



*Pietro Moggi
Dipartimento di Chimica Organica
e Industriale
Università di Parma
pietro.moggi@unipr.it*

ATTIVAZIONE DEGLI ALCANI

L'attivazione degli alcani è industrialmente importante per la crescente richiesta di alcheni leggeri (per esempio etilene, propilene, isobutene) e/o di loro prodotti di ossidazione (per esempio acido acrilico, anidride maleica). Le comunicazioni di questa sessione del XIV Congresso Nazionale di Catalisi hanno riguardato in particolare catalizzatori per l'isomerizzazione del n-butano e per l'ossidazione/deidrogenazione ossidativa del propano.

Nella sessione dedicata all'attivazione degli alcani sono state presentate 5 comunicazioni, cui si deve aggiungere un ulteriore contributo nella sessione poster. Di seguito si riporta una breve sintesi dei vari interventi.

Reazioni di isomerizzazione

L'isomerizzazione del n-butano a isobutano è un primo esempio di reazione sugli alcani di notevole interesse industriale, essendo l'isobutano correntemente utilizzato nei processi di alchilazione per ottenere frazioni idrocarburiche a più alto numero di ottano e, via trasformazione in *t*-butil idroperossido, nel processo di produzione dell'ossido di propilene. Inoltre l'isobutano potrebbe essere utilizzato, direttamente o previa trasformazione in isobutene o in alcool *t*-butilico, come intermedio nella produzione di composti ossigenati, quali la metacroleina, l'acido metacrilico e, in ultima analisi, il metacrilato di metile, in alternativa al processo industriale tradizionale basato sull'impiego dell'acetone. L'isomerizzazione richiede l'attivazione dell'alcano via catalisi acida, quindi riveste un notevole interesse lo studio di nuovi catalizzatori solidi acidi ad alta attività a bassa temperatura, come la zirconia solfatata, per garantire un'elevata selettività a isobutano. Su questa linea si è posta la comunicazione di Elena Ghedini (Università Ca' Foscari, Venezia) "Synthesis, character-

ization and catalytic activity of Al and Ga-promoted sulfated zirconia supported on MCM-41", che ha messo in evidenza un notevole effetto promotore da parte del gallio, aggiunto in piccola quantità come nitrato in fase di impregnazione del supporto mesoporoso MCM-41 con il solfato di zirconio (40% come ZrO_2). La conversione del *n*-butano risulta più che quintuplicata rispetto al catalizzatore non promosso, a 250 °C, mantenendo una selettività ad isobutano superiore al 95%. Dall'analisi ai raggi X risulta che il metallo promotore agirebbe sulla struttura del catalizzatore, con accentuazione della presenza della fase ZrO_2 tetragonale, con la quale si pone in relazione la maggiore attività catalitica.

Reazioni di ossidazione selettiva e deidrogenazione ossidativa

Per quanto riguarda ancora l'impiego come intermedio del n-butano, il processo attualmente di maggiore rilevanza industriale è costituito indubbiamente dall'ossidazione ad anidride maleica, utilizzata in particolare nella produzione delle resine poliestere insature. In questo processo sono stati applicati con successo i catalizzatori a base di ossidi di vanadio e fosforo (VPO), le cui elevate attività e selettività sarebbero riconducibili alla presenza strutturale del pirofosfato di vanadile.

Più recentemente gli stessi catalizzatori sono stati proposti anche per l'ossidazione selettiva del propano ad acido acrilico ed a tale applicazione ha fatto soprattutto riferimento la comunicazione presentata da Gianluca Landi (Università di Napoli Federico II) "Evolution of structural and acidic properties of VPO during activation and their relationship with catalytic performances", lavoro frutto di una collaborazione con l'Istituto CNR di Ricerche sulla Combustione (Napoli) e con l'Institut des Recherches sur la Catalyse del CNRS (Villeurbanne, Francia). È stato studiato l'andamento di conversione e selettività durante le fasi iniziali di vita del catalizzatore, mostrando un particolare effetto di attivazione verso la formazione di prodotti ossigenati (acido acrilico e tracce di acido acetico), con minore combustione a CO, in seguito all'aggiunta del 20% di vapor d'acqua nella miscela di reazione ($O_2/C_3H_8=11$) a 400 °C. L'introduzione di H_2O comporta una significativa diminuzione dell'acidità superficiale (NH_3 -TPD), dovuta in particolare ai siti di media forza, mentre dall'analisi ai raggi X non risulta alterata la struttura del pirofosfato di vanadile, senza dar luogo a segregazione di siti V^{5+} , come invece avviene nell'ossidazione del *n*-butano ad anidride maleica.

I catalizzatori a base di V_2O_5 sono anche quelli che si sono dimostrati più promettenti per la loro attività nella deidrogenazione ossidativa (ODH) degli alcani leggeri, processo che rappresenta una possibile alternativa rispetto alle attuali vie di produzione industriale delle olefine C_2-C_4 basate sullo "steam cracking" o sulla deidrogenazione

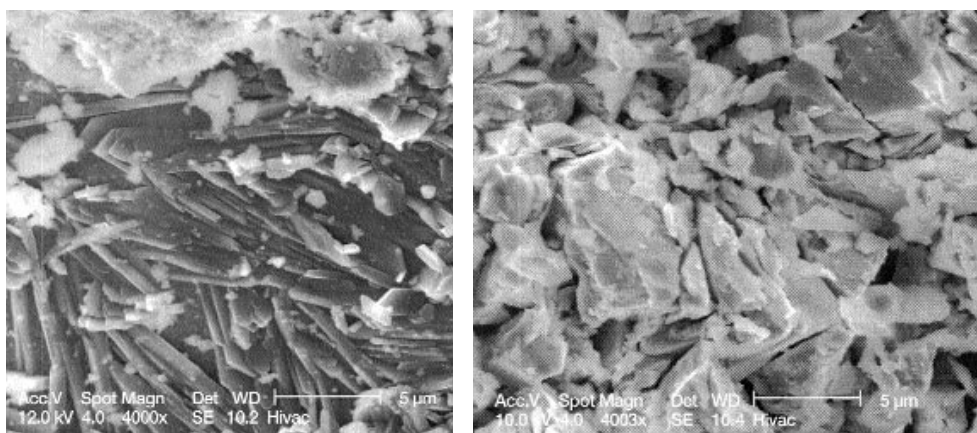


catalitica (DH), entrambi processi endotermici, per i quali sono quindi necessarie temperature particolarmente elevate con i conseguenti problemi di selettività. Ai fini di ottimizzare quest'ultima verso i prodotti di maggiore interesse (per esempio etilene da etano; propilene, oppure acido acrilico, da propano; buteni da *n*-butano; isobutene, oppure acido metacrilico, da isobutano) appaiono di notevole importanza sia la composizione del catalizzatore, quindi lo studio di determinate miscele di ossidi, sia la messa a punto dei metodi di preparazione e/o di attivazione, finalizzati all'ottenimento di particolari fasi cristalline.

Risultano orientate in tal senso ricerche come quelle descritte nella comunicazione di Sonia Morselli (Università di Parma) "Vanadium and niobium mixed-oxide catalysts obtained via sol-gel: preparation and catalytic behaviour in oxidative dehydrogenation of propane", frutto anche di una collaborazione con l'Université Catholique di Louvain-la-Neuve (Belgio), o in quella di Mariangela Cozzolino (Università di Napoli) "Oxidative dehydrogenation of *n*-butane on V_2O_5 - TiO_2 / SiO_2 catalysts obtained by grafting vanadium and titanium alkoxides on silica".

L'impiego di ossidi misti consente di realizzare una notevole sinergia combinando fattori di elevata attività (per esempio la presenza di V_2O_5) e di miglioramento della selettività (per esempio l'aggiunta di Nb_2O_5). Diventa allora fondamentale il poter controllare la composizione delle fasi cristalline di ossidi misti e la loro interdizione. L'uso di tecniche di preparazione via sol-gel, sia idrolitiche sia non idrolitiche, consente, ad esempio, di ottenere fasi cristalline, come $NbVO_5$, non ottenibili con altre metodiche preparative, ottimizzando nello stesso tempo l'omogeneità di composizione a livello molecolare superficiale. Il lavoro svolto all'Università di Parma è stato indirizzato all'ottimizzazione del metodo di preparazione via sol-gel di ossidi misti V-Nb in rapporto 1:1 (quindi della fase cristallina $NbVO_5$) a partire dai corrispondenti alcossidi, operando eventualmente in presenza di agenti complessanti (per esempio acido citrico), e del rapporto Nb_2O_5/V_2O_5 (da 1:1 fino a 9:1), per aumentare la selettività a propilene da propano, indagando inoltre con gli spettri XRD e Raman le fasi cristalline presenti nei vari sistemi. Le immagini SEM ottenute su campioni di catalizzatori preparati con tecniche differenti hanno messo in evidenza la tessitura superficiale più omogenea che si può effettivamente ottenere conducendo la preparazione sol-gel in presenza di acido citrico come agente complessante (Figura, a destra)





Le immagini SEM su campioni di catalizzatori mostrano la tessitura superficiale più omogenea che si ottiene conducendo la preparazione sol-gel in presenza di acido citrico come agente complessante (a destra) rispetto a quanto si può ottenere partendo da una semplice miscela degli alcossidi precursori (a sinistra)

rispetto a quanto si può ottenere partendo da una semplice miscela degli alcossidi precursori (Figura, a sinistra).

La tecnica di aggraffaggio messa a punto all'Università di Napoli consente di ottenere catalizzatori a base di ossidi misti caratterizzati da una maggiore area superficiale, riconducibile al materiale di supporto (per esempio silice), e nei quali la tessitura, e la conseguente attività catalitica, delle fasi cristalline presenti nella struttura risulta più omogenea e meno soggetta ad alterazioni riconducibili a interazioni con il supporto stesso. In questo senso il metodo preparativo studiato, basato su un "grafting" simultaneo di miscele di alcossidi di vanadio e titanio, posto a confronto con un "grafting" successivo, prima di un alcossido di titanio sul supporto di silice, poi di un alcossido di vanadio sul supporto di $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, ha dato risultati confrontabili in termini di attività e selettività nella deidrogenazione ossidativa del *n*-butano a buteni, usata come reazione di prova, ma ha di fatto consentito di semplificare, riducendo il numero di stadi operativi, il metodo di preparazione.

Le reazioni di deidrogenazione ossidativa e di ossidazione degli alcani implicano generalmente meccanismi di reazione sulle superfici catalitiche notevolmente più complessi delle corrispondenti reazioni a partire dagli alcheni.

A tale riguardo risulta di eccezionale importanza l'applicazione di diverse tecniche spettroscopiche "in situ", come ha sottolineato la comunicazione presentata da Carlo Resini (Università di Genova) "The surface science of catalytic selectivity: infrared and Raman studies of surface alkoxide intermediates in alkane and alcohol oxidative dehydrogenation", riportando i risultati di un lavoro eseguito in

collaborazione con il Zettlemoyer Center for Surface Studies della Lehigh University di Bethlehem (USA). Sono stati rilevati spettri FT-IR e spettri Raman, mediante tecniche "in situ", i quali sono stati poi messi a confronto con spettri ottenuti usando tecniche UV-Vis, FT-IR e Raman tradizionali. Sono state studiate le reazioni di deidrogenazione ossidativa del propano a propilene e di disidratazione ossidativa dell'alcool isopropilico a propilene e acetone su catalizzatori $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ e $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, mettendo in particolare evidenza la formazione di specie vanadile e di specie alcossidiche superficiali nel caso di $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, mentre

queste ultime risultano assenti nel caso di $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, potendosi allora correlare queste osservazioni con la maggiore selettività a propilene riscontrata in entrambi le reazioni su $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$.

I catalizzatori a base di $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ e il loro impiego nella deidrogenazione ossidativa del propano a propilene sono stati oggetto infine anche del lavoro presentato come poster con il titolo "Improvement of the selectivity to propylene by the use of cyclic, redox-decoupling conditions in propane oxidehydrogenation", da Nicola Ballerini e altri ricercatori dell'Università di Bologna e collegato ad un lavoro di ricerca svolto in collaborazione con Snamprogetti e EniTecnologie. In questo caso però l'attenzione si è spostata su diverse modalità di svolgimento della reazione ai fini di migliorare la selettività a propilene, cercando di limitare le reazioni di combustione consecutive che assumono sempre maggiore rilevanza all'aumentare della conversione del propano. È stato quindi studiato un metodo "ciclico", nel quale si effettua prima uno stadio di "riduzione", ponendo a contatto l'idrocarburo con il catalizzatore in forma ossidata, seguendone la progressiva perdita di attività, passando quindi ad uno stadio di "ossidazione" nel quale il catalizzatore ridotto viene posto in contatto con aria per ripristinare lo stato iniziale di ossidazione. Si è dimostrato che la selettività a propilene risulta sempre superiore a quella ottenibile nelle condizioni classiche di alimentazione del reattore con miscele propano-aria, risultando scarsamente influenzata dalla durata della "riduzione" pur modificandosi praticamente il meccanismo di deidrogenazione da ossidativo, a tempi brevi, a non ossidativo a tempi più lunghi.

Activation of Alkanes

The activation of alkanes is an industrially relevant topic owing to the increasing demand for lower alkenes (i.e. ethylene, propene, isobutene) and/or their oxidation products (i.e. acrylic acid, maleic anhydride). The communications in this session have particularly concerned catalysts for the isomerization of *n*-butane and the selective oxidation or the oxidative dehydrogenation of propane.

ABSTRACT