

Fig. 1 - I nanomateriali e la catalisi eterogenea

Giuseppe Bellussi
Div. Refining & Marketing
Eni SpA
San Donato Milanese (MI)
giuseppe.bellussi@eni.it

I NANOMATERIALI NEI PROCESSI CATALITICI INDUSTRIALI

In questa relazione, presentata in occasione della consegna all'autore della medaglia d'oro "Piero Pino" della SCI-Divisione di Chimica Industriale, sono ripercorse alcune tappe importanti della sua attività di ricerca e sviluppo presso i laboratori dell'Eni. Le conoscenze generate nella sintesi di nuovi materiali si intrecciano con lo sviluppo di catalizzatori innovativi e dei relativi processi catalitici industriali.

I nanomateriali e la catalisi eterogenea

Molti dei processi di trasformazione dell'industria chimica, avvengono in presenza di catalizzatori che consentono di accelerare la velocità di conversione e indirizzare la selettività della reazione verso i prodotti di maggiore interesse. L'efficienza dei processi dipende dalla scelta del reattore, dello schema di processo, delle condizioni di reazione, cioè da quell'insieme di conoscenze genericamente indicato come "reaction engineering", e dalla qualità del catalizzatore. Il catalizzatore costituisce il cuore del processo e le sue proprietà intrinseche: struttura, composizione chimica, forma, dimensione, porosità, area superficiale, determinano la qualità della prestazione (Fig. 1). La ricerca di nuovi materiali sempre più sofisticati e specializzati è quindi una

delle principali leve per l'innovazione di processo. Le zeoliti, cioè gli allumino-silicati cristallini porosi e i materiali a questi assimilabili, costituiscono una delle classi più interessanti di fasi attive utilizzabili per la produzione di catalizzatori eterogenei. La struttura cristallina porosa e la varietà composizionale e strutturale, offrono al chimico industriale uno strumento estremamente potente e versatile per orientare la selettività e l'attività di molti processi catalitici. Lo studio di nuove zeoliti e materiali zeolito-simili è stata una linea di attività di ricerca perseguita fino dalla metà degli anni Settanta presso i laboratori di ricerca e sviluppo dell'Eni di San Donato Milanese. Questa attività di ricerca ha portato all'individuazione di diversi nuovi materiali che hanno trovato applicazione in processi industriali realizzati dall'Eni o da società

esterne.

Nel seguito verranno passati in rassegna alcuni casi tra i più esemplificativi dei risultati ottenuti, seguendo la cronologia che dai primi anni Ottanta ci condurrà attraverso passato, presente e futuro di queste attività di ricerca (Schema 1).



Schema 1 - Cronologia della ricerca e tappe significative

La TS-1 e i processi di ossidazione selettiva

La titanio-silicalite (TS-1) è una silice cristallino-porosa, nella quale 2,5 atomi % di silicio sono sostituiti da titanio (Fig. 2). Il materiale fu scoperto da M. Taramasso nel 1978 [1], ma fu necessario negli anni successivi un lungo lavoro di squadra di numerosi ricercatori per scoprirne le caratteristiche, le proprietà e svilupparne le applicazioni fino alla scala industriale [2].

Della sintesi e caratterizzazione del materiale è stato ampiamente riportato nella letteratura scientifica e brevettuale. Può valere la pena sottolineare un aspetto peculiare di questo catalizzatore che fino ad ora è stato discusso solo marginalmente.

Fino agli anni Ottanta, alcune zeoliti avevano trovato applicazione in processi di catalisi industriale condotti ad alta temperatura con reagenti in fase gassosa. Tra gli esempi di applicazioni commerciali si possono citare quello della zeolite Y nei catalizzatori per Fluid Catalytic Cracking (FCC) e della ZSM-5 nell'alchilazione del benzene con etilene (processo Mobil-Badger) e nell'isomerizzazione degli xileni. Le reazioni di ossidazione selettiva in presenza di acqua ossigenata, per le quali fu sviluppata la TS-1, dovevano essere necessariamente condotte a bassa temperatura e in fase liquida. Queste condizioni erano nuove per l'utilizzo di catalizzatori zeolitici e molto sfidanti, poiché le limitazioni diffusive sia intra- che inter-cristalline apparivano come una barriera difficilmente superabile. Fu necessario sviluppare processi, in fase "slurry", nei quali il catalizzatore era costituito da particelle di dimensioni microniche di TS-1 legata. Il legante era costituito da piccole quantità di silice mesoporosa, mentre i cristalliti di TS-1 dispersi nella silice erano di dimensioni sub-microniche. Il procedimento di preparazione fu ottimizzato al fine di garantire alle particelle di catalizzatore la sufficiente resistenza meccanica per essere applicate in un processo di questo tipo [3]. La bassa concentrazione del legante rispetto alla fase attiva garantiva un'elevata attività specifica, le dimensioni sub-microniche dei cristalliti di TS-1 favorivano la diffusione intra-cristallina e la mesoporosità della silice legante, favoriva la diffusione inter-cristallina (Fig. 3).

Quindi il catalizzatore messo a punto per la nuova tipologia di applicazione era costituito da particelle nanoscopiche di materiale cristallino microporoso, disperse in una matrice di silice amorfa mesoporosa; si trattava quindi di un catalizzatore "hierarchically ordered" *ante litteram*, che è stato utilizzato a partire dal 1985, e per oltre venti anni, in un reattore industriale.

Da questo catalizzatore è stato possibile sviluppare diversi processi industriali che hanno trovato applicazione pratica. La prima realizzazione è stata a Ravenna nel 1985, quando EniChemSintesi realizzò un impianto industriale per l'ossidazione del fenolo a catecolo e idrochinone con acqua ossigenata e TS-1 della capacità di 12.000 t/anno [4]. Nello stesso sito fu anche realizzato l'impianto per la produzione industriale del catalizzatore.

Il secondo impianto fu realizzato grazie alle ricerche condotte presso i laboratori della Montedipe di Bollate (MI) e dell'Istituto Donegani di Novara, ove fu scoperto che la TS-1 era estremamente attiva e selettiva nell'ammozzimazione del cicloesano a cicloesanonossima, in presenza di ammoniaca e acqua ossigenata [5]. Nei primi anni Novanta fu costruito un impianto dimostrativo da 12.000 t/anno presso il petrolchimico di Porto Marghera e successivamente fu concessa una licenza alla società giapponese Sumitomo, che ha realizzato due impianti da 60.000 t/anno [6]. Nel frattempo l'attività sperimentale aveva confermato la possibilità di realizzare un nuovo processo: l'ossidazione del propilene a ossido di propilene con acqua ossigenata in presenza di TS-1 [7]. Il nuovo catalizzatore assicurava un'attività catalitica molto elevata anche a temperatura ambiente con selettività molto alte. Questi risultati, come nel caso dell'ammozzimazione, consentivano di ridurre la produzione di scarti e di prodotti secondari, migliorando sia l'economicità che la compatibilità ambientale del processo.

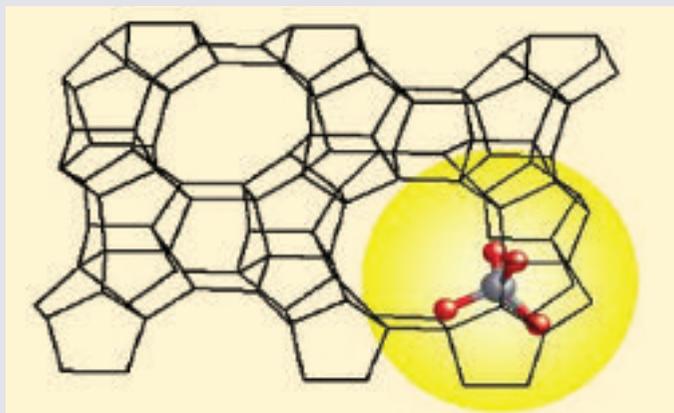


Fig. 2 - Struttura della titanio-silicalite (TS-1)

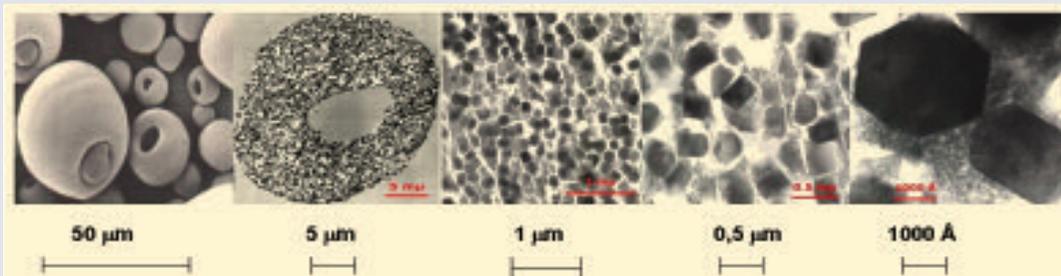


Fig. 3 - ingrandimenti crescenti del catalizzatore legato

Nel 1999/2000 fu costruito ed avviato presso il petrolchimico di Ferrara un impianto dimostrativo da 2.000 t/anno che confermò i risultati di laboratorio. Nel 2001 la divisione poliuretani dell'Eni, destinataria della tecnologia, fu venduta a Dow Chemical, che acquisì una quota del know-how sviluppato sul nuovo processo per ossido di propilene. Nel settembre del 2006 Dow e Basf annunciarono un'alleanza per la costruzione di un grande impianto per ossido di propilene (300.000 t/anno) presso lo stabilimento della Basf di Anversa [8a]. In una presentazione fatta dalla Basf nell'estate del 2006 [8b] fu confermato che il catalizzatore utilizzato nel nuovo processo era una TS-1 legata in pellets e utilizzata in un reattore a letto fisso.

Le silici meso e microporose (MSA, ERS-8) [9]

In uno dei metodi di sintesi utilizzato per la preparazione di TS-1, le quantità idonee di tetra-etil-silicato e tetra-etil-titanato vengono idrolizzate in una soluzione acquosa di tetrapropilammonio idrossido, generando una soluzione limpida. Questa soluzione viene posta in condizioni idrotermali a circa 180 °C per alcune ore. Curiosamente, dopo circa 1 ora ha luogo la prima formazione di precipitato solido e fin dai primi istanti questo solido è costituito da cristalli di TS-1. La cristallizzazione massiva si completa nel giro di pochi minuti. Questo comportamento ci ha indotto a studiare le proprietà del sol pochi istanti prima della formazione del primo precipitato. Abbiamo così osservato che la rapida gelfificazione per evaporazione di parte del solvente, seguita da essiccazione e calcinazione a 550 °C in aria di questo sol, porta alla formazione di una silice mesoporosa (MSA) con una distribuzione del diametro medio dei pori molto stretta. Inoltre nello spettro IR del solido amorfo si sono osservate alcune delle bande di vibrazioni strutturali tipiche della TS-1, suggerendo quindi che la silice fosse aggregata con un certo grado di ordine, non rilevabile mediante XRD. Aumentando la concentrazione di ione tetrapropilammonio (TPA⁺) nella soluzione acquosa e mantenendo inalterata la quantità degli altri reagenti, abbiamo osservato che era possibile

ottenere MSA, fino ad un rapporto molare limite (TPA⁺)/(Si+Al) oltre il quale, anziché ottenere MSA si otteneva una silice microporosa, denominata, ERS-8, che mostrava un picco di diffrazione allargato a bassi valori di 2θ nello spettro XRPD.

La spiegazione del comportamento osservato è schematizzata nella Fig. 4. Lo ione TPA⁺ nella soluzione acquosa tende a formare dei clusters il cui diametro medio è definito dalle condizioni di sintesi. Quando il volume della fase organica è inferiore al volume della fase inorganica, gli oligo-silicati circondano e si organizzano attorno al templante organico. Se le condizioni e la cinetica lo consentono, il progressivo ordinamento degli oligomeri attorno al templante porta alla nucleazione della fase cristallina. Se il processo è interrotto prima e la situazione congelata, è possibile ottenere un solido amorfo "spugnoso" in cui il diametro medio dei pori è in qualche misura definito dal diametro medio dei clusters organici che hanno determinato la porosità. Quando il volume del templante organico supera il volume della fase inorganica, gli oligo-silicati si strutturano in forme lamellari che intercalano la fase organica. Lo spessore dello strato organico è definito dalle condizioni di sintesi e la sua ripetizione nello spazio dà luogo alla formazione di un segnale di diffrazione ai bassi angoli dello spettro XRD. L'essiccazione porta ad una riduzione dello spessore dello strato organico associata alla perdita di acqua e coerentemente il picco di diffrazione si sposta a valori di 2θ più elevati. La calcinazione determina l'eliminazione della fase organica e un impaccamento delle lamelle. Il grado di impaccamento condiziona la dimensione media dei pori ed è determinabile anche dalla posizione finale del picco di diffrazione. Oltre alle silici è stato possibile preparare degli alluminosilicati che hanno mostrato interessanti proprietà catalitiche in reazioni acido-catalizzate. In particolare, nella seconda metà degli anni Ottanta, eravamo interessati a trovare degli acidi solidi che potessero sostituire il catalizzatore a base di acido fosforico su silice, che era impiegato industrialmente nell'oligomerizzazione del propilene a dare trimeri e tetrameri e nell'alchilazione del benzene con propilene. Il catalizzatore a base di MSA mostrò interessanti proprietà per

entrambe le reazioni. Nell'alchilazione del benzene a dare cumene [9f, 9i] fu individuata successivamente una zeolite con proprietà migliori, come vedremo più avanti, mentre fu portato allo sviluppo il processo di oligomerizzazione di olefine leggere su MSA [9f, 9i, 9o]. Lo studio fu orientato a potenziali applicazioni di raffineria e fu possibile preparare selettivamente un "jet-fuel" (cherosene per aviazione) di ottima qualità a partire da olefine leggere, con prestazioni stabili nel tempo e bassa velocità di disattivazione. Fu costruito un impianto pilota della capacità di

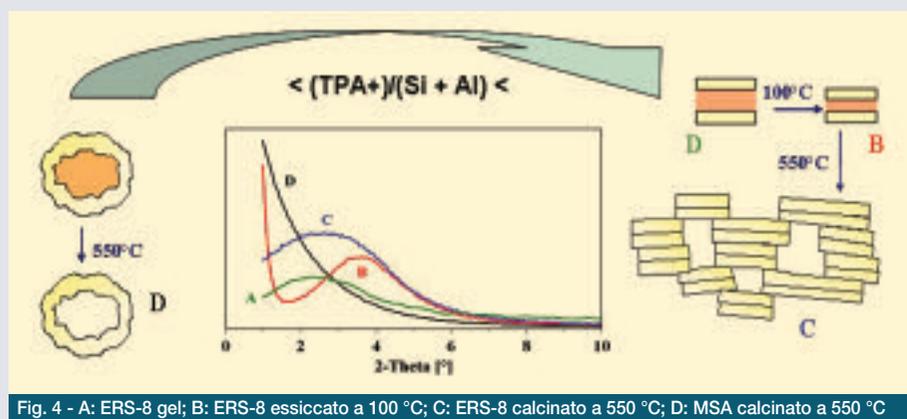


Fig. 4 - A: ERS-8 gel; B: ERS-8 essiccato a 100 °C; C: ERS-8 calcinato a 550 °C; D: MSA calcinato a 550 °C

circa 30 litri/giorno che operò con successo per circa un anno. Non ci fu il passaggio alla scala industriale a causa dei bassi ritorni economici. Oggi, con lo scenario profondamente mutato, si sta prendendo in considerazione l'ipotesi di ricorrere a questo processo per fare fronte alla crescente domanda di questo tipo di carburanti. Le proprietà e il know-how sviluppato nello studio dei materiali mesoporosi ha permesso di ottenere risultati significativi in varie applicazioni di interesse. L'ultima in ordine di tempo è un processo sviluppato in *joint-venture* tra Eni e UOP (Eco-finig) per la produzione di un biodiesel di elevata qualità mediante idro-deossigenazione degli oli vegetali.

Catalizzatori zeolitici per la sintesi di cumene e di etilbenzene

L'alchilazione del benzene con propilene a dare cumene, nella precedente pratica industriale era realizzata alla presenza di acidi minerali: acido fosforico su silice o acido cloridrico e alogenuri alchilici. La zeolite ZSM-5, che era utilizzata nel processo Mobil-Badger per la sintesi di etilbenzene, non era altrettanto efficace nella produzione di cumene a causa dell'elevata formazione di sottoprodotti e della rapida disattivazione. I risultati promettenti ottenuti con MSA ci indussero a considerare l'utilizzo di zeoliti a pori larghi per l'applicazione citata. Inoltre l'esperienza dell'impiego di zeoliti in fase liquida, ci servì per considerare queste condizioni anche per lo studio dell'alchilazione del benzene al fine di attenuare i problemi di stabilità del catalizzatore. Infatti, rispetto alla ZSM-5, che è una zeolite a pori medi, con zeoliti a pori larghi, a parità di dimensioni cristalline, ci si poteva attendere di avere limitazioni diffusive intra-cristalline meno severe. Le prove esplorative preliminari furono condotte con zeolite Y: operando a temperature inferiori a 200 °C e con l'alimentazione sostanzialmente in fase liquida si ottennero i primi risultati interessanti. Si presentò la necessità di aumentare la selettività verso l'alchilato e limitare la reazione indesiderata di oligomerizzazione dell'olefina. L'aumento del rapporto benzene/propilene in carica al reattore avrebbe aumentato la selettività, ma ridotto la capacità dell'impianto. Fu necessario cercare una zeolite più selettiva e poiché la selettività mostrata dalla zeolite Beta in altre reazioni ci aveva fatto sospettare che strutturalmente questo materiale potesse essere simile alla ZSM-5, ma con canali a porosità larga, ci concentrammo su questo materiale. Circa un anno dopo fu risolta la struttura della zeolite Beta e fu dimostrato che questo materiale era effettivamente una zeolite a pori larghi, con un sistema tridimensionale di canali interconnessi [10].

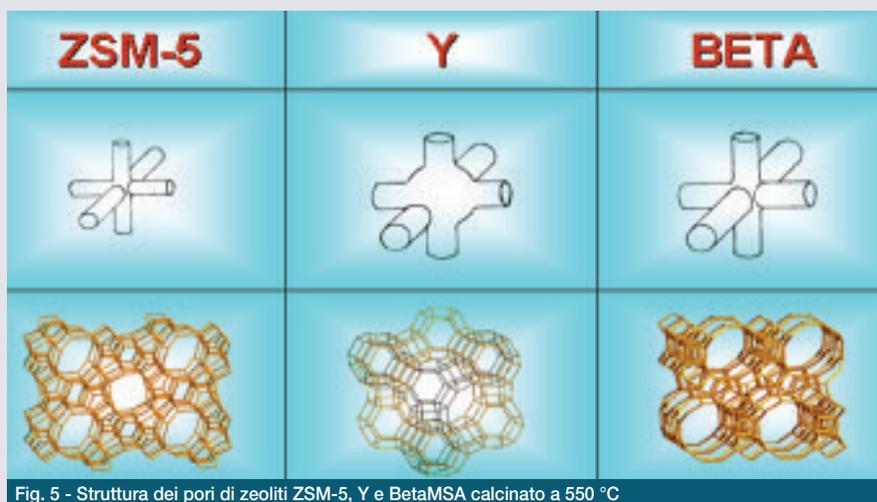


Fig. 5 - Struttura dei pori di zeoliti ZSM-5, Y e BetaMSA calcinato a 550 °C

I primi risultati ottenuti nell'alchilazione confermarono le attese: la zeolite Beta dal punto di vista delle limitazioni diffusive era migliore della ZSM-5 e confrontabile con la Y, ma l'assenza di gabbie ("cages") nella struttura la rendevano più selettiva di quest'ultima [11] (Fig. 5).

Risultati interessanti, furono ottenuti anche con un altro materiale a struttura incognita, la zeolite ERB-1 [12], ma lo sviluppo di processo venne condotto con la zeolite Beta che complessivamente sembrava un materiale più affidabile. In seguito si dimostrò che ERB-1 era isostrutturale con la zeolite MCM-22, che fu sviluppata da Mobil per la stessa applicazione. Nonostante la zeolite Beta fosse nota dal 1967, non erano state trovate fino ad allora applicazioni industriali e quindi questo materiale non era disponibile commercialmente. L'assenza di applicazioni era probabilmente conseguenza della sintesi difficile e scarsamente riproducibile e dall'inadeguata conoscenza della struttura del materiale. Fu necessario sviluppare una procedura di sintesi della zeolite, attività che fu condotta su un impianto polifunzionale del petrolchimico di Ravenna, e poi studiare la messa a punto del catalizzatore industriale autoprodotta [11b]. Nel maggio del 1996 fu riempito il primo rettore industriale presso lo stabilimento di Porto Torres, sostituendo il vecchio catalizzatore con il nuovo a base zeolitica. Il catalizzatore restò in operazione senza altri interventi per oltre 5 anni; tutto l'impianto venne in seguito convertito con la nuova tecnologia, a pari volume di reazione, arrivando a una capacità di circa 300.000 t/anno, cioè più del 50% della capacità precedente. Parallelamente era stata avviata un'attività di ricerca volta a implementare l'uso del nuovo catalizzatore zeolitico, anche per l'alchilazione del benzene con etilene.

Fu costruito un impianto pilota presso il petrolchimico di Mantova e fu sviluppata una nuova tecnologia per sintesi di etilbenzene [13]. Il primo impianto da 650.000 t/anno è stato avviato da NPC su licenza della società Polimeri Europa, ad Assaluyeh (Iran) nella prima metà del 2008.

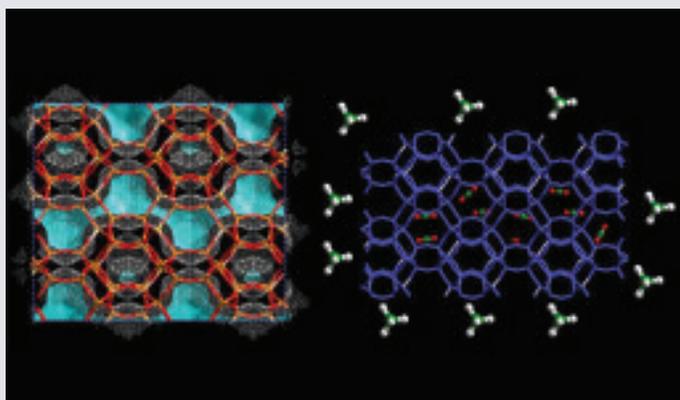


Fig. 6 - Rappresentazione della struttura porosa della zeolite ERS-7 e simulazione della separazione di metano da anidride carbonica

La purificazione del gas naturale [14]

Le separazioni e purificazioni di miscele gassose sono operazioni che spesso entrano negli schemi dei processi di conversione. Una separazione di particolare rilevanza per l'industria petrolifera è la separazione del metano dagli altri componenti gassosi che normalmente si trovano nel gas naturale secco, cioè azoto, anidride carbonica e acido solfidrico. Queste separazioni sono onerose perché avvengono o mediante trattamenti criogenici o mediante estrazioni con opportuni composti chimici. La separazione mediante tecniche di adsorbimento su solidi e rilascio mediante variazioni di pressione o temperatura (PSA, TSA) sarebbero più pratiche ed economiche, se fossero disponibili adsorbenti solidi abbastanza selettivi e performanti. Anche in questo campo le zeoliti sono state ampiamente studiate, ma non sono state trovate applicazioni diffuse o per la scarsa selettività o per l'intervallo troppo ampio di pressione o temperatura necessario per avere rilasci reversibili dei gas adsorbiti. A questo riguardo può essere di interesse riportare un esempio delle potenzialità di nuovi materiali in questo campo. La zeolite ERS-7 è una zeolite originale a pori piccoli sintetizzata nei laboratori dell'Eni. Essa è caratterizzata dalla presenza di un sistema monodimensionale di canali aventi una

sezione con diametro medio $3,5 \times 4,3 \text{ \AA}$. Su questi canali si aprono delle grosse cavità, rappresentate dall'ombreggiatura azzurra nella Fig. 6. Mentre le molecole di anidride carbonica riescono ad entrare facilmente nelle finestre costituite dalla sezione dei canali, il metano, di dimensioni maggiori, è più ostacolato; quindi, in determinate condizioni, solo l'anidride carbonica riesce ad entrare accumulandosi nelle grosse cavità. Questo consente di separare efficacemente le due specie molecolari diverse e di rilasciare la specie trattenuta, più rapidamente di altri materiali quali la zeolite 13X o la Paulingite, che fino ad ora erano considerati tra i più efficienti per questa separazione (Fig. 7).

Additivo per catalizzatori di cracking in letto fluido

Con l'esempio esposto al paragrafo precedente, ci siamo spostati sull'asse temporale al presente o al futuro prossimo. In questo ambito una tematica particolarmente interessante è quella degli additivi per la produzione di idrocarburi leggeri mediante cracking catalitico in letto fluido (FCC). Storicamente, la ricerca sulle zeoliti ha avuto tra gli obiettivi più ambiti l'individuazione di materiali in grado di aumentare la conversione della frazione pesante in idrocarburi leggeri. Questo tema ha spinto la ricerca sui materiali verso la sintesi di zeoliti con pori extra-larghi, ricerca che ha avuto successo solo parziale, poiché i materiali con pori extra-larghi ottenuti, hanno in genere mostrato una non sufficiente stabilità ai trattamenti idrotermali per essere utilizzati nell'applicazione indicata. Lo scenario attuale ha ulteriormente stressato l'importanza di aumentare la conversione del residuo ("bottom"). Ad esempio in Europa, l'utilizzo di olio combustibile sta diminuendo fortemente come pure la domanda di benzina; al contrario è in forte aumento la domanda di gasolio per autotrazione. Un processo FCC tradizionale produce gas, olefine, benzina, e le cosiddette frazioni LCO ("Light crude oil") e HCO ("Heavy crude oil"). Le frazioni LCO e HCO sono frazioni ad alto contenuto di composti aromatici; la prima è un distillato medio con curva di ebollizione pros-

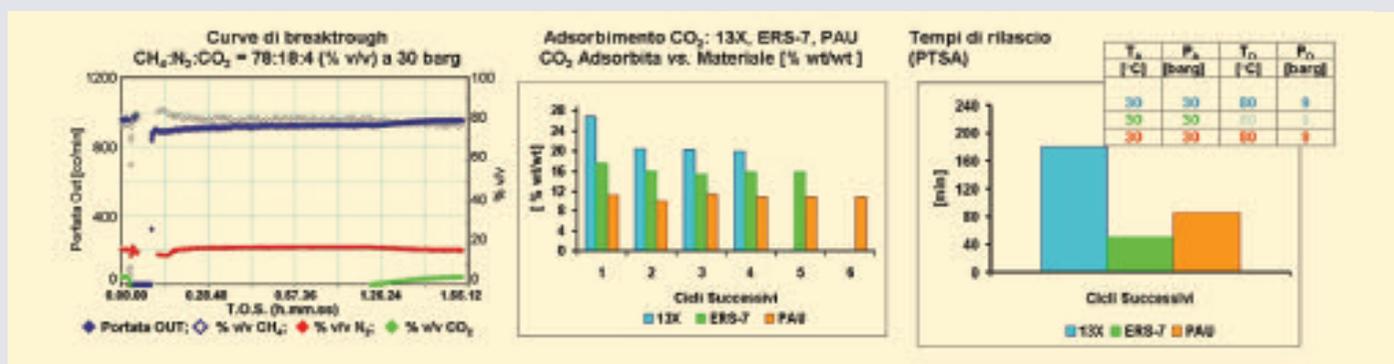


Fig. 7 - a) Curve di breakthrough di ERS-7 con CH_4 , CO_2 , N_2 ; b) Adsorbimento di CO_2 , confronto tra zeoliti 13X, Paulingite e ERS-7; c) Tempi di rilascio della CO_2 in condizioni PTSA delle zeoliti 13X, Paulingite e ERS-7

sima a quella del gasolio, la seconda è una frazione più pesante. Entrambe oggi sono destinate alla produzione di “bunker” (olio combustibile) o di bitumi. Le tendenze indicate e l’aumento del prezzo del petrolio hanno aumentato notevolmente la spinta a convertire queste frazioni a distillati medi utilizzabili nella produzione di benzine o soprattutto di gasolio.

Recentemente sono stati messi in commercio degli additivi che hanno lo scopo di aumentare la conversione del residuo del processo FCC; tuttavia questi prodotti mostrano anche una spiccata tendenza ad aumentare la produzione di coke, che penalizza pesantemente la gestione del processo. Lo studio sui materiali ci ha portato all’individuazione di un additivo originale che mostra le premesse per raggiungere l’obiettivo indicato. Poiché sono state recentemente depositate alcune domande di brevetto, non è ancora possibile pubblicare informazioni sul nuovo additivo.

Di seguito vengono riportati dei dati di confronto ottenuti su un reattore standard per lo studio dei catalizzatori per FCC: il Micro Activity Test Reactor (MAT) (Fig. 8). Nella Fig. 8 è riportato il confronto tra le prestazioni di un catalizzatore per FCC alla temperatura di 560 °C e quelle dello stesso con l’aggiunta dell’additivo a due temperature: 560 °C e 520 °C [15]. Si vede che l’additivo permette di ottenere la stessa conversione a una temperatura inferiore di 40 °C, mentre quando si opera alla stessa temperatura si osserva un aumento di conversione di circa il 10% della frazione più pesante (LCO + HCO). La selettività a benzina è sempre più elevata operando alla presenza del nuovo additivo. Il rapporto LCO/HCO nei prodotti aumenta a favore della frazione più leggera. In sostanza, l’aggiunta dell’additivo promuove un forte aumento della conversione della frazione HCO, che si trasforma prevalentemente in LCO e benzina. I risultati sono stati ottenuti regolando la conversione del catalizzatore additivato in modo da mantenere una produzione di coke costante rispetto allo standard. Queste proprietà possono essere sfruttate per lo sviluppo di una tecnologia in grado di modificare la produzione mediante FCC nella direzione indicata sopra.

Nuovi materiali

In questa review abbiamo visto come la progressione nello sviluppo di nuovi materiali abbia portato dopo un certo periodo di tempo allo sviluppo di processi innovativi. Il proseguimento della ricerca di nuovi materiali è quindi necessario per costruire le basi della futura innovazione di processo. Abbiamo quindi perseguito con continuità lo studio della sintesi di zeoliti, che anche negli ultimi anni ci ha portato all’individuazione di nuovi materiali che sono attualmente allo studio (ERS-10, ERS-11, ERS-12) [16]. Questo campo di esplorazione è comunque stato ampiamente investigato da numerosi gruppi di ricerca in tutto il mondo da circa cinquant’anni e delle circa 180 strutture zeolitiche conosciute, solo una decina ha trovato applicazione industriale in catalisi. Questo indica la necessità di individuare classi di materiali nuove per composizione e proprietà per rispondere alle esigenze dell’innovazione di processo.

Una nuova classe di materiale particolarmente interessante è quella delle silici mesoporose modificate con gruppi organici (PMO’s: Periodic Mesoporous Organosilica) [17a]. Inizialmente le silici mesoporose erano modificate con trattamento post-sintesi, agganciando ai terminali -SiOH dei gruppi organici; più recentemente sono state inserite delle molecole organiche a ponte tra due atomi di silicio nel network inorganico, utilizzando nella sintesi dei materiali dei composti alchilidisilossani del tipo: $_3(\text{RO})\text{-Si-R}'\text{-Si}(\text{OR})_3$. Un recente risultato particolarmente interessante riguarda una silice mesoporosa le cui pareti sono costituite da tetraedri di silice che intercalano molecole di benzene [17b]. Questi risultati ci hanno sollecitato a studiare la possibilità di sintetizzare silicati o allumino-silicati cristallini e porosi, con molecole organiche inserite nel reticolo cristallino in posizioni strutturali.

Questa possibilità dovrebbe permettere di generare nuove strutture con proprietà chimiche, fisiche e geometriche originali rispetto alle strutture note. Ripartendo dalle procedure di sintesi utilizzate per produrre in laboratorio le zeoliti naturali, e impiegando alchilidisilossani come fonte di silice, è stato possibile ottenere sei nuovi

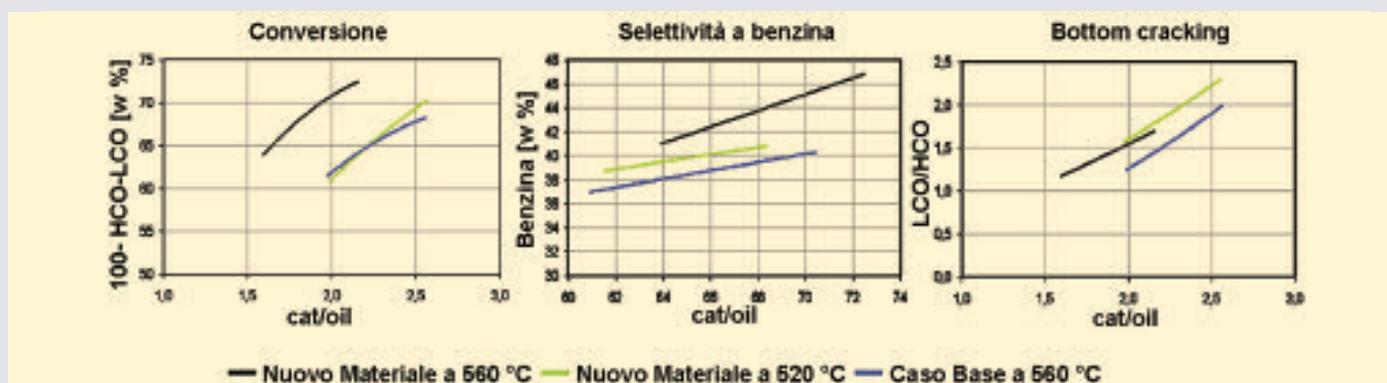


Fig. 8 - Confronto tra le prestazioni di un catalizzatore standard, rispetto allo stesso additivato con il nuovo materiale (prove condotte a iso-coke)

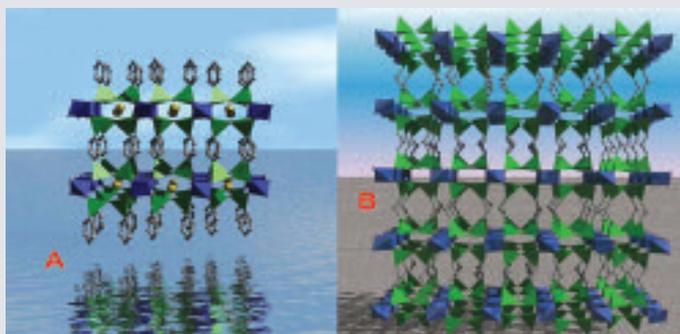
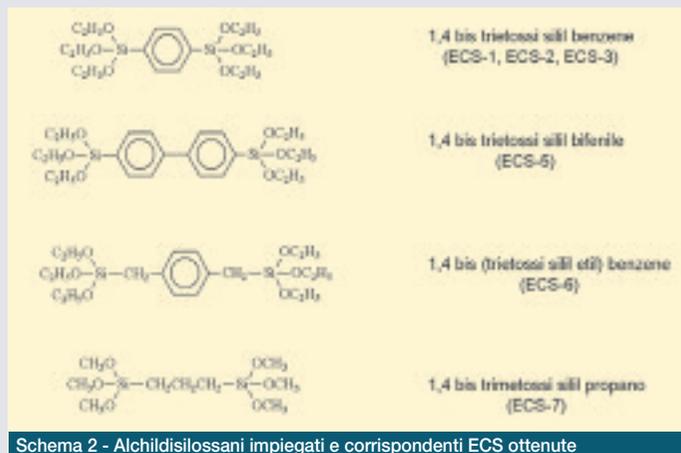


Fig. 9 - A: struttura di ECS-2; B: modello strutturale di ECS-7

allumino-silicati appartenenti alla nuova classe di materiali ibridi, organico-inorganico, cristallini, che abbiamo denominato ECS (EniCarbonSilicates) [18]. Dalle analisi porosimetriche, tre di questi sembrano materiali compatti (ECS-2, ECS-6, ECS-7), mentre gli altri tre sono porosi e potrebbero avere una porosità strutturale (ECS-1, ECS-3, ECS-5). I nuovi materiali sono stati ottenuti a partire dalle fonti di silice indicate nello Schema 2. Per alcuni di questi è stato possibile risolvere la struttura o costruire un modello strutturale. Sfortunatamente le strutture risolte sono entrambe a bassa porosità (ECS-2, ECS-7).

In entrambi i casi, la struttura è costituita da strati aluminosilicati alternati a strati organici. Gli strati inorganici sono attraversati da canali delimitati da sezioni a sei tetraedri. All'interno di questi canali

si trovano gli ioni (Na^+ o K^+) necessari per neutralizzare la carica negativa generata dalla presenza dell'alluminio (Fig. 9). Come per gran parte delle zeoliti naturali, il rapporto atomico Si/Al in questi composti è prossimo a 1, quindi è molto elevato il numero di controioni necessari a neutralizzare la carica del reticolo cristallino. Per i composti con porosità più interessante non abbiamo ancora informazioni dirette sulle strutture, ma la microscopia elettronica ci ha fornito informazioni utili per avanzare un'ipotesi su almeno uno dei materiali: ECS-5. Se confrontiamo le microscopie elettroniche TEM di ECS-2, ECS-7 e ECS-5 (Fig. 10), possiamo osservare in tutti i casi la presenza degli strati alternati organici (più scuri) e inorganici (più chiari). Osservando le tre micrografie prese agli stessi ingrandimenti, si vede che lo spessore di entrambi gli strati nel caso di ECS-5 è superiore a quello degli altri due materiali. Inoltre, osservando un ingrandimento maggiore di ECS-5, possiamo chiaramente rilevare la presenza dell'apertura dei canali nel bordo degli strati inorganici. Questa osservazione e la natura del precursore siliceo utilizzato per la sintesi di questo materiale, ci lascia sperare sulla possibilità che ECS-5 abbia una porosità strutturale maggiore rispetto a quella degli altri due materiali utilizzati nel confronto. Partendo da questi risultati, il percorso per giungere a eventuali sbocchi applicativi è ancora lungo. Comunque la struttura e la composizione chimica di questi allumino-silicati ibridi e cristallini appaiono molto interessanti per varie applicazioni di potenziale interesse, non solo nell'ambito della catalisi eterogenea, ma anche per altri settori, come l'ottica o l'elettronica.

Conclusioni

Il mutamento dello scenario internazionale, le variazioni del prezzo del petrolio e le stringenti esigenze di carattere ambientale, hanno aumentato la necessità di innovazione tecnologica anche in comparti industriali maturi, come quelli della raffinazione e della petrolchimica. Nuovi obiettivi di riduzione dei consumi energetici e di selettività nei processi di conversione richiedono l'utilizzo di catalizzatori sempre più sofisticati e performanti. Mi auguro che gli esempi riportati in questa review siano stati sufficientemente convincenti per dimostrare come le ricerche nel campo dei nanomateriali possano contribuire a sostenere l'innovazione nei processi di trasformazione. La complessità dei temi trattati e la necessità di mettere in campo competenze multidisciplinari devono essere di stimolo per le nostre università e le nostre industrie a adeguare i programmi di ricerca verso obiettivi sempre più sfidanti e sistemi organizzativi più efficienti.

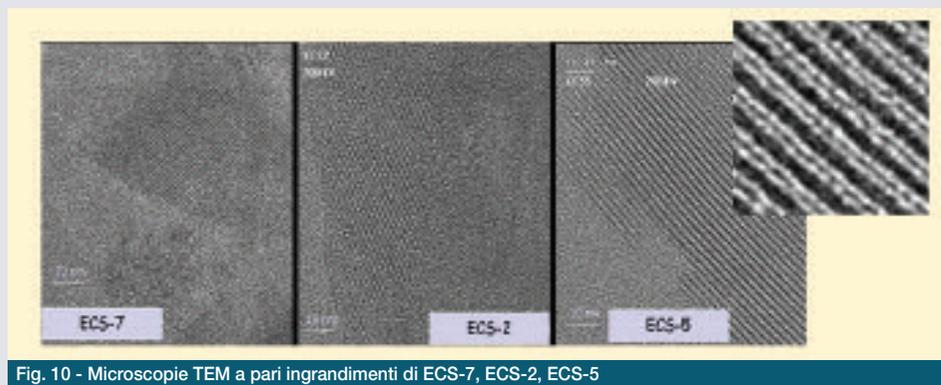


Fig. 10 - Microscopie TEM a pari ingrandimenti di ECS-7, ECS-2, ECS-5

Ringraziamenti: Trattando lavori svolti in un periodo esteso come quello considerato, la lista delle persone coinvolte è molto lunga. Per questo motivo ho preferito citare tutti coloro che a vario titolo sono stati parte attiva nei lavori descritti, attraverso i contributi bibliografici, sia di letteratura scientifica che brevettuale. Un grazie particolare all'Eni, non solo per avermi concesso l'autorizzazione a pubblicare questo lavoro, ma per avere sostenuto un'attività di ricerca esplorativa e ad alto rischio per un periodo così lungo nonostante il mutamento degli scenari e delle condizioni.

Bibliografia

- [1] a) M. Taramasso *et al.*, *It. Pat. Appl.* Nr. 28323 MI A79, 21 Dic. 1979; b) M. Taramasso *et al.*, *It. Pat. Appl.* Nr. 22844 MI A78, 22 Giu. 1978; c) G. Perego *et al.*, *Stud. on Surf. Sci. and Catal.*, 1986, **28**, 129; d) G. Bellussi, V. Fattore, *Stud. on Surf. Sci. and Catal.*, 1991, **69**, 79; e) G. Bellussi *et al.*, *J. of Catal.*, 1992, **133**, 220; f) R. Millini *et al.*, *J. of Catal.*, 1992, **137**, 497; g) B. Notari, *Catalysis Today*, 1993, **18**(2), 163; h) G. Bellussi, M. Rigutto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, **85**, 177; i) G. Perego *et al.* (Eds.), *Molecular Sieves Sci. and Technol.*, Springer Verlag, Vol. 1, 1998, 187; l) R. Millini *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, **35-36**, 387; m) C. Perego *et al.*, *Appl. Catal. A: General*, 2001, **221**, 63.
- [2] G. Bellussi, V. Fattore, *Chimica e Industria*, 2003, **85**(4), 15.
- [3] a) F. Buonomo *et al.*, *It. Pat. Appl.* Nr. 20115 MI A83, 17 Mar. 1983; b) G. Bellussi *et al.*, *It. Pat. Appl.* Nr. 20457 MI A85, 23 Apr. 1983; c) G. Bellussi *et al.*, *It. Pat. Appl.* Nr. 22075 MI A86, 22 Ott. 1986.
- [4] a) A. Esposito *et al.*, *It. Pat. Appl.* Nr. 20262 MI A82, 19 Mar. 1982; b) U. Romano *et al.*, *Chimica e Industria*, 1990, **72**(7) 610; c) F. Maspero, *Chimica e Industria*, 1992, **75**(4) 291; d) G. Bellussi, C. Perego in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl *et al.* (Eds.), Wiley-VCH, 1997, Vol. 5, p. 2329-2334.
- [5] a) P. Roffia *et al.*, *It. Pat. Appl.* Nr. 21511 MI A85, 10 Lug. 1985; b) P. Roffia *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1990, **55**, 43; c) P. Roffia *et al.*, *Chimica e Industria*, 1990, **72**(7), 598; d) A. Zecchina *et al.*, in *New Frontiers in Catalysis*, Proc. of the 10th International Congress on Catalysis, L. Guzzi *et al.* (Eds.), Elsevier Science Publishers B.V. 1992, 875.
- [6] X. Zhang *et al.*, *Appl. Catal. A: General*, 2006, 307, 222.
- [7] a) C. Neri *et al.*, *It. Pat. Appl.* Nr. 22608 MI A82, 28 Lug. 1982; b) M.G. Clerici *et al.*, *J. of Catal.*, 1991, **129**, 159; c) M.G. Clerici, P. Ingallina, *J. of Catal.*, 1993, **140**, 71; d) P. Ingallina *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, **92**, 31.
- [8] a) <http://www.dow.com/propyleneoxide/news/20060927a.htm>; b) M. Gomez <http://pireecci.ucsb.edu/Summer%20Schools.htm>
- [9] a) G. Bellussi *et al.*, *It. Pat. Appl.* Nr. 20494 MI A88, 6 Mag. 1988; b) F. Cavani *et al.*, *It. Pat. Appl.* Nr. 20495 MI A88, 5 Giu. 1988; c) G. Bellussi *et al.*, *It. Pat. Appl.* Nr. 20744 MI A90, 22 Giu. 1990; d) M. Brunelli *et al.*, *It. Pat. Appl.* Nr. 02651 MI A91, 04, Ott. 1991; e) S. Peratello *et al.*, *It. Pat. Appl.* Nr. 03276 MI A91, 06, Dic., 1991; f) G. Bellussi *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, **84A**, 85; g) G. Perego *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **105** 205; h) A. Corma *et al.*, *Appl. Catalysis A*, 1997, **152**(1), 107; i) C. Perego *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, **27**(2-3), 345; l) S. Peratello *et al.*, *Catalysis Today*, 1999, **52**, 271; m) C. Rizzo *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2001, **140**, 401; n) C. Rizzo *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2002, **144**, 625; o) C. Flego *et al.*, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 2003, **204-205**, 581.
- [10] M.M.J. Treacy, J.M. Newsam, *Nature*, 1988, **332**(6161), 249.
- [11] a) F. Cavani *et al.*, *It. Pat. Appl.* Nr. 22412 MI A89, 16 Nov. 1989; b) G. Girotti, O. Cappellazzo, *It. Pat. Appl.* Nr. 01252 MI A94, 16 Giu. 1994; c) G. Bellussi *et al.*, *J. of Catal.*, 1995, **157**, 227; d) C. Perego *et al.*, *Microporous Materials*, 1996, **6**(5), 395; e) G. Bellussi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2004, **154**, 53.
- [12] a) G. Bellussi *et al.*, *It. Pat. Appl.* Nr. 20670 MI A87, 26 Mag. 1987; b) R. Millini *et al.*, *Microporous Materials*, 1995, **4**, 221.
- [13] a) E. Bencini *et al.*, *It. Pat. Appl.* Nr. 02704 MI A95, 21 Dic. 1995; b) E. Bencini, G. Girotti, *It. Pat. Appl.* Nr. 02712 MI A2002, 20 Dic. 2002; c) G. Girotti *et al.*, *It. Pat. Appl.* Nr. 02603 MI A96, 12 Dic. 1996; d) C. Perego, P. Ingallina, *Catalysis Today*, 2002, **73**(1), 3; e) L. Forni *et al.*, *Appl. Catal. A: General*, 1993, **103**(1), 173; f) L. Forni *et al.*, *Appl. Catal. A: General*, 1995, **121**(2), 261; g) F. Cavani *et al.*, *Appl. Catal. A: General*, 2002, **226**(1), 31; e) I. Rossetti *et al.*, *Appl. Catal. A: General*, 2005, **292**, 118.
- [14] a) L. Carluccio *et al.*, *It. Pat. Appl.* Nr. 002037 MI A94, 6 Ott. 1994; b) B.J. Campbell *et al.*, *Chem Commun.*, 1998, 1725; c) A. Carati *et al.*, *It. Pat. Appl.* Nr. 001231 MI A2006, 26 Giu. 2006.
- [15] Risultati non pubblicati.
- [16] a) L. Carluccio *et al.*, *It. Pat. Appl.* Nr. 00556 MI A96, 21 Mar. 1996; b) S. Zanardi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**(21), 4109; c) C. Perego *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2001, **135**, 29 O 01; d) R. Millini *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, **74**, 59; e) S. Zanardi *et al.*, *J. Porous Mater.*, 2007, **14**, 315; f) R. Millini *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2002, **142**, 61.
- [17] a) F. Hoffmann *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 3216; b) S. Inagaki *et al.*, *Nature*, 2002, **416**, 304.
- [18] a) G. Bellussi *et al.*, *It. Pat. Appl.* Nr. 00158 MI A2006, 7 Ago. 2006; b) G. Bellussi *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, **113**(1-3), 252.

Nanomaterials in Industrial Catalytic Processes

The development of catalytic processes, is highly dependent on the evolution of various disciplines related to catalysts (Material Sciences, Nanotechnology) and processes (Reaction Engineering). Over the past three decades, the laboratories of Eni have given a significant contribution to these disciplines, through the development of new materials, new catalysts and innovative conversion processes in the areas of petrochemicals and refining. This review presents the most significant results obtained in the past, the researches under development as well as the prospects for the future.