

Zeoliti per processi a basso impatto ambientale

di Caterina Rizzo, Angela Carati e Carlo Perego

Molti catalizzatori eterogenei sono classificabili come nanomateriali, in quanto caratterizzati da elevata area superficiale, dovuta alla presenza di nanopori o nanoparticelle. Entrambe queste caratteristiche sono presenti nelle zeoliti nanocristalline. In questo articolo viene evidenziata l'elevata potenzialità delle zeoliti nel soddisfare le nuove esigenze verso uno sviluppo sostenibile, contribuendo al "greening" di tecnologie e processi.

I catalizzatori giocano un ruolo di primaria importanza nella raffinazione, nella petrolchimica e nell'industria chimica: circa il 90% dei processi di trasformazione chimica prevede almeno uno stadio condotto per via catalitica [1]. L'attuale "driving force" per lo sviluppo di nuove tecnologie è lo sviluppo sostenibile, che permette di incontrare le necessità del presente migliorando la qualità della vita, ma senza ridurre la capacità dell'ecosistema di rigenerarsi. Ciò genera la necessità di individuare prodotti e processi ad impatto ambientale nullo. Questa esigenza, profondamente avvertita dall'opinione pubblica, si sta concretizzando nell'inasprimento della severità legislativa sui limiti delle emissioni e sull'ecocompatibilità dei prodotti. Alle tecnologie verrà sempre più richiesto di giocare un ruolo chiave nel progressivo "greening" dell'industria.

I vincoli di ecocompatibilità devono interessare il prodotto finito, ma anche la scelta dei processi e dei catalizzatori utilizzati. In particolare i nuovi catalizzatori devono essere caratterizzati da un ciclo di vita a basso impatto ambientale.

La catalisi eterogenea, per sua natura, permette un buon controllo del costo ambientale. Infatti, l'uso di catalizzatori solidi è preferito rispetto a catalizzatori liquidi o in soluzione (tipici della catalisi omogenea) per la più agevole manipolazione

e recupero, ma soprattutto per la possibilità di rigenerare il catalizzatore. Inoltre la capacità di variare la composizione e/o la funzionalità superficiale su nanoscala, permette di disegnare il catalizzatore in funzione dei prodotti desiderati e di sviluppare nuovi processi catalitici caratterizzati da una sempre maggiore selettività e quindi da una minore formazione di sottoprodotti non recuperabili.

I nanomateriali

La maggior parte dei catalizzatori eterogenei è caratterizzata da almeno una dimensione (dominio della fase attiva, dimensione dei pori, dimensione dei cluster) inferiore ai 100 nm [2]. Questi catalizzatori eterogenei possono essere considerati dei nanomateriali.

I nanomateriali possono essere classificati in due gruppi principali [3]: materiali nanoporosi e materiali costituiti da nanoparticelle, entrambi caratterizzati da elevata area superficiale; tale caratteristica è particolarmente importante per i catalizzatori in quanto aumenta la disponibilità e l'accessibilità dei siti attivi.

Appartengono, ad esempio, al primo

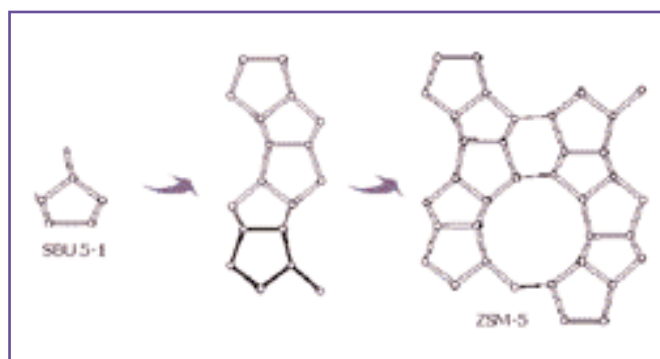


Figura 1 - Self-replication della SBU 5-1

gruppo i materiali che presentano un'elevata area superficiale dovuta alla presenza di pori: zeoliti, fosfati, carboni porosi, MCM-41 ecc. Questi materiali possono essere preparati sotto forma di membrane, film, fili, tubi, sfere. Appartengono, invece, al secondo gruppo i materiali caratterizzati da un alto rapporto superficie/volume come gli ossidi metallici cristallini, le macromolecole inorganiche e le dispersioni di metalli o cluster supportati.

Le zeoliti

Le zeoliti (dal greco *Zêo* bollire e *lithos* pietra: perché quando posta a contatto con acqua sviluppa calore) sono allumi-

Lavoro presentato al workshop, organizzato da Federchimica e Cnr, "Le nanotecnologie nella catalisi eterogenea: prospettive di sviluppo per processi puliti e ad alta selettività". Milano, 10 luglio 2001.

C. Rizzo, A. Carati, C. Perego, EniTecnologie SpA - Via Maritano, 26 - 20097 S. Donato Milanese (MI). crizzo@enitecnologie.eni.it

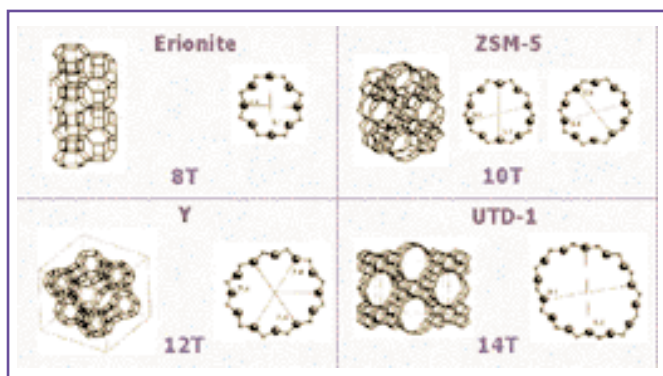


Figura 2 - Zeoliti a pori piccoli, medi, larghi, extralarghi

no-silicati e possono rientrare in entrambi i gruppi in quanto per le loro caratteristiche intrinseche sono nanoporose; inoltre possono essere ottenute con morfologia tipica dei nanomateriali, cioè come cristalliti di dimensioni <100 nm.

L'unità fondamentale del framework zeolitico è il tetraedro, costituito da Si^{+4} e Al^{+3} legati a 4 atomi di ossigeno. I tetraedri sono legati insieme attraverso la condivisione di un atomo di ossigeno a formare catene polimeriche. La formazione della struttura tridimensionale è dovuta al fatto che tutti e quattro gli ossigeni di ogni tetraedro sono condivisi con altri tetraedri.

La presenza di alluminio in coordinazione tetraedrica genera cariche negative che sono localmente neutralizzate da cationi presenti nei canali zeolitici.

La seconda unità che può essere identificata nelle strutture zeolitiche è la SBU (secondary building units), che per auto-replicazione nello spazio dà luogo al fra-

mezzogioco cristallino. Ad esempio dalla replicazione della SBU 5-1 (Figura 1) si formano le zeoliti note come Pentasil (per esempio ZSM-5, ZSM-11, ferrierite, mordenite).

La peculiarità delle zeoliti è rappresentata dal possesso di una struttura porosa, che costituisce circa il 50% del loro volume, al cui interno sono presenti cationi che, mediante tecniche di scambio ionico, possono essere sostituiti con altri, fra cui il protone. In questo modo è possibile ottenere materiali acidi o inserire opportune funzioni catalitiche. La quantità di alluminio tetraedrico presente nel framework zeolitico determina il numero di siti di scambio cationico.

In base al numero di tetraedri che formano l'apertura del canale zeolitico, le zeoliti vengono classificate come a pori piccoli (≤ 8 tetraedri), a pori medi (10 tetraedri), a pori larghi (12 tetraedri) a pori extralarghi (>12 tetraedri) (Figura 2).

Un'altra caratteristica della porosità zeolitica è rappresentata dalla presenza di interconnessioni fra i suoi sistemi di canali, che possono essere monodimensionali, bidimensionali o tridimensionali. Ad esempio il sistema poroso della zeolite ZSM-5 è così descritto:

$([010] \text{ } 10\text{T } 5.3 \times 5.6 \leftrightarrow [100] \text{ } 10\text{T } 5.1 \times 5.5)^{***}$

che significa che sono presenti due sistemi di canali tridimensionali, uno parallelo all'asse [010] e l'altro parallelo all'asse [100], tra loro interconnessi. Entrambi i sistemi di canali sono caratterizzati da aperture formate da 10 tetraedri, con un diametro di $5,3 \times 5,6$ e $5,1 \times 5,5$ Å. La catalisi delle zeoliti è caratterizzata dalla *shape-selectivity* [4]. Questo principio, che fu inizialmente studiato da ricercatori della Mobil nei primi anni Sessanta, è abbastanza semplice da immaginare: il sistema poroso di una zeolite può regolare l'accesso delle molecole rea-

genti e determinare le dimensioni degli intermedi e dei prodotti (Figura 3). Le prestazioni catalitiche delle zeoliti sono correlate alla loro struttura cristallina e alla loro composizione. A parità di questi parametri, si possono tuttavia ottenere prestazioni molto diverse, in funzione della morfologia della fase cristallina. La morfologia viene influenzata dai parametri di sintesi, quali ad esempio il tipo di agente mineralizzante utilizzato (per esempio OH^- , F^-), il tipo di templante organico, la composizione del prodotto finale.

Generalmente l'attività di un catalizzatore zeolitico aumenta al diminuire delle dimensioni dei cristalli, e ciò probabilmente dipende da fattori diffusivi, di reattività, di formazione di pesanti, di fouling, cioè di ostruzione dei pori per condensazione dei precursori del coke.

Le zeoliti nell'industria

Le zeoliti trovano applicazione in numerosi processi di raffinaria, petrolchimica e chimica [5], quali ad esempio: cracking catalitico a letto fluidizzato, idrocracking, deparaffinazione catalitica, alchilazione di aromatici, isomerizzazione, trasformazione di paraffine $\text{C}_1\text{-C}_4$, riduzione degli NO_x . In particolare, nel gruppo Eni sono stati sviluppati i seguenti processi basati sull'utilizzo di catalizzatori zeolitici:

- catalizzatore a base di titanio silicalite 1: idrossilazione del fenolo [6], ammossimazione del cicloesano [7], epossidazione del propilene [8];
- catalizzatore a base di ZSM-12: sintesi di 2,6-dimetilnaftalene [9];
- catalizzatore a base di Beta: riduzione degli NO_x [10], alchilazione del benzene con etilene e propilene [11].

L'alchilazione del benzene con propilene è di seguito illustrata.

Un nuovo catalizzatore zeolitico per la sintesi del cumene

L'alchilazione del benzene con propilene per produrre cumene è una reazione ampiamente applicata nell'industria petrolchimica. Il cumene è un intermedio molto importante ed è usato principalmente per la produzione di fenolo e acetone. La capacità produttiva di cumene nel mondo è di 8 milioni t/anno, distribuita su 40 impianti.

Il processo più diffuso per l'alchilazione del benzene è il processo UOP che utilizza come catalizzatore acido fosforico

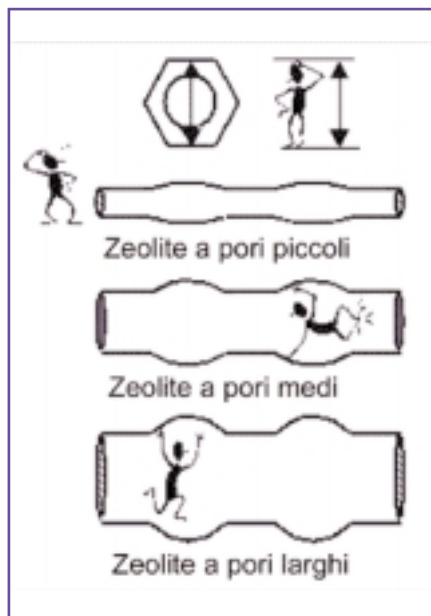


Figura 3 - Shape-selectivity

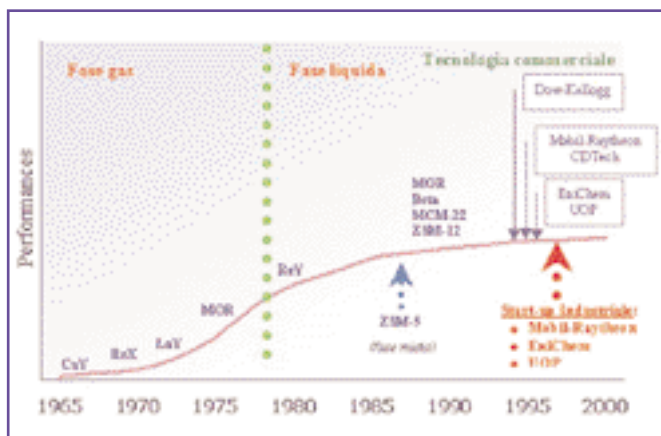


Figura 4 - "S-curve" per la sintesi del cumene catalizzata da zeoliti

supportato (SPA). Solo pochi impianti sono basati sulla tecnologia Monsanto che utilizza come catalizzatore AlCl_3 . Entrambi i processi presentano problemi di corrosione, trattamento dei reflui (AlCl_3) e smaltimento del catalizzatore esausto (SPA). Diversi catalizzatori zeolitici sono stati proposti come soluzione a questi problemi.

L'evoluzione storica dell'utilizzo di catalizzatori a base di zeolite per la produzione di cumene può essere rappresentata da una "S-curve" [12]: si osserva un progressivo miglioramento delle "performance" nel tempo (Figura 4).

I primi tentativi a base di zeolite Y e X risalgono al 1965; ma un significativo miglioramento è avvenuto con la conduzione della sperimentazione in fase liquida associata all'utilizzo di zeoliti large pore. Solo nel 1992 la Dow-Kellogg ha dato il primo annuncio di un processo commerciale. Nel 1996 Mobil, EniChem e Uop hanno avviato le prime unità di dimostrazione industriale.

La Figura 5 mostra un sommario dei più recenti processi sviluppati commercialmente per la sintesi del cumene.

Dow-Kellogg ha dichiarato di aver sviluppato un nuovo processo 3-DDM che utilizza un catalizzatore basato su mordenite dealluminata. Sebbene la mordenite sia una zeolite monodimensionale a dodici canali, la dealluminazione converte il materiale in un nuovo catalizzatore con una struttura pseudo-tridimensionale, che fornisce ottime prestazioni e stabilità.

Il Processo della Mobil opera con un sistema reattore a letto fisso. Si suppone dalla letteratura brevettuale che la zeolite usata sia la MCM-22. Questo materiale è una zeolite a pori medi con caratteristiche peculiari: il precursore non calcinato possiede una struttura lamellare.

zatore utilizzato nel processo Q-max dell'UOP e dall'esame della letteratura non emerge alcuna chiara indicazione. In fase di selezione della fase attiva del catalizzatore, nei laboratori EniRicerche (ora EniTecnologie)/EniChem sono state valutate le seguenti zeoliti: beta, Y, mordenite, MCM-22, ZSM-5 e ZSM-12. I test catalitici sono stati eseguiti in un microreattore a letto fisso in continuo in fase liquida [13].

La ZSM-5 è il catalizzatore meno attivo, inoltre, disattiva rapidamente. Tutti gli altri catalizzatori mostrano una significativa attività. Fra le zeoliti a pori larghi la Y mostra un'attività inferiore.

La zeolite Beta, accanto ad un'elevata conversione, mostra anche la migliore selettività.

L'attività sperimentale di selezione del catalizzatore è stata coadiuvata dalla modellistica molecolare [13], attraverso cui è stato possibile calcolare le barriere alla diffusione delle molecole coinvolte nel processo di trasformazione del benzene a cumene e la stabilità delle stesse molecole nella struttura porosa delle

zeoliti mediante simulazione col programma Caltysis della Biosym [14]. Nella Figura 6 sono riportate le immagini relative alla diffusione del cumene nella zeolite beta (A) e MFI (B) ed i corrispondenti profili energetici. Durante la diffusione attraverso i canali della zeolite beta, la molecola del cumene assume un'energia che dipende dall'ingombro sterico imposto dalla struttura zeolitica. Ogni valore di energia deriva da una minimizzazione che implica i gradi interni di libertà della molecola stessa (lunghezza di legame, valenza e variazione degli angoli di torsione, deviazioni dalla planarità dell'anello aromatico) come pure delle interazioni di non legame con la struttura zeolitica.

La barriera energetica inferiore osservata (20 kJ/mol^{-1}) per la zeolite beta indica chiaramente che il cumene diffonde facilmente; nel caso della MFI si osserva invece un valore maggiore (80 kJ/mol^{-1}) in accordo alla sua struttura porosa.

La convergenza fra i risultati sperimentali e quelli ottenuti mediante la modellistica molecolare indica la zeolite beta quale più efficiente catalizzatore per l'alchilazione del benzene con propilene in fase liquida.

Sulla base dei risultati ottenuti EniChem ha sviluppato una tecnologia basata sull'utilizzo di un catalizzatore a base di zeolite beta PBE-1 [15].

Il catalizzatore è stato caricato nei reattori dell'impianto del cumene di Porto Torres, che è stato avviato alla fine di maggio del 1996. Le prestazioni valutate nell'arco di quattro anni sono pienamente soddisfacenti: la produttività globale del catalizzatore è circa 8 volte maggiore rispetto al catalizzatore tradizionale ($15.500 \text{ vs } 2.000 \text{ kg/kg}$).

Il nuovo catalizzatore PBE-1 produce cu-

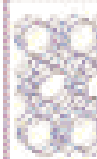
Company	Mobil-Raytheon	UOP	CD-Tech	Dow-Kellogg	EniChem
Process		Q-max		3-DDM	
Zeolite	MCM-22	Y	Y	Mordenite	Beta
Channels	$4.0 \times 5.5 \text{ \AA}$		$7.4 \times 7.4 \text{ \AA}$	$6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$	$6.0 \times 6.7 \text{ \AA}$
					
Reactor	Fixed Bed	Fixed Bed	Catalytic Dist.	Fixed Bed	Fixed Bed

Figura 5 - Tecnologie, basate sull'utilizzo di catalizzatori zeolitici, sviluppate commercialmente per la sintesi del cumene

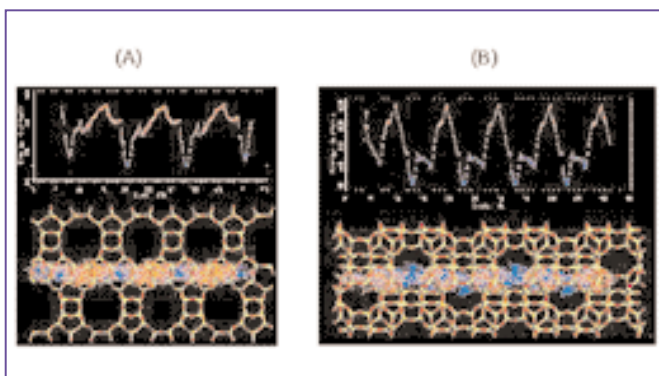


Figura 6 - Rappresentazione della diffusione del cumene nella zeolite beta (A) e nella zeolite MFI (B) e corrispondenti profili energetici

mene con una purezza >99,95 % in peso e rese >99,9 % in peso rispetto al cumene ottenuto con acido fosforico supportato. Per ciò che riguarda i sottoprodotti: la quantità di *n*-propilbenzene è paragonabile, mentre, PBE-1 produce una quantità inferiore di non aromatici, *t*-butilbenzene, α -metilstirene. Inoltre, un indice di bromo molto basso indica una produzione molto bassa di oligomeri.

- [3] Proceeding of WTEC Workshop Rep. R&D Status Trends Nanoparticle, Nanostructural Material, Nanodevices, 1997.
- [4] S.M. Csicsery, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1995, **94**, 1.
- [5] P.M.M. Blauwhoff, J.W. Gosselink *et al.*, in *Catalysis and Zeolites*, J. Weitkamp, L. Puppe (Eds.), 1999, 437.
- [6] G. Bellussi, C. Perego, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Kno-

zinger, J. Weitkamp (Eds.), Wiley/VCH, Poitiers (France), 1997, **5**, 2329.

[7] G. Petrini, G. Leofanti *et al.*, in *Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment*, P.T. Anastas, T.C. Williamson (Eds.), ACS Symposium Series No. 626, Am. Chem. Soc., 1996, 33.

[8] E. Occhiello, *Chemistry & Industry*, 6 Oct. 1997, 761.

Bibliografia

- [1] M. Thomas, *Scientific American*, April 1992, 112.
- [2] R. Dagani, *C&EN*, 1998, 21 Sept., 70.
- [3] Proceeding of WTEC Workshop Rep. R&D Status Trends Nanoparticle, Nanostructural Material, Nanodevices, 1997.
- [4] S.M. Csicsery, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1995, **94**, 1.
- [5] P.M.M. Blauwhoff, J.W. Gosselink *et al.*, in *Catalysis and Zeolites*, J. Weitkamp, L. Puppe (Eds.), 1999, 437.
- [6] G. Bellussi, C. Perego, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Kno-
- zinger, J. Weitkamp (Eds.), Wiley/VCH, Poitiers (France), 1997, **5**, 2329.
- [7] G. Petrini, G. Leofanti *et al.*, in *Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment*, P.T. Anastas, T.C. Williamson (Eds.), ACS Symposium Series No. 626, Am. Chem. Soc., 1996, 33.
- [8] E. Occhiello, *Chemistry & Industry*, 6 Oct. 1997, 761.
- [9] G. Pazzuconi, G. Terzoni *et al.*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2001, **135**, 25/O/03.
- [10] T. Tabata, M. Kokitsu *et al.*, *Catal. Today*, 1996, **27**(1,2), 91.
- [11] G. Bellussi, G. Pazzuconi *et al.*, *Journal of Catalysis*, 1995, **157**, 227.
- [12] G. Bellussi, C. Perego, *Cattech* September 2000, 4.
- [13] C. Perego, S. Amarilli *et al.*, *Microporous Materials*, 1996, **6**, 395.
- [14] <http://www.msi.com/casestudies/eniricerche.html>
- [15] C. Perego, S. Amarilli *et al.*, *Proceedings of the 12th International Conference*, M.M.J. Treacy *et al.* (Eds.), Materials Research Society, Warrendale, Pennsylvania, 1999, **1**, 575.