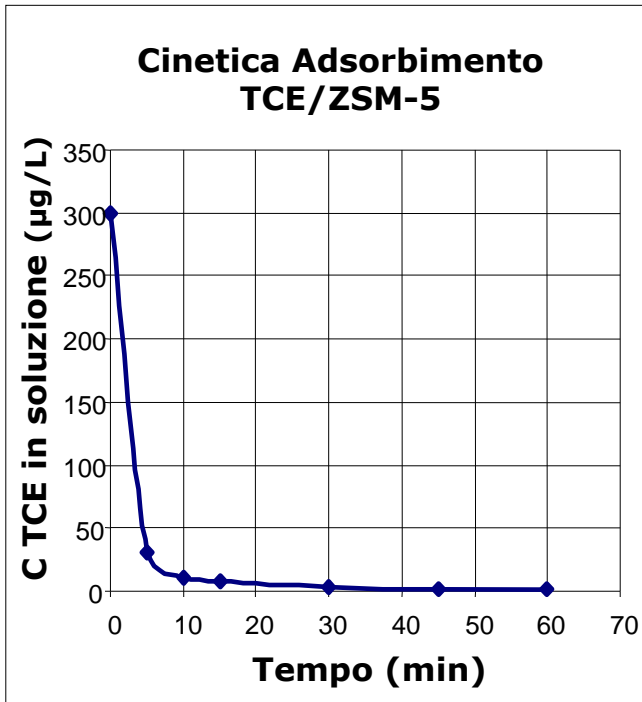


Molecole differenziate sulla base della dimensione e della polarità

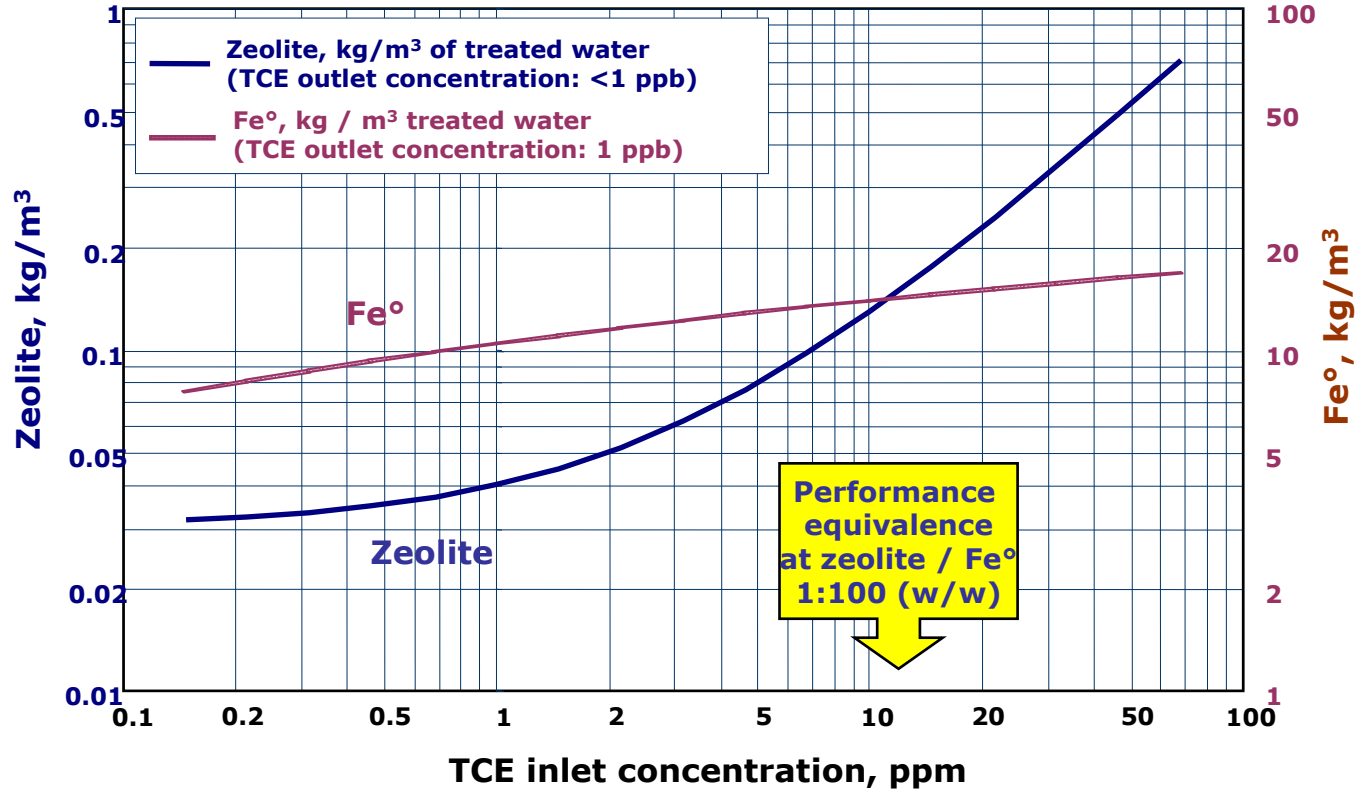
vantaggi delle zeoliti

Alta velocità di reazione

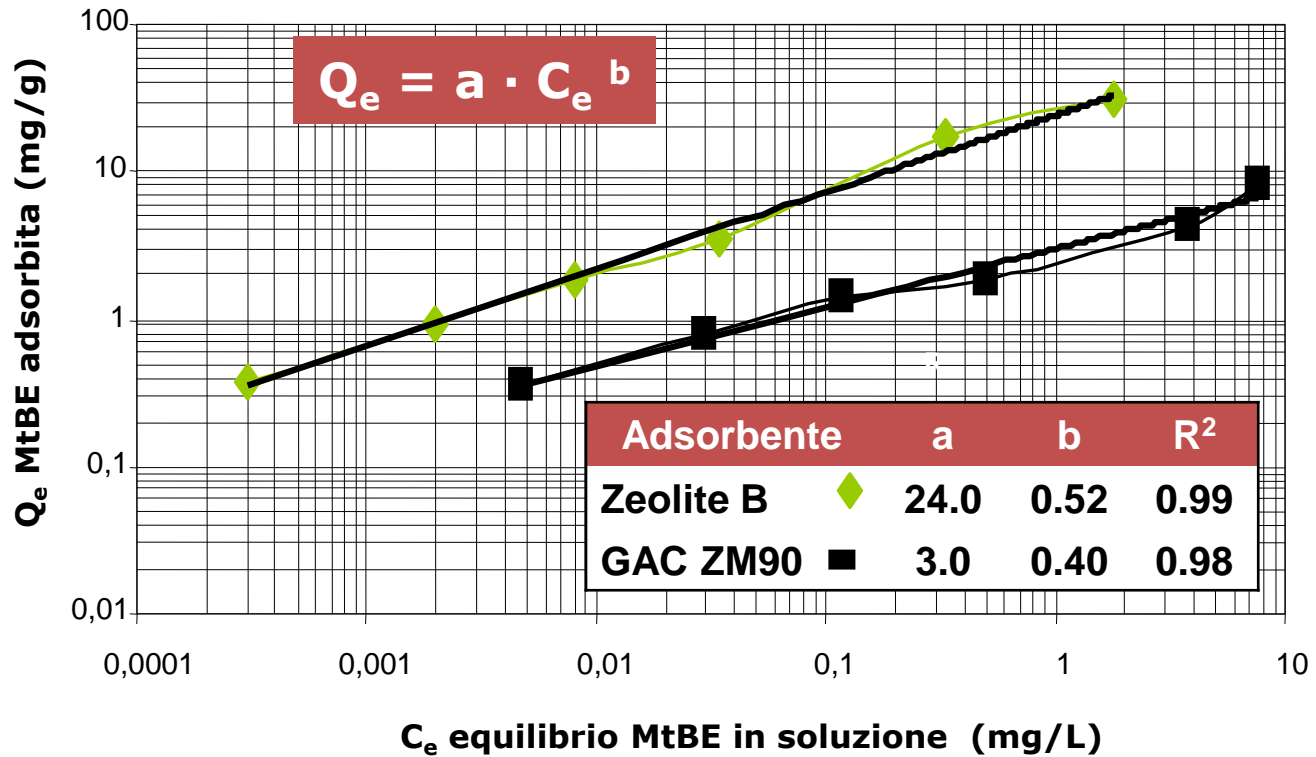
Nessuna interferenza da ioni



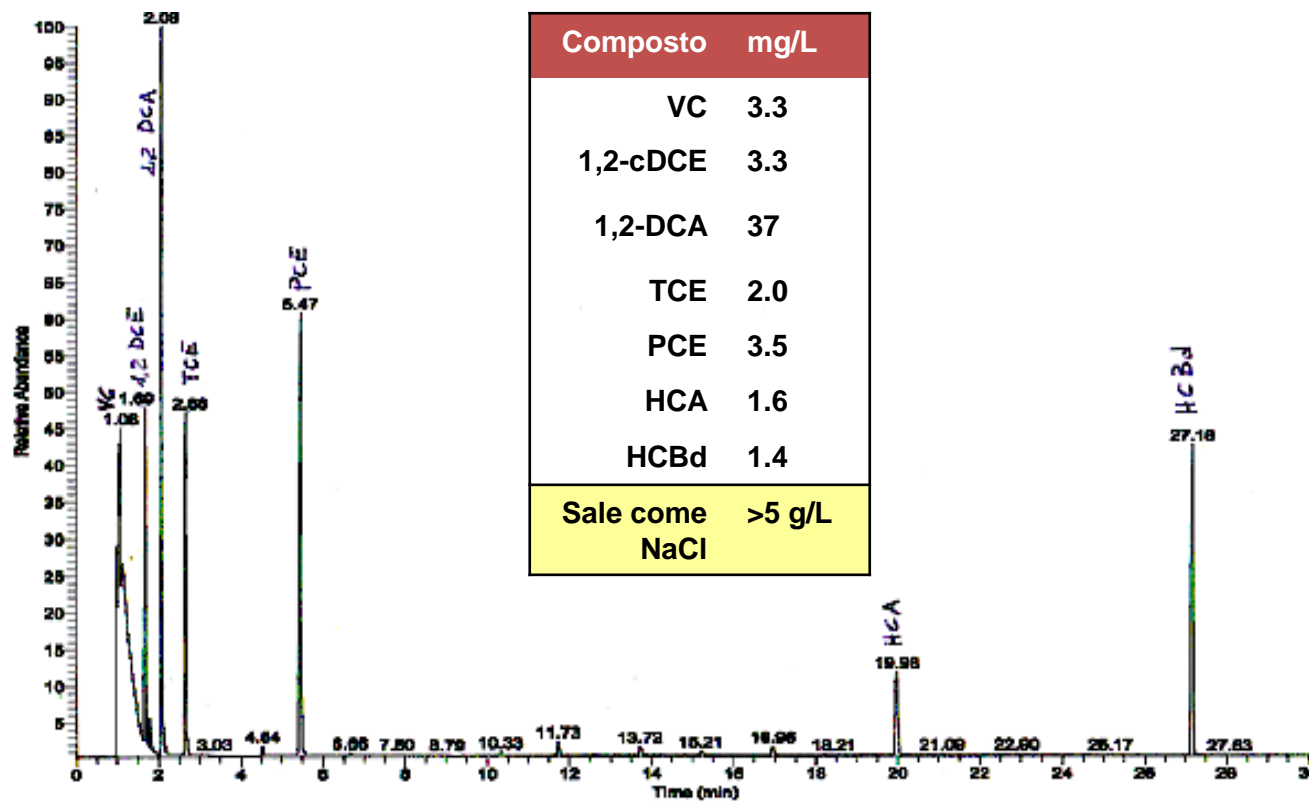
Model comparison between zeolites and Fe⁰ in PRB
calculated amount to treat GW for 10 years at v (Darcy) = 1 m/day



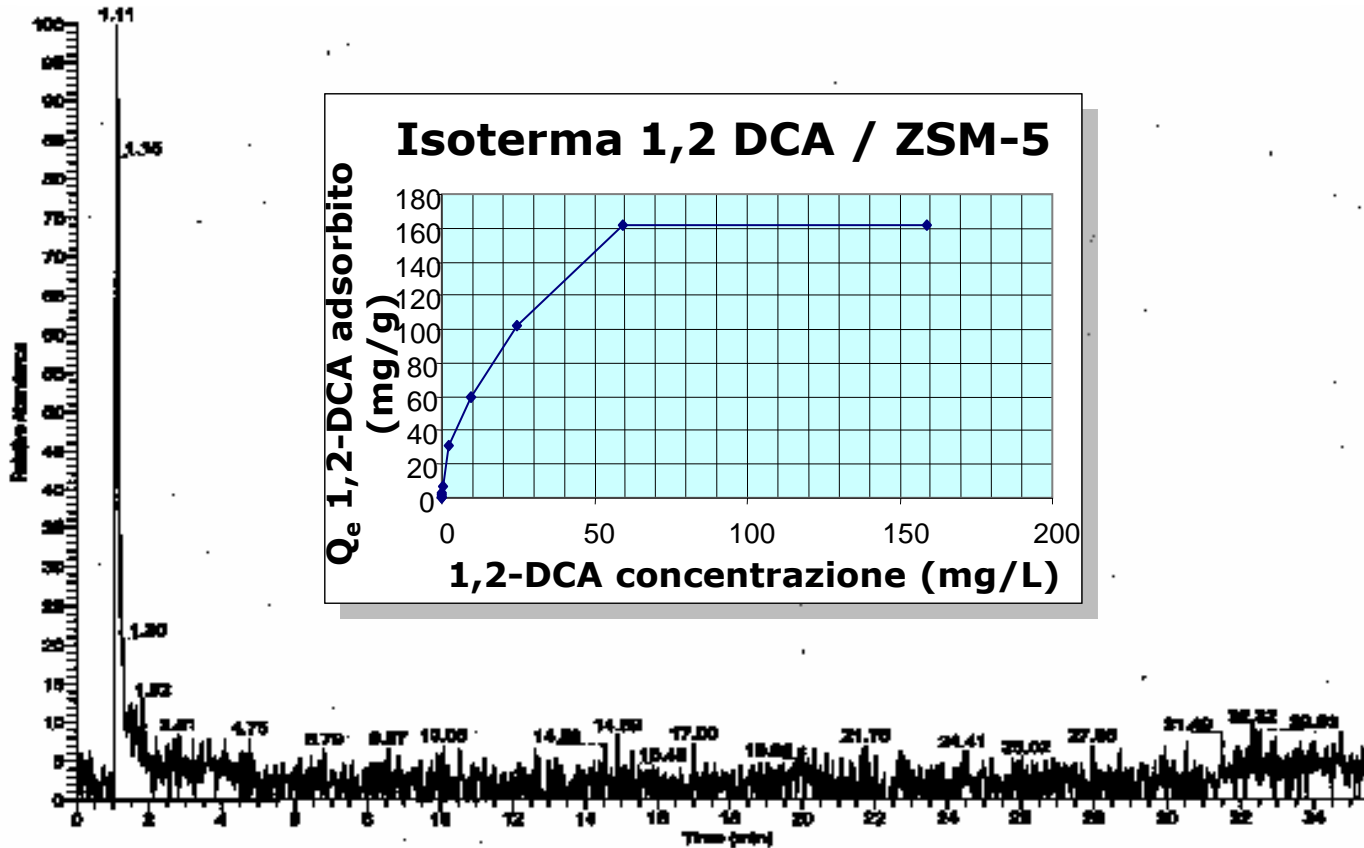
Isoterme Adsorbimento di MtBE costanti Freundlich



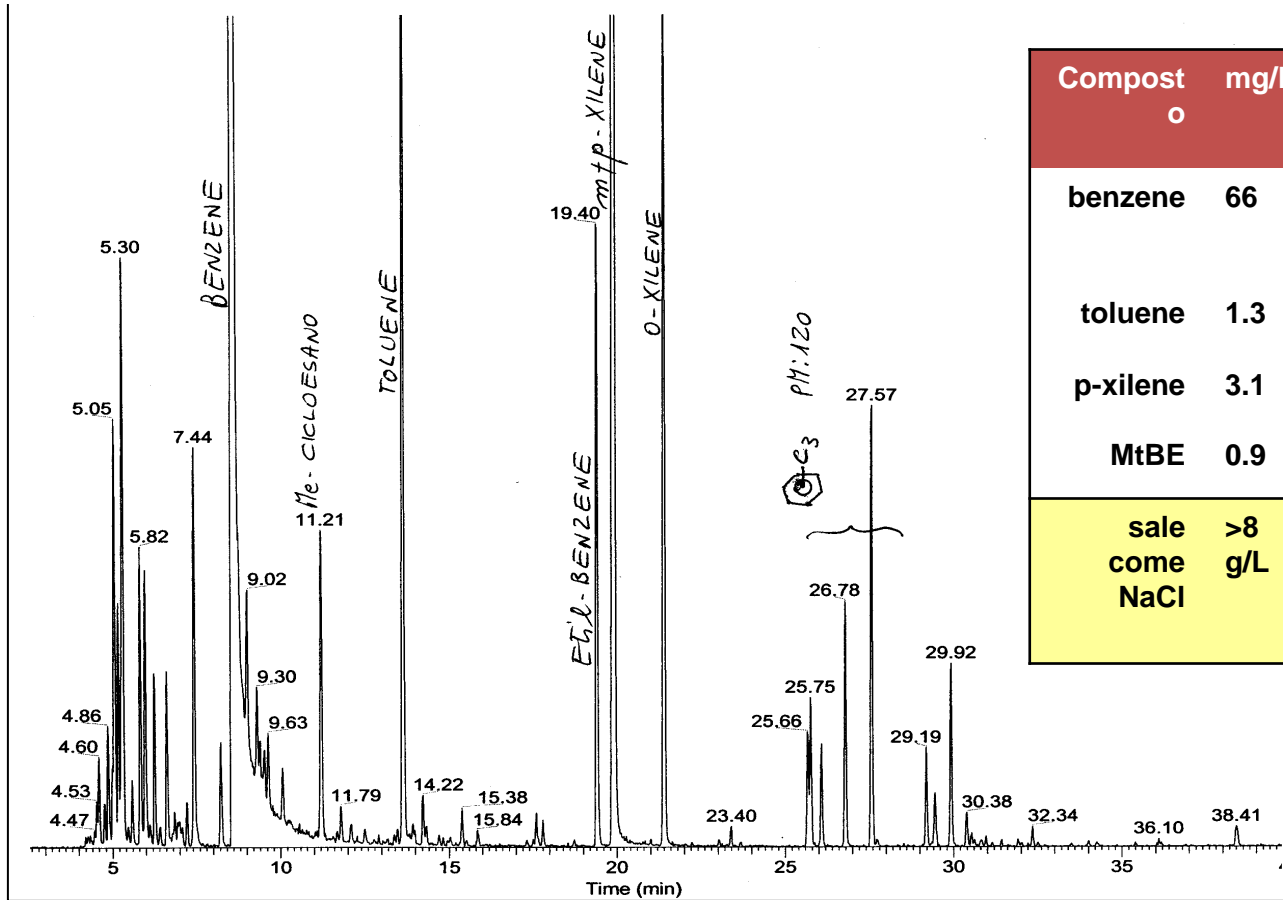
**Caso 1: alta concentrazione di 1,2-DCA
GC-MS all'ingresso dell'apparato di simulazione**



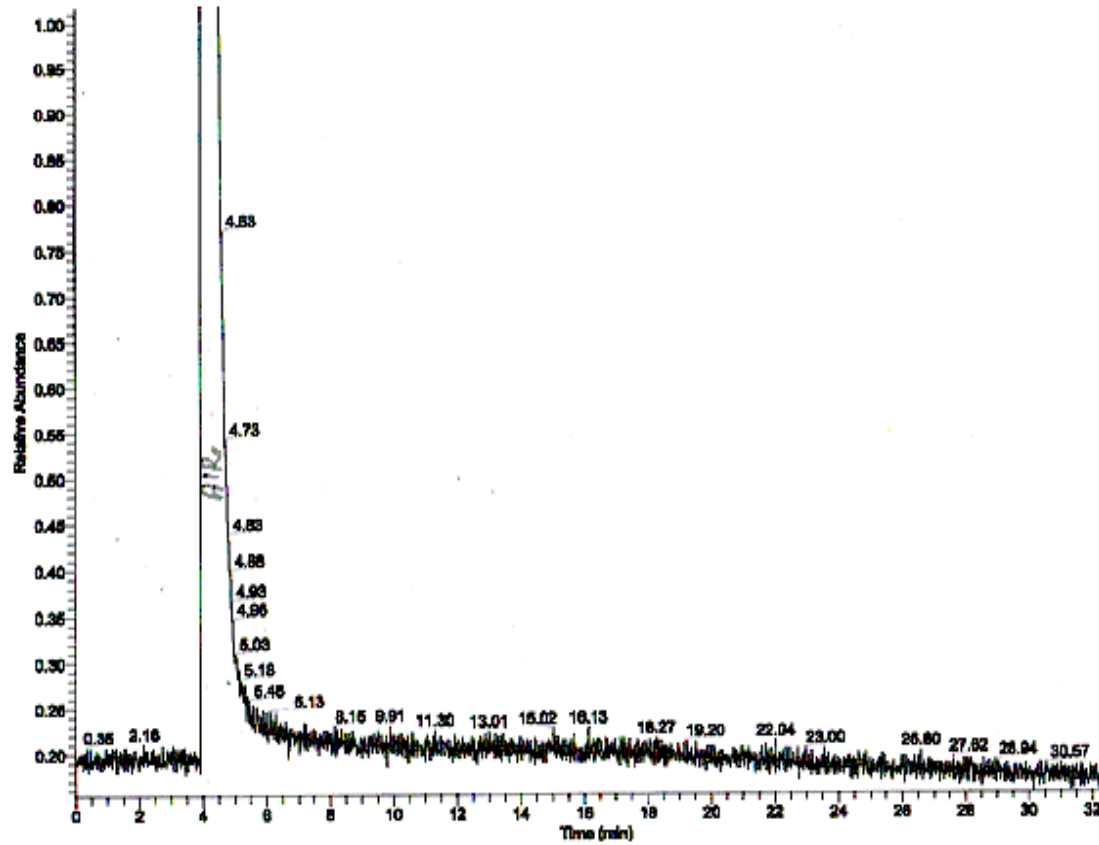
Caso 1: alta concentrazione di 1,2-DCA
GC-MS all'uscita dell'apparato di simulazione



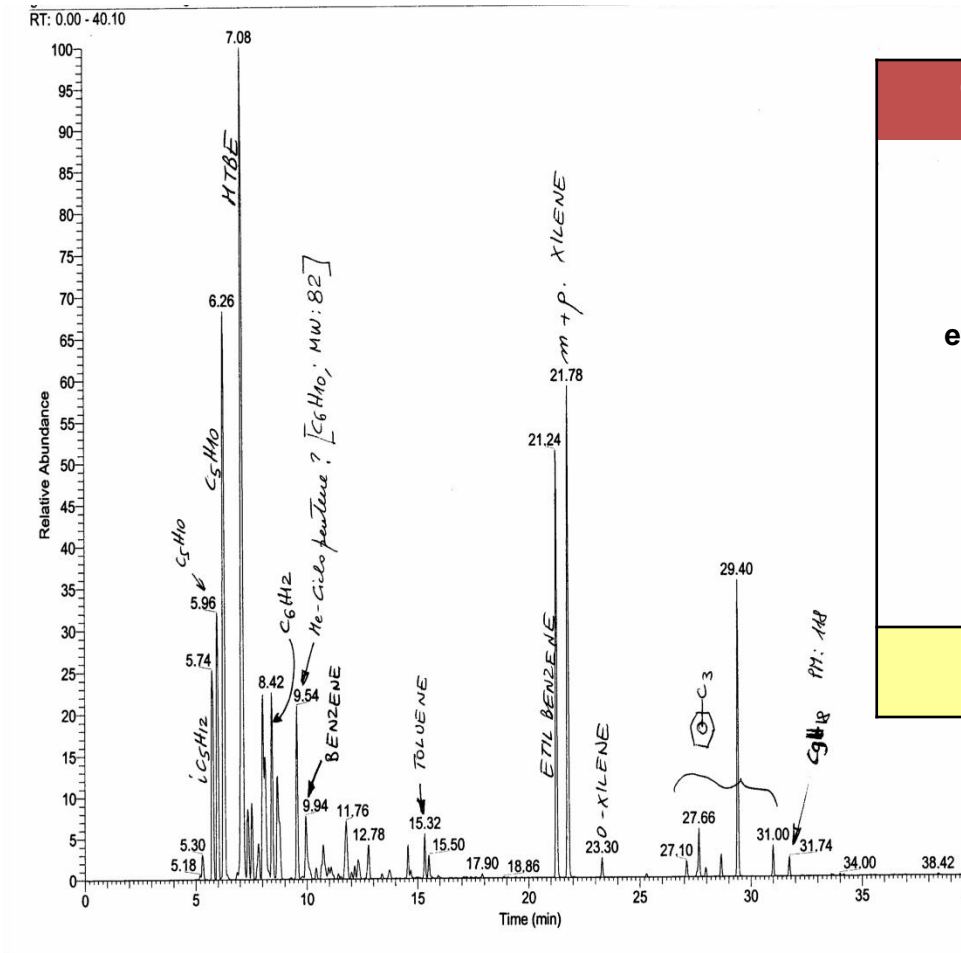
Caso 2: alta concentrazione di benzene
GC-MS ingresso dell'apparato di simulazione



Caso 2: alta concentrazione di benzene
GC-MS uscita dell' apparato di simulazione

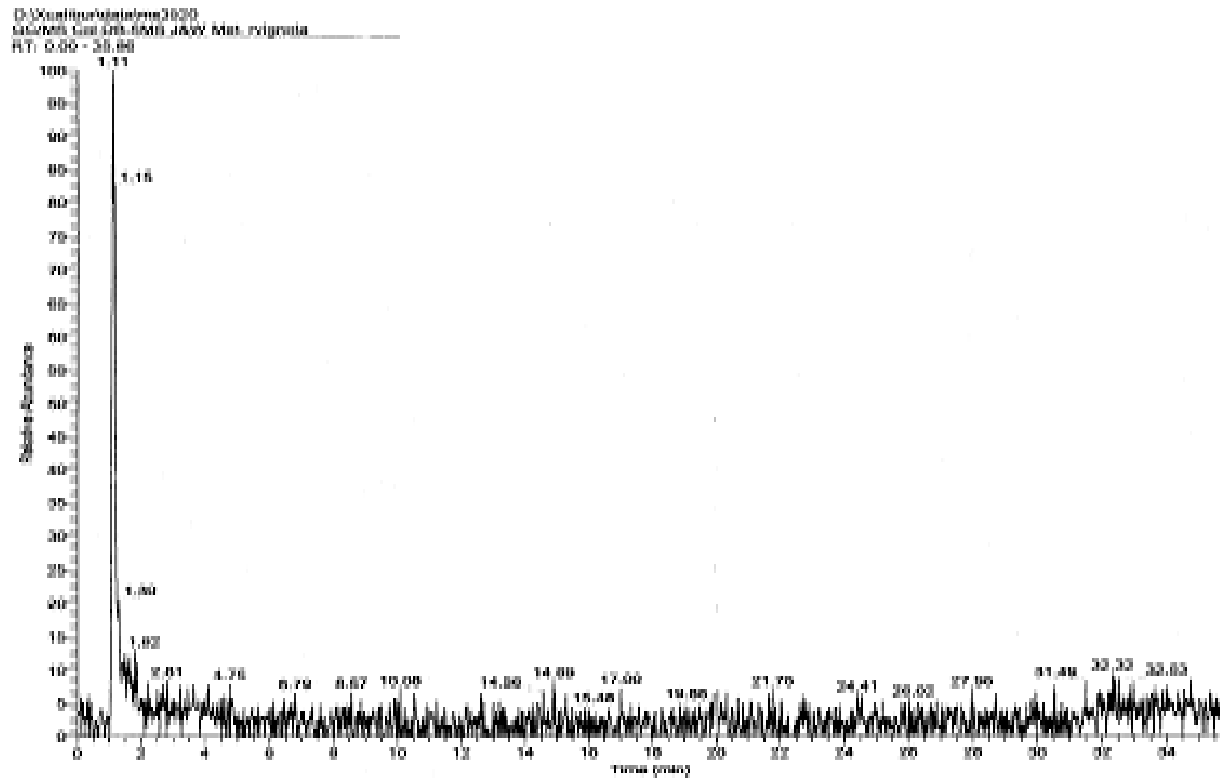


Caso 3: alta concentrazione di MtBE e BTEX GC-MS ingresso dell' apparato di simulazione

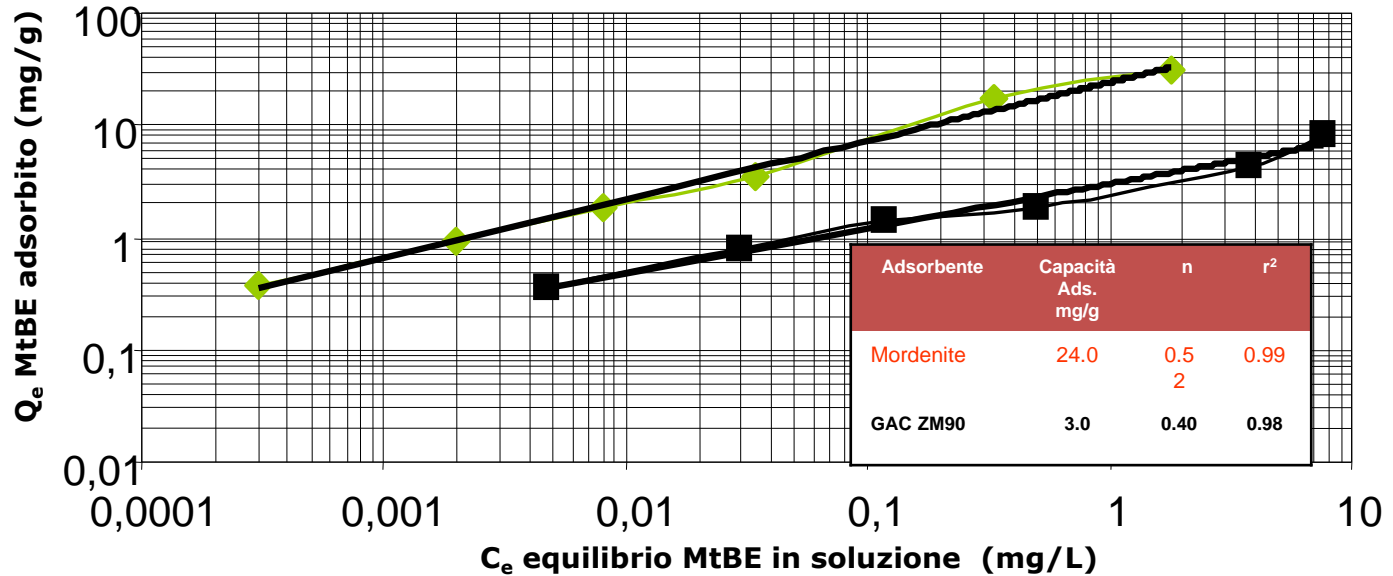


Composto	mg/L
benzene	2.8
toluene	0.5
etilbenzene	1.5
o-xilene	1.3
p-xilene	2.9
MtBE	17.9
sale come NaCl	>15 g/L

Case 3: high concentration of MtBE and BTEX
GC-MS outlet of simulation apparatus



Isoterme Adsorbimento MTBE / Mordenite, GAC

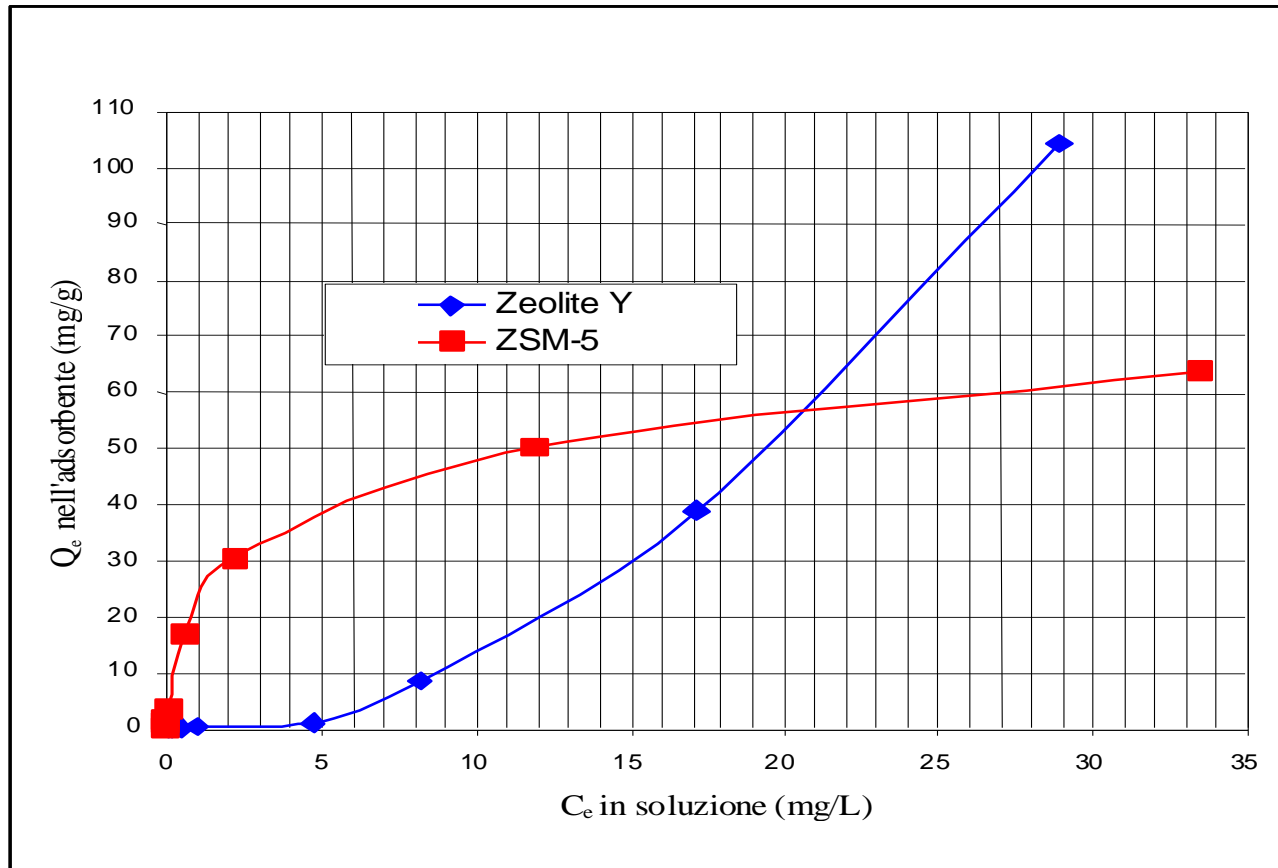


Confronto Letteratura (S.W. Davis J. Environ. Eng. /April. 2000.354-360)

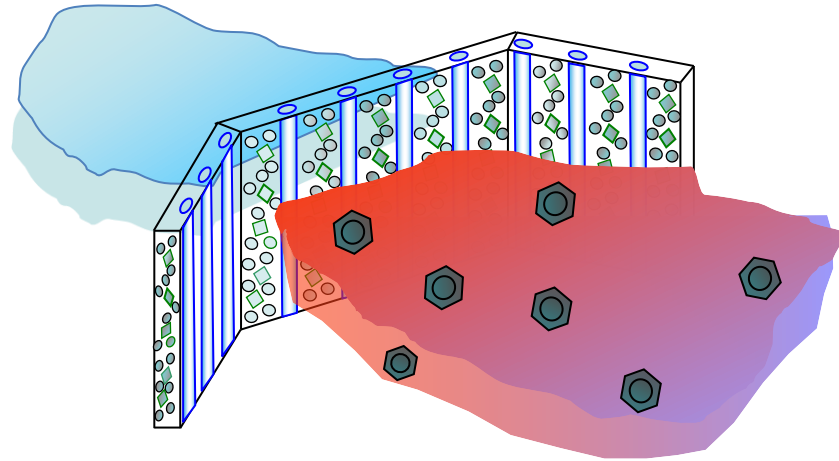
Adsorbente	Capacità Ads. mg/g	n	r ²
Filtrisorb 400	3,1	0,59	0,97
Ambersorb 563	16,2	0,35	0,98
Ambersorb 572	13,8	0,46	0,97
Hypercarb	6,5	0,96	0,94
Polysorb MP-1	0,8	1,15	0,84

Zeoliti per rimozione di alte concentrazioni di idrocarburi : Zeolite Y e ZSM-5 in successione

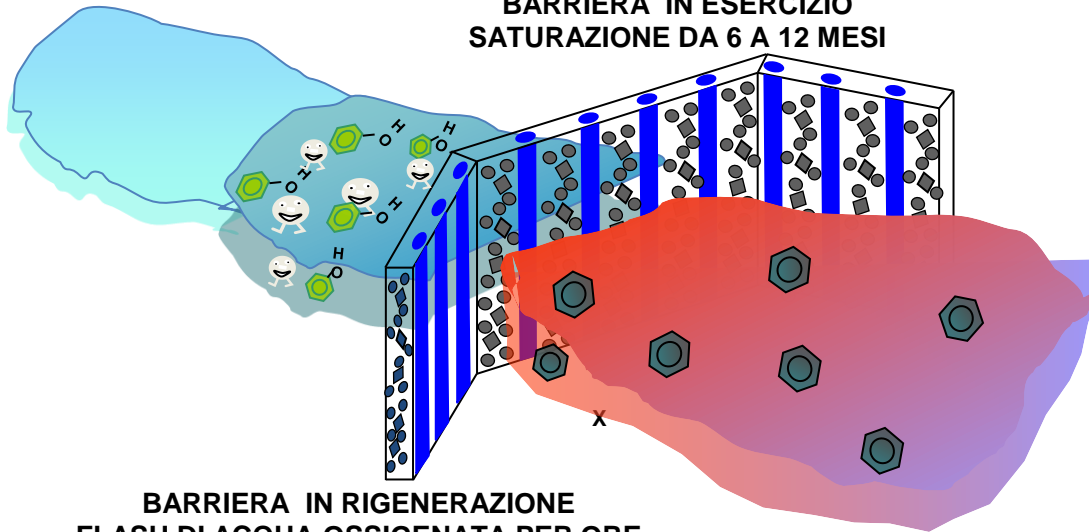
Isotherme di adsorbimento di benzene su ZSM-5 e Zeolite Y.



La possibilità della
rigenerazione in
situ delle zeoliti
nelle PRB



**BARRIERA IN ESERCIZIO
SATURAZIONE DA 6 A 12 MESI**



**BARRIERA IN RIGENERAZIONE
FLASH DI ACQUA OSSIGENATA PER ORE
RIGENERAZIONE DA 10 A 20 ORE**

Rigenerazione Termica delle zeoliti adsorbenti

- 1) L'adesione delle molecole adsorbite avviene attraverso legami deboli
- 2) I canali larghi facilitano una maggiore mobilità delle molecole adese

Desorbimento in condizioni particolarmente blande :

Poca energia per indebolire i legami deboli dell'interazione zeolite-contaminanti

e un gas vettore per espellere le molecole dei contaminanti dai canali.

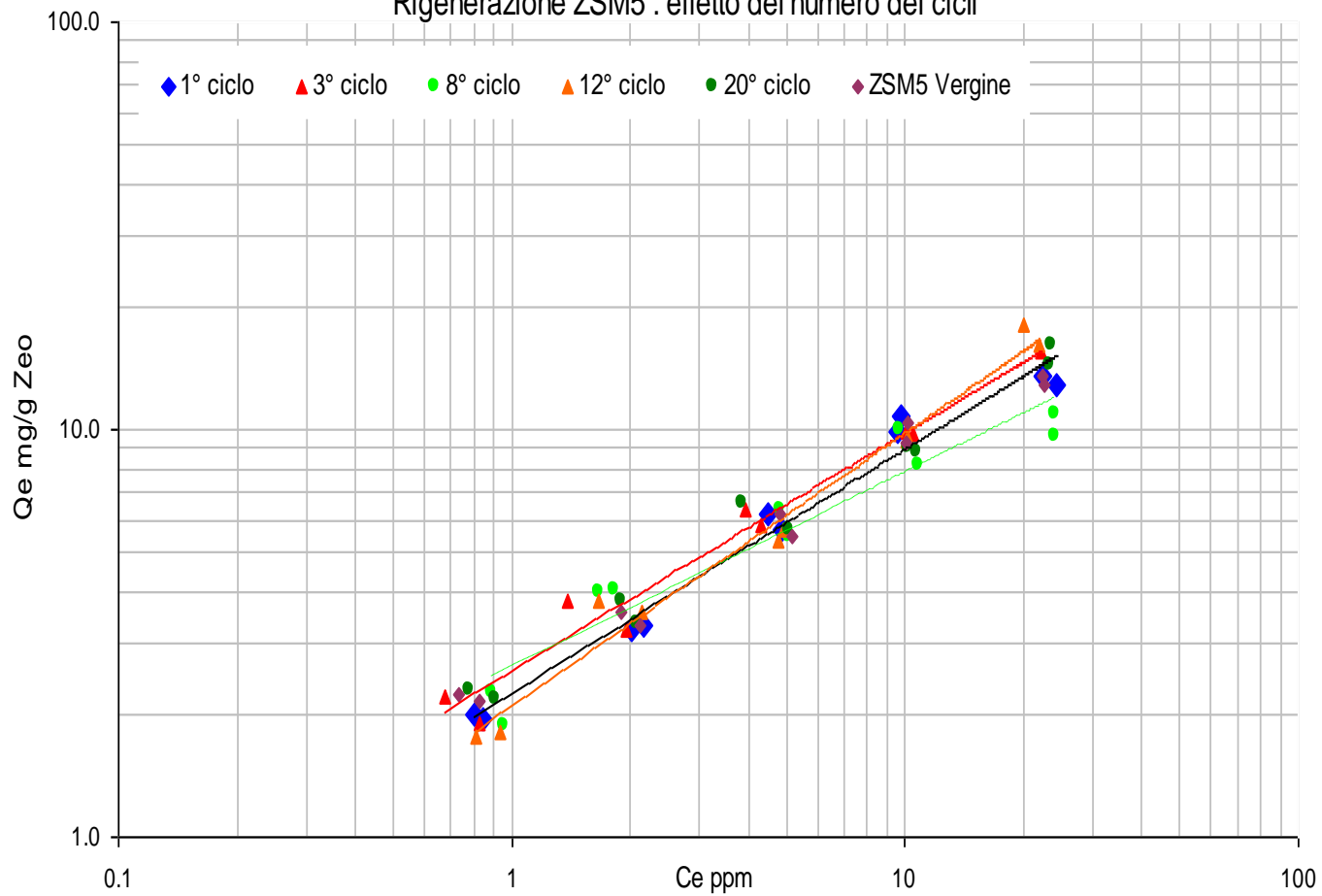
*Il tempo di trattamento è tra **0,5 e 1,5 ore**; la temperatura è fissata tra i **250-350 °C** e il flusso di aria è tra i 150 -250 m³/h.*

Tale trattamento blando consente una integrità strutturale alle zeoliti che pertanto possono essere rigenerate un numero straordinario di volte senza sostanzialmente modificare le loro proprietà adsorbenti.

*Nelle zeoliti impiegate come catalizzatori, forti sono i legami e le interazioni tra le zeolite e le molecole coinvolte nelle reazioni chimiche
alte energie e drastiche condizioni sono necessarie,
dovendo eliminare per carbonizzazione i composti residui delle reazioni chimiche.*

*Temperature molto alte tra i **600 e i 700 °C** per tempi di **4-5** ore in atmosfera che contiene ossigeno tra 0,1 e il 4%*

Rigenerazione ZSM5 : effetto del numero dei cicli



Conclusioni

Le zeoliti sono materiali innovativi in grado di assicurare eccellenti performance sia in sistemi Pump&Treat che nelle Barriere Permeabili Reattive.

La cinetica di adsorbimento, particolarmente rapida, e l'assoluta mancanza di interferenze da parte di ioni inorganici rende questo materiale unico nel trattamento di acque contaminate.

Il range di composti rimossi dalle zeoliti comprende quasi tutti quelli presenti nelle falde di megasiti Petrolchimici e/o Raffinerie.

Il suo impiego è specialmente indicato per siti localizzati in prossimità delle coste dove la concentrazione salina rende proibitivo l'impiego di altri materiali commerciali .

Le zeoliti sono particolarmente efficaci per contaminanti tradizionalmente difficili da rimuovere, come MtBe o 1,2 DCA.

Per MtBE è l'unico materiale in grado di assicurare il livello di 10 ppb.

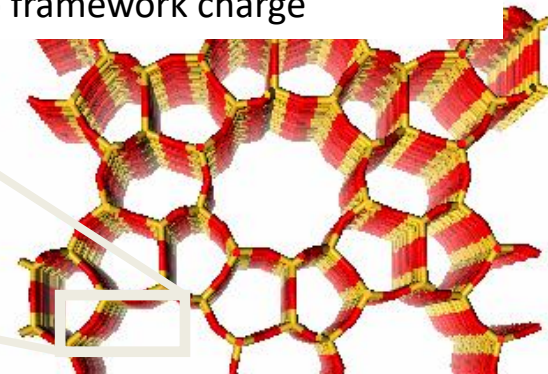
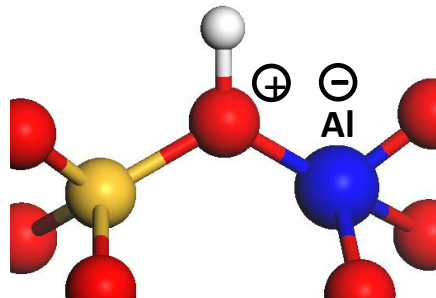
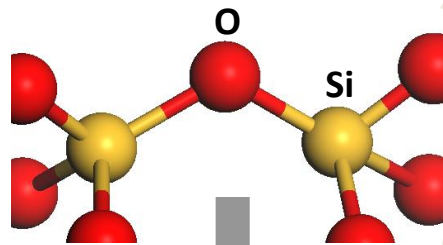
Zeoliti e catalisi

Charge balancing cations in zeolites

Apart from the different topologies, zeolites can differ in their composition. One of the most important parameter is the Al content, as at each Al(III) a counter ion must be present

Only Si and O in the lattice:

No framework charge



One negative excess charge per Al (Si^{4+} is substituted by Al^{3+})

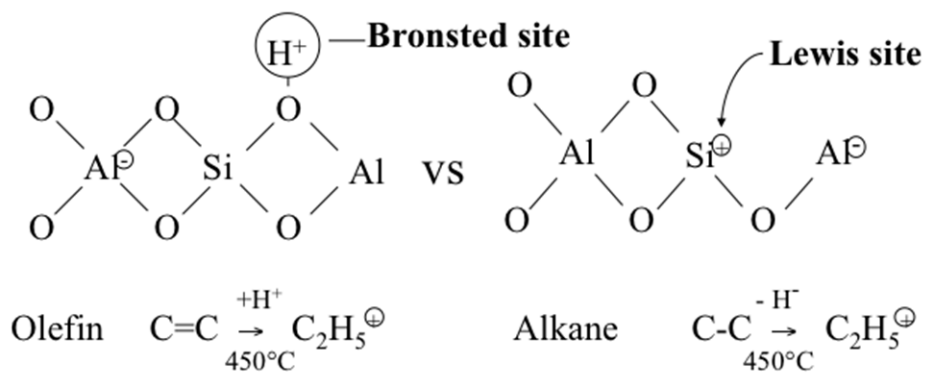
Compensating cations to ensure overall neutrality

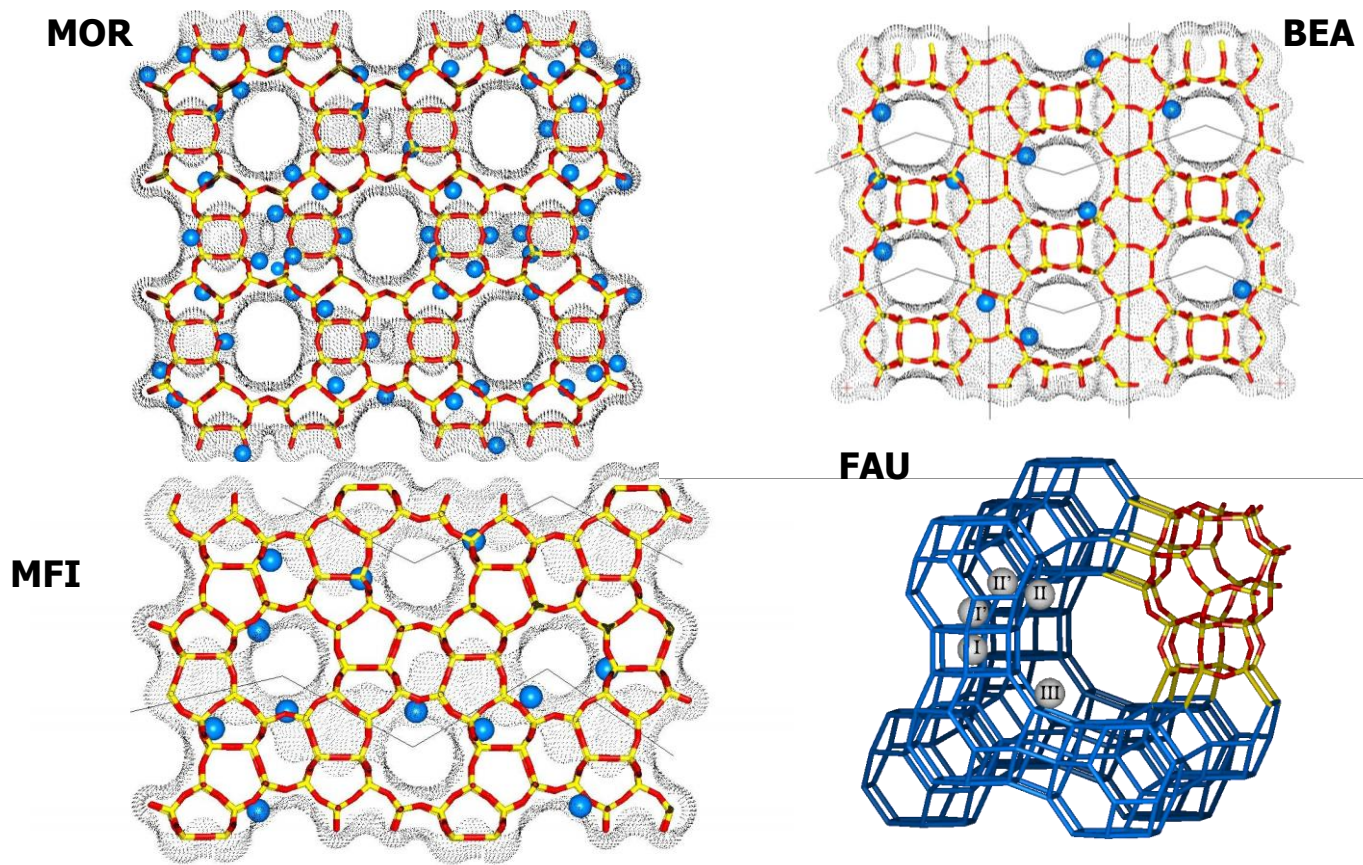
Protons give zeolites Brønsted acidic properties

Formation of Carbocations on Acid Sites of Catalysts

Bronsted acid sites – donate protons

Lewis acid sites – accept electrons





Negative charges can be balanced by protons or cations (mono valent or bi valent). Cation exchange with bi valent cations is more difficult in case of zeolites with low Al content. In zeolites with low Al content bi valent cations are often exchanged as $(M^{2+}-OH)^+$. These species will be easily precursors of $MxOx$ particles upon high temperature treatments.

Selectivity inside the pores

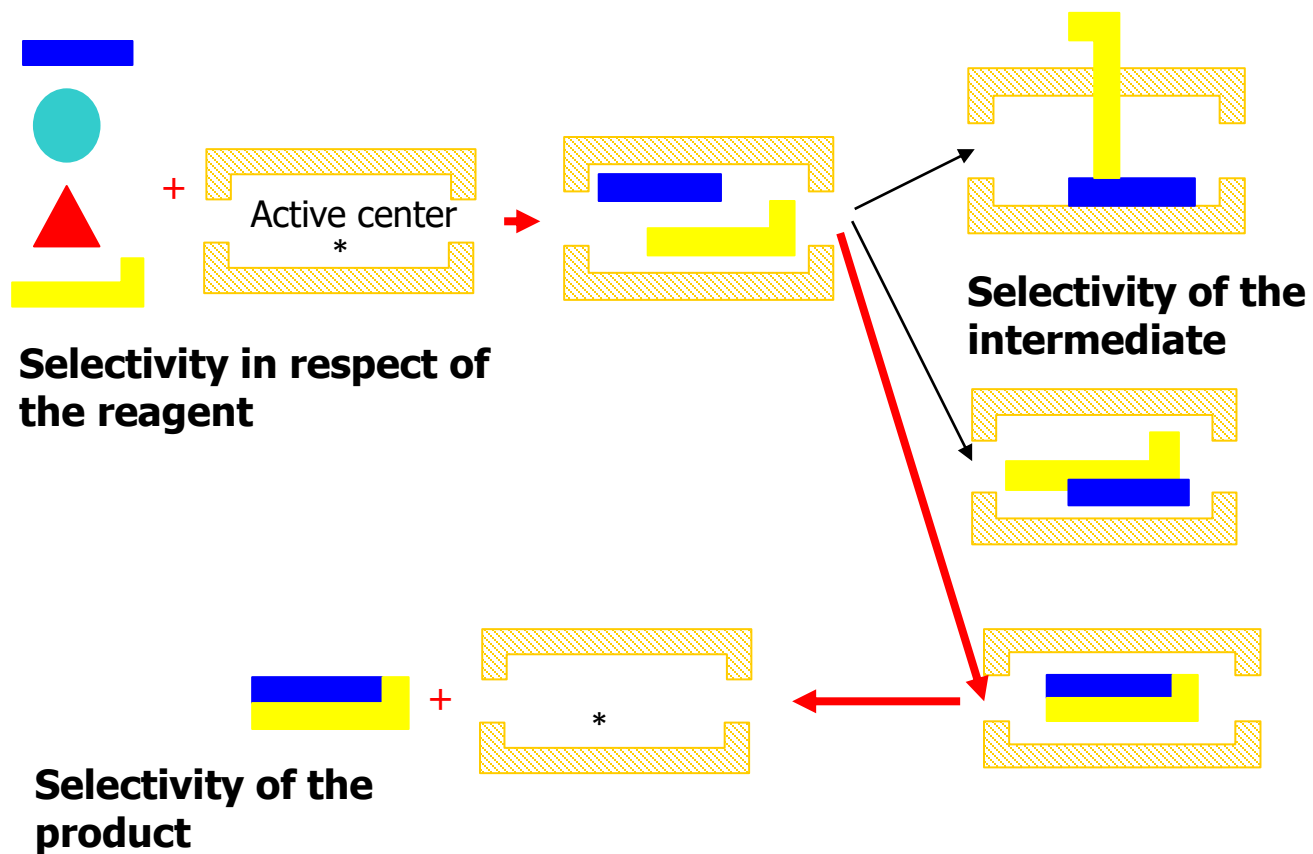


Table 1. Main structural and compositional characteristics and usage of some common zeolites and zeotype materials.

Framework type ^a	Pore system ^b	Ring structure and diameter (Å) ^c	Si/Al ratio	Zeolite ^d	Usages
LTA	channels 3-dimensional	8 ring 4.2	1	M*-A	Detergency, animal feed; water softeners
FAU	cages 3-dimensional	12 ring 7.4	1–1.5	M*-X	Molecular sieving; drying agents; air separation; basic catalysis
			1.5–3 > 3	H-Y US-Y	Catalytic cracking for gasoline production; alkylation of aromatics
LTL	channels 1-dimensional	12 ring 7.4	3	Pt-L	Dehydrocyclization of n-hexane to benzene
MFI	channels 2-dimensional	10 ring 5.2 × 5.6	10–500	H-ZSM-5	Hydrogenation; cracking; reforming; alkylation of benzene with ethene; methanol to gasoline conversion
				Cu-ZSM-5 Ga-ZSM-5	DeNO _x reactions Dehydrocyclization of alkenes; conversion of light alkenes to aromatics
				Fe-Silicalite/Fe-ZSM-5 Ti-Silicalite	Oxidation of benzene to phenol with N ₂ O Oxidations with H ₂ O ₂
MOR	channels 1-dimensional	12 ring 6.7 × 7.0	5–10	H-Mordenite	Isomerizations to form branched hydrocarbons from linear alkane; Friedel-Craft alkylation of naphthalene to 2,6-diisopropylnaphthalene
FER	channels 2-dimensional	10/8 ring 4.3 × 5.5	5–10	H-Ferrierite	Isomerization of n-butene to isobutene
BEA	channels 3-dimensional	12 ring 5.7 × 7.5	8–60	H-Beta	Alkylation of aromatics (ethylbenzene and cumene); cracking; hydroisomerization

^aIZA framework code.

^bThe type of porosity and the spatial pores distribution are reported. For instance, *channels plus 3-dimensional* stands for a pore system of channels running along three different directions.

^cGeometric characteristics of the rings delimiting the channels or the entrances to main cages (as in FAU). *n*-ring means a ring formed by *n* TiO₄ units or (in an equivalent way) *n* bridging oxygen atoms.

^dM* – indicates a metal exchanged zeolite. US stays for ultra stable (dealuminated) zeolite. Notice that in Ti-Silicalite, Fe-Silicalite and Fe-ZSM-5 Ti(IV) or Fe(III) totally (Ti-Silicalite and Fe-Silicalite) or partially (Fe-ZSM-5) substitute framework Al.

Typically, **low-silica zeolites**, exhibiting a high Cation Exchange Capacity and a rather low acid strength, are used for **ion exchange applications** or adsorbents of polar molecules. On the other hand, **high-silica zeolites**, with a **low Cation Exchange Capacity and hence a high acid strength**, find application as **catalysts** or adsorbents of apolar molecules.

Table 2 Global catalyst manufacturing business [31], AAGR is Average Annual Grow Rate, constant 2005 \$

Market segment	2005		2008		2011		AAGR (%) 2005–2011
	10 ⁶ \$	Share (%)	10 ⁶ \$	Share (%)	10 ⁶ \$	Share (%)	
Refining	2693	19.4	2929	18.4	3242	18.5	3.4
Environmental	4404	31.7	5393	33.9	5871	33.5	5.6
Polymers	2959	21.3	3472	21.8	3938	22.5	5.5
Fine chemicals, intermediates	1350	9.7	1430	9.0	1515	8.6	2.0
Petrochemicals	2475	17.8	2701	17.0	2951	16.8	3.2
Total market [10 ⁶ \$]	13881		15925		17517		4.4

Table 3 Refinery catalyst market [31, 32]

Process	Year								AAGR (%) 2005–2011	Share (%)			
	2003		2005		2008		2011			2003		2011	
	10 ⁶ \$	kta	10 ⁶ \$	kta	10 ⁶ \$	kta	10 ⁶ \$	kta		Value	Volume	Value	Volume
FCC	826	551	855	565	919	594	998	627	2.8	25.9	15.2	25.2	15.3
Reforming	127	7	127	8	134	8	142	8	2	4.0	0.2	3.6	0.2
Hydro-cracking	170	7	173	7	189	8	208	8	3.4	5.3	0.2	5.3	0.2
Hydro-treating	811	123	913	131	1042	143	1219	160	5.6	25.4	3.4	30.8	3.9
Other ^a	611	–	625	–	645	–	674	–	1.3	19.2		17.0	
Alkylation	644	2947	644	2972	679	3139	715	3305		20.2	81.1	18.1	80.5
Total	3189	3635	3337	3683	3608	3892	3956	4108		100	100	100	100

^a Other includes hydrogen production, polymerisation, isomerisation, etherification, sulphur recovery, lubes, etc.

A focus on the refinery catalyst market, Table 3, highlights the importance of two zeolite based catalytic processes: **fluid catalytic cracking (FCC)**, mainly a gasoline making process, and **hydro-cracking (HDC)**, mainly a middle distillates making process. They underline that one of the main goal of refineries is to produce transportation fuels. While FCC represents the largest volume of catalyst used in a refinery, HDC catalysts are pointed for the fastest grow

Table 4 Zeolite consumption and supply [33], on anhydrous basis

Zeolite consumption/supply (kta)	2001	2004	2004 share (%)		Growth (%)
			Volume	Value	
Synthetic zeolites consumption					
Detergent builder	1188	1325	78.2	56	11.5
Catalysts	184	241	14.2	27	30.9
Adsorbents/desiccants	92	126	7.4	17	36.9
Total	1464	1692			15.6
Synthetic zeolites capacity	1926	2029			5.3
Natural zeolites consumption	>3100	>2500			-19.3
Natural zeolites production	3293	2557			-22.3

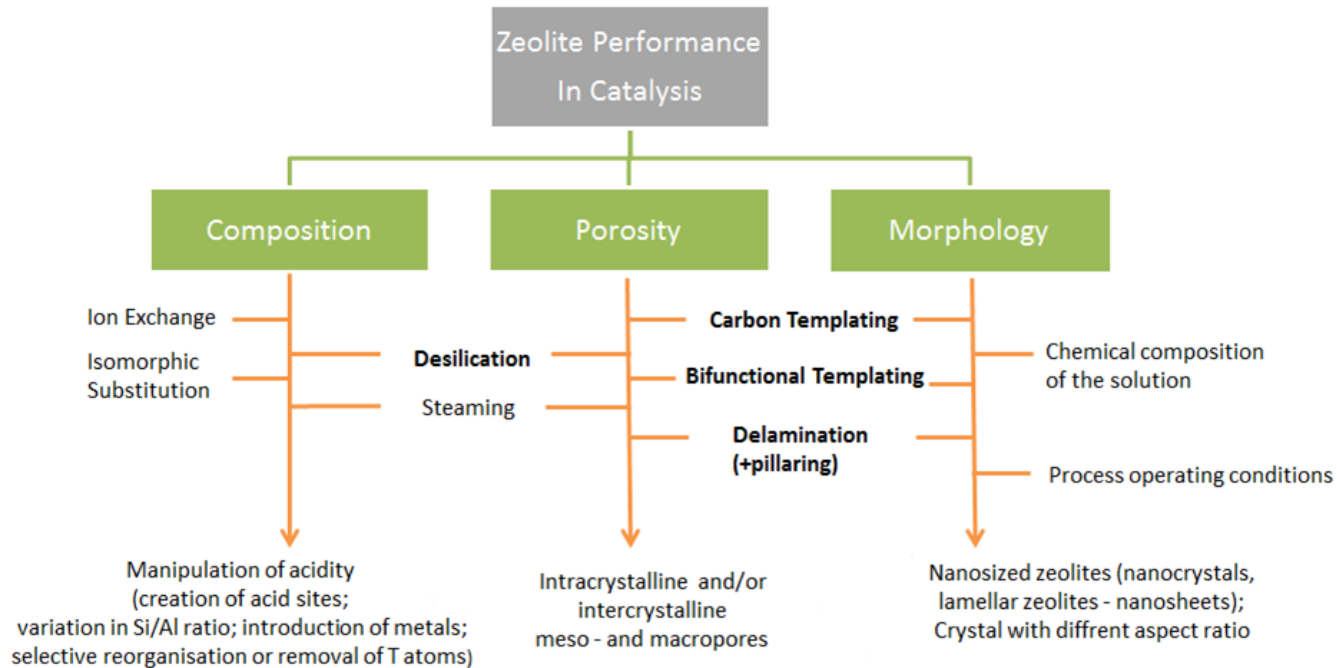
A closer look at the worldwide zeolite consumption, Table 4, reveals the various and relative uses of zeolites. Natural zeolites have by far the largest use, but it is mostly as commodities for low value/large-scale applications.

The global synthetic zeolite market had a value of approximately 1.8 billion \$ in 2004, of which catalysts represent 27% on a value basis but only a 14% on a volume basis. It indicates that, on average, **zeolite-based catalysts are used for higher value applications.**

Table 6 Types of commercial processes using zeolite-based catalysts

Zeolite structure code	FAU	LTL	MOR	BEA	MWW	MTW	MFI	FER	AEL	RHO	EUO	Area
Zeolite name	Y, USY	L	Mordenite	Beta	MCM-22, MCM-49	ZSM-12	ZSM-5, TS-1	Ferrierite	SAPO-11	Rho	EU-1	
<i>Process</i>												
Naphtha isomerisation			B									Refining
Iso-dewaxing							B		B			
Dewaxing							M					
Hydro-cracking	B											
Hydro-dearomatisation	B											
FCC	M						M					
Olefin oligomerisation					M		M					
Olefin isomerisation								M				
Ethylbenzene					M		M					Petrochemicals
Cumene	M		M	M	M							
C ₂ , C ₃ -transalkylation	M		M	M	M							
<i>p</i> -Ethyltoluene							M					
<i>p</i> -t-Butylethylbenzene						M						
Xylene isomerisation							M/B					
Ethylbenzene isomerisation			B								B	
Toluene disproportionation			B				B					
C ₉ + transalkylation			B									
Naphtha aromatisation		B										
LPG or olefin aromatisation							B					
Amination			M				M			M		Chemicals
Hydration							M					
Chlorination/isomerisation		M					M					
Beckmann rearrangement							M					
Oxidation							M					
Acylation	M			M								

M stands for monofunctional catalyst and B stands for bifunctional catalysts



Various methods of affecting the catalytic performance of a zeolite via modification of its properties such as composition, porosity and morphology.

https://www.youtube.com/watch?v=nTse5_wXup4

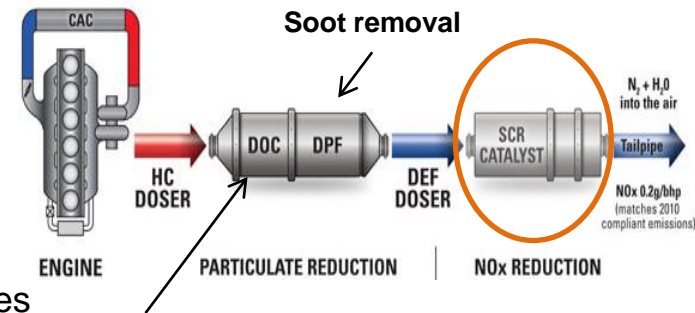
An industrially-relevant example Cu-CHA deNOx catalyst



Small excess of NH₃ (1.0–1.2 times the NO)
Temperature range 200–500 °C.

Control of side reactions (mixture of NO_x, O₂, H₂O, and NH₃, may form N₂O, or NH₃ oxidation to NO_x, NO oxidation to NO₂)

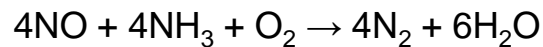
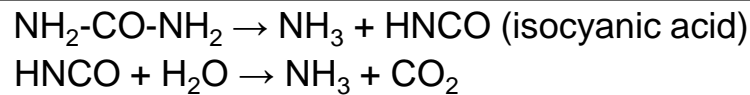
Catalyst = Metal-exchanged molecular sieves



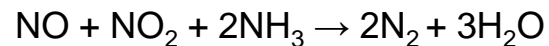
Removal of HC, CO, PM
NO → NO₂

Selective Catalytic reduction

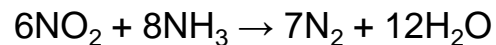
NH₃-SCR



Standard SCR



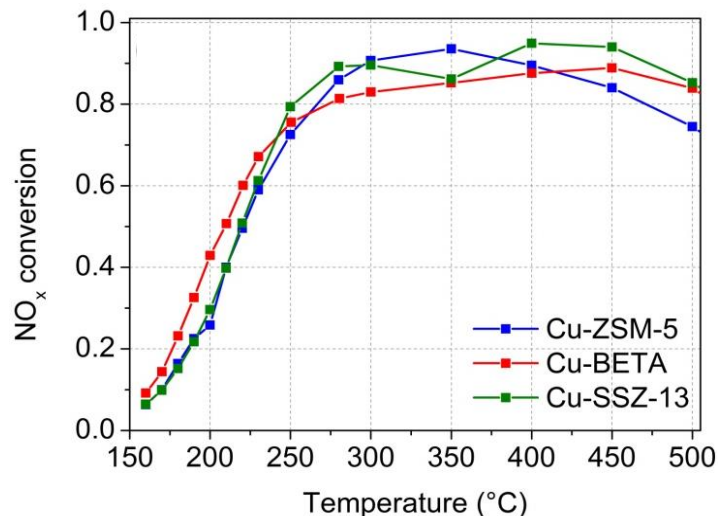
Fast SCR



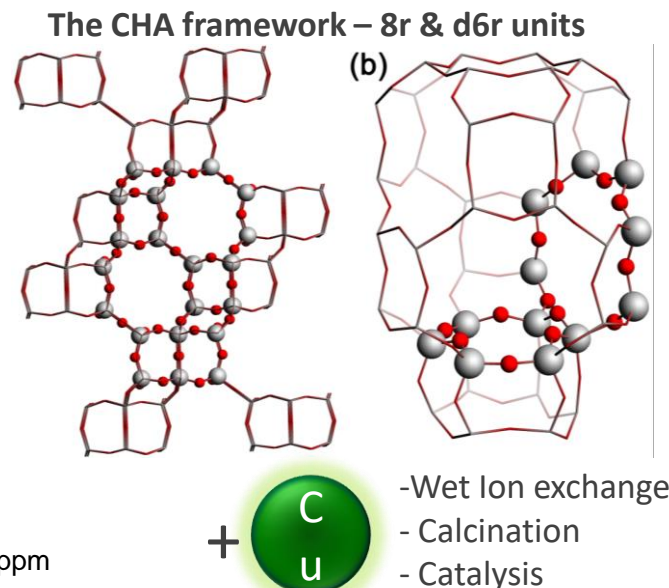
Slow SCR

An industrially-relevant example

Cu sites in the Cu-CHA deNO_x catalyst



Standard NH₃-SCR mixture: 530 ppm NH₃, 500 ppm NO, 5% H₂O, 10% O₂. F = 225Nml/min; m_{cat} = 5 mg



HALDOR TOPSOE
CATALYSING YOUR BUSINESS

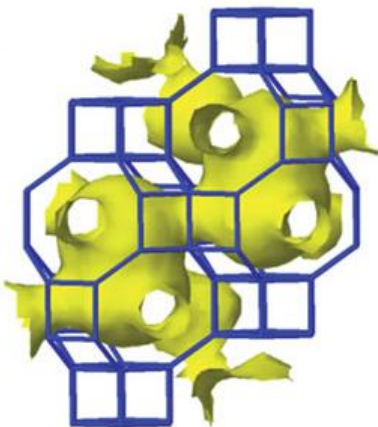
Giordanino et al., J.Phys.Chem.Lett. 2014, 5, 1552
Borfecchia et al., Chem Sci. 2015, 6, 548
T. V. W. Janssens et al. ACS Catal. 2015, 5, 2832

- Nature and location of dominant Cu sites
 - Cu oxidation state
- during dehydration & SCR-relevant conditions ?

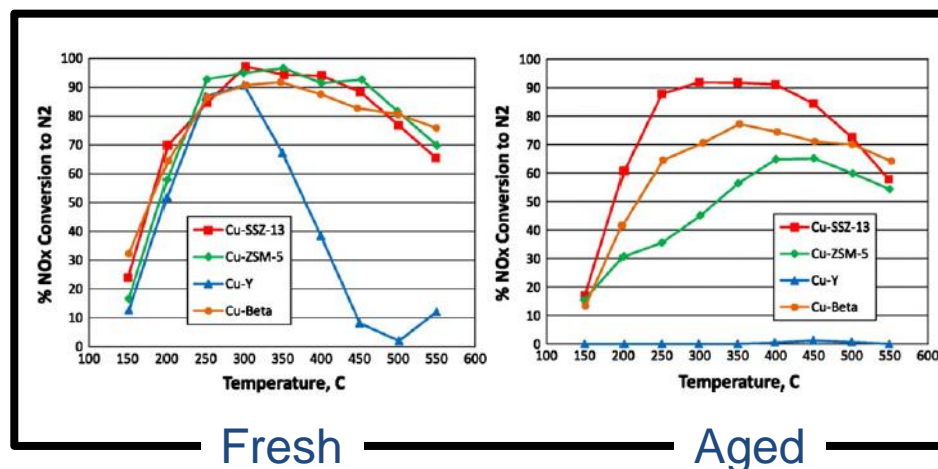
An industrially-relevant example Cu sites in the Cu-CHA deNOx catalyst

- Active in the 100-500°C range
- Not O₂ sensitive
- Hydrothermal stable (above 700°C, DPF regeneration)

❖ Small pore **Cu-SSZ-13** zeolite as outperforming catalyst



8*** (3.8 x 3.8 Å)



Gao *et al.* Top. Catal., 2013

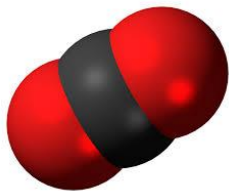
Cu-zeolites catalysts are used in heavy duties

Zeoliti e CO₂

CO₂ separation

The separation of CO₂ from other light gases has been largely practiced in the past.

This interest is directly linked to the importance of CO₂ as a key anthropogenic greenhouse gas strictly linked to global climate changes



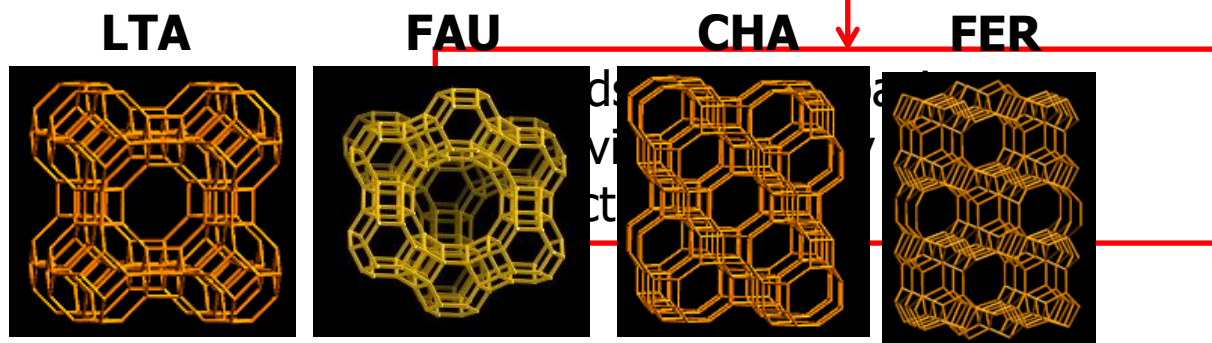
CO₂ separation

Different approaches have been proposed to remove CO₂ from flue gases on a large scale:

- weak physisorption processes
- strong chemisorption interactions



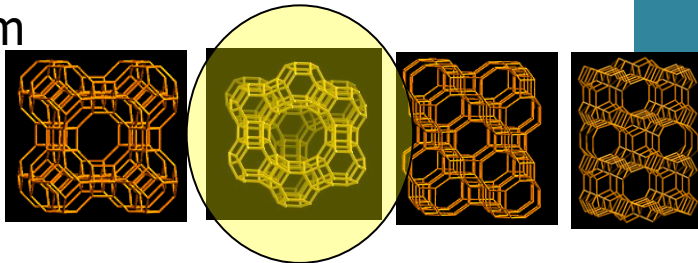
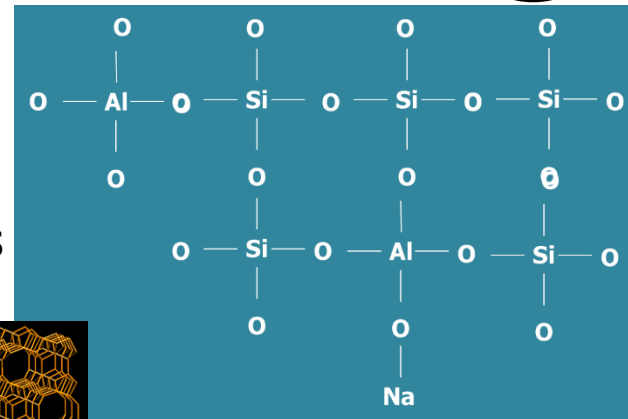
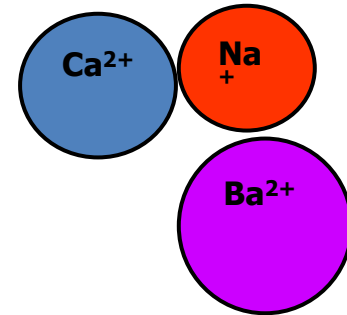
- Microporous and mesoporous adsorbents: zeolites, MOF
- Carbon-based materials



Zeolites for CO₂ separation

The CO₂ adsorption properties of zeolites are influenced by:

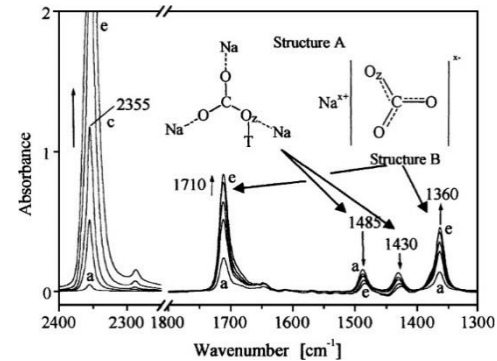
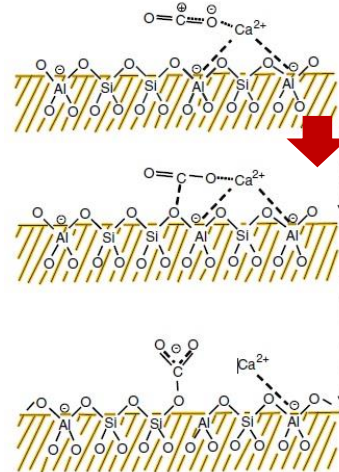
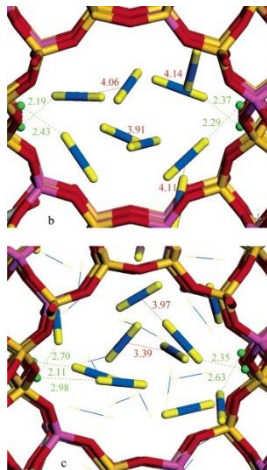
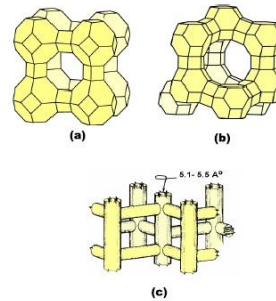
- i) the electric field created by the charge balancing cations
- ii) the Si/Al ratio of the framework
- iii) the characteristics of the porous system



Zeolites + CO₂

Principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites:

- Framework type and pores size
- Si/Al ratio and distribution of exchangeable cations
- Polarity and dimension of adsorbates
- Carbonates formations during CO₂ adsorption
- Presence of water on the CO₂ adsorption
- Influence of the pressure and temperature on the CO₂ adsorption



Bonenfant D. *et al. Technol. Adv. Mater.* 2008
 Morris R. and Wheatley P.S. *Angew. Chem.* 2008

Wong-Ng *et al. Micropor. and Mesopor. Mat.* 2013
 Galhotra P. *et al. Energy Environ. Sci.* 2009

Martra *et al. Catal. Today* 2002
 Walton K.S. *et al. Micropor and Mesopor. Mat.* 2006
 Hudson M.R. *et al. J. Am. Chem. Soc.* 2012

From CCS to CCU

CO₂ is a key contributor to global warming and ocean acidification, and its recycling to valuable products by chemical conversion is an attractive research target. Thermodynamically, CO₂ is the most stable molecular product of carbon combustion, and its valorization is energy demanding.¹ Therefore, to activate CO₂, a high energy-density carrying agent is required, in the form of photons, electrons, or chemical energy. H₂ has a high gravimetric energy density of 143 MJ·kg⁻¹, making it a suitable candidate for the chemical conversion of CO₂.

Some key reactions for CO₂ and H₂ conversion The reverse water gas shift reaction (RWGS):



$$\Delta H_{298\text{K}} = 41.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298\text{K}} = 28.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Methanol formation:



$$\Delta H_{298\text{K}} = -49.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298\text{K}} = 3.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

CO₂ methanation:



$$\Delta H_{298\text{K}} = -252.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298\text{K}} = -113.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

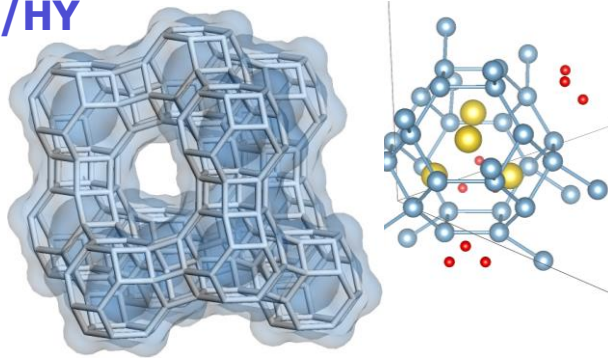
The methanation reaction is thermodynamically favored, but a catalyst is needed to overcome the kinetic limitations.

CO₂ hydrogenation over Pt-containing UiO-67 Zr-MOFs – the base case

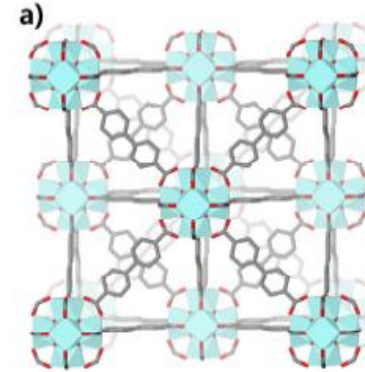
Gutterod E.S. et al. CO₂ hydrogenation over Pt-containing UiO-67 Zr-MOFs – the base case
Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56, 13207

On the Structure of Superbasic (MgO)_n sites solvated in a Faujasite Zeolite and its reactivity towards CO₂

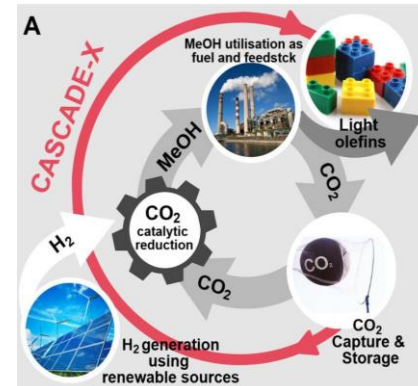
MgO/HY



UiO-67-Pt



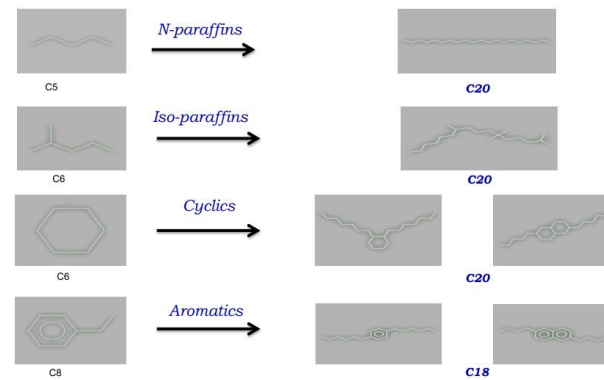
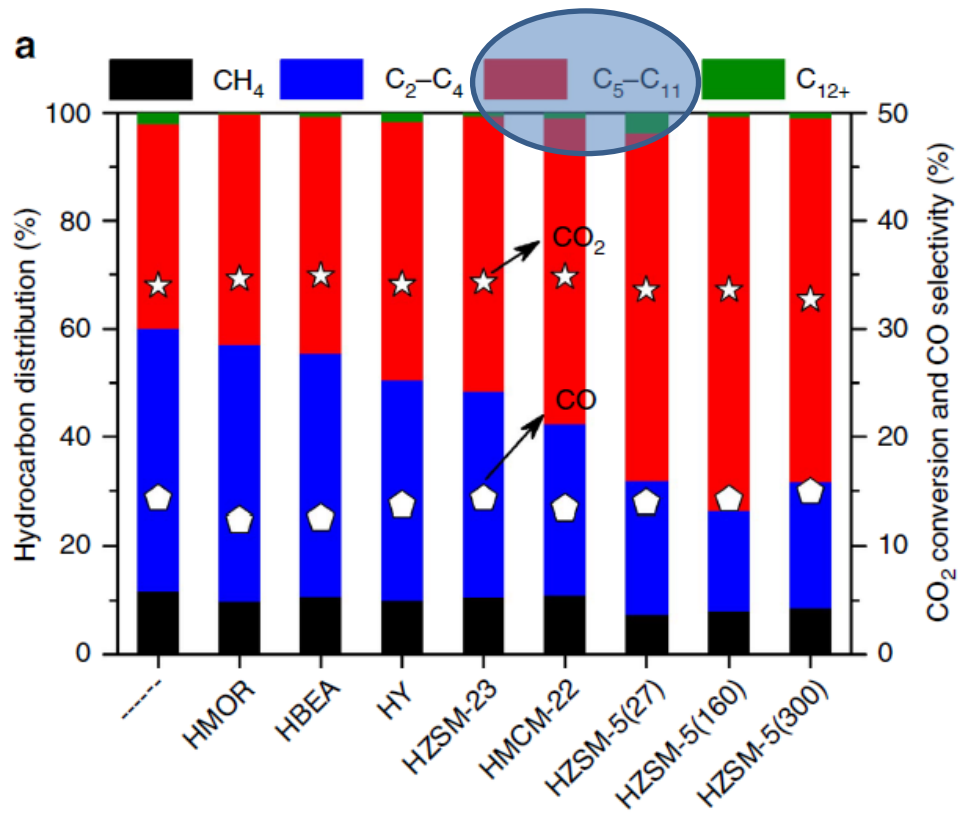
Paper under construction, based on structural analysis, Operando IR spectroscopy and ab initio modelling on periodic models



Directly converting CO₂ into a gasoline fuel

Jian Wei^{1,2}, Qingjie Ge¹, Ruwei Yao^{1,2}, Zhiyong Wen^{1,2}, Chuanyan Fang¹, Lisheng Guo^{1,2}, Hengyong Xu¹ & Jian Sun¹

The direct production of liquid fuels from CO₂ hydrogenation has attracted enormous interest for its significant roles in mitigating CO₂ emissions and reducing dependence on petrochemicals. Here we report a highly efficient, stable and multifunctional Na-Fe₃O₄/HZSM-5 catalyst, which can directly convert CO₂ to gasoline-range (C₅-C₁₁) hydrocarbons with selectivity up to 78% of all hydrocarbons while only 4% methane at a CO₂ conversion of 22% under industrial relevant conditions. It is achieved by a multifunctional catalyst providing three types of active sites (Fe₃O₄, Fe₅C₂ and acid sites), which cooperatively catalyse a tandem reaction. More significantly, the appropriate proximity of three types of active sites plays a crucial role in the successive and synergetic catalytic conversion of CO₂ to gasoline. The multifunctional catalyst, exhibiting a remarkable stability for 1,000 h on stream, definitely has the potential to be a promising industrial catalyst for CO₂ utilization to liquid fuels.



b