
Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

DOTTORATO DI RICERCA
CHIMICA INDUSTRIALE

Ciclo XXI

Settore scientifico disciplinari di afferenza: Chim. 04

TITOLO TESI

**NUOVI CATALIZZATORI PER L'IDROGENAZIONE,
L'IDROGENOLISI/RING-OPENING DI COMPOSTI
AROMATICI POLICICLICI**

Presentata da: **DOTT. ANTONIO GAMBATESA**

Coordinatore Dottorato

Relatore

PROF. LUIGI ANGIOLINI

PROF. ANGELO VACCARI

Esame finale anno 2009

1. INTRODUZIONE

La crescente richiesta di autovetture a motore diesel, abbinata all'introduzione di normative con specifiche sempre più stringenti sulla riduzione del contenuto di idrocarburi aromatici e di zolfo nonché l'incremento del numero di cetano nei carburanti, ha obbligato le maggiori compagnie petrolifere a focalizzare le proprie risorse sull'ottenimento di elevati quantitativi di combustibili diesel con migliori caratteristiche qualitative e quindi una migliore compatibilità ambientale. Questo obiettivo non può essere raggiunto con semplici modifiche degli attuali processi di raffinazione, ma richiede il trattamento catalitico di frazioni di minor valore, mediante reazioni di idrogenazione e di idrogeno lisi/ring-opening.

Tuttavia, se da un lato esiste la necessità di eliminare gli idrocarburi aromatici ed incrementare il numero di cetano (CN), dall'altro occorre tener conto della limitata disponibilità di idrogeno in raffinazione. L'attività di ricerca della presente Tesi di Dottorato era finalizzata allo sviluppo di nuovi catalizzatori per l'incremento della qualità nei combustibili diesel. Sono state studiate le proprietà chimico-fisiche dei catalizzatori preparati per impregnazione determinandone l'attività e la stabilità nell'idrogenazione della tetralina (scelta come molecola modello) sotto pressione di H_2 in funzione dei vari parametri di reazione, per valutarne la possibilità d'impiego industriale nelle reazioni di idrogenazione e di idrogenolisi/ring-opening delle frazioni policicliche aromatiche.

2. RASSEGNA BIBLIOGRAFICA

2.1. PROBLEMATICHE LEGATE ALL'UTILIZZO DEL DIESEL

2.1.1. Attuali richieste e prospettive

Il mercato del gasolio in Europa può essere suddiviso in due settori con opposte esigenze [1]:

- 1) il mercato del riscaldamento, della produzione di energia, ecc., la cui domanda sta diminuendo nel tempo per l'aumentato utilizzo del gas naturale;
- 2) il mercato dei trasporti che, al contrario, si sta ampliando sempre più. Questo incremento della domanda è giustificata in parte dai vantaggi fiscali offerti in alcuni paesi europei all'impiego del diesel. Inoltre, l'evoluzione dei motori diesel sembra poter offrire una maggiore efficienza energetica se paragonata a quelli a benzina.

Questa situazione ha creato un forte squilibrio fra domanda ed offerta (Tabella 1): in Europa il diesel ha un maggiore utilizzo se confrontato con la benzina, con un volume complessivo pari a 110 milioni di t/anno (dati relativi agli anni 1993-95), mentre il consumo mondiale è di 460 milioni di t/anno [2].

| | Benzina (10⁶ t) | Diesel (10⁶ t) |
|---------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Europa | 132 | 110 |
| USA | 330 | 86 |
| Mondo | 720 | 460 |

Tabella 1. Consumi di diesel e benzina nel mondo [2].

2.1.2. Composizioni attuali e specifiche richieste

Il diesel è una miscela di frazioni provenienti dalla distillazione del petrolio, da unità di hydrocracking e da vari trattamenti termici. I suoi principali componenti sono gli idrocarburi aromatici, i nafteni, le cicloparaffine, le iso- e le n-paraffine, le olefine; essi bollono generalmente fra 200°C e 360°C ed hanno un numero di atomi compreso fra C₁₂ e C₂₅. Sono inoltre presenti piccole quantità di

eterocomposti, contenenti zolfo o azoto. La composizione del diesel è molto importante, poiché influisce sulle sue caratteristiche: accensione del combustibile (definita dal numero di cetano), densità, volatilità, potere calorifico, tendenza a dare fumi e comportamento alle basse temperature. Nessuna delle classi di idrocarburi prima citate soddisfa pienamente tutti i requisiti: ad esempio, le n-paraffine hanno ottime proprietà di accensione e bassa tendenza a dare fumi, ma mostrano viceversa un basso potere calorifico (Tabella 2) [3].

| | Ignition quality | Cold flow properties | Volumetric calorific value | Density |
|---------------------|------------------|----------------------|----------------------------|----------|
| <i>n</i> -Paraffins | good | poor | low | low |
| Isoparaffins | low | good | low | low |
| Olefins | low | good | low | low |
| Naphthenes | moderate | good | moderate | moderate |
| Aromatics | poor | moderate | high | high |

Tabella 2. Proprietà delle varie classi di idrocarburi in funzione del loro utilizzo come combustibili diesel [3].

Variando una delle proprietà del combustibile, si possono avere effetti diversi secondo la tecnologia motoristica impiegata: infatti l'effetto osservato su un motore ad iniezione indiretta (IID) può essere differente o, addirittura, opposto se valutato su di un motore ad iniezione diretta (ID) tipo heavy-duty (HD), essendo molto diverse le condizioni di funzionamento [4].

2.1.3. Caratteristiche dei combustibili diesel

2.1.3.1. Numero di cetano

Il numero di cetano di un combustibile indica la spontaneità di accensione quando viene iniettato nei cilindri ed influenza l'avviamento a freddo del motore, la quantità di emissioni inquinanti ed il rumore prodotto. Indagini sperimentali, tra le quali il programma EPEFE svolto nell'ambito del Progetto EU *Auto/Oil 1*, hanno mostrato come l'incremento del numero di cetano tenda a diminuire la durata del regime transitorio termico del motore dopo l'avviamento a freddo e determini la riduzione degli inquinanti nei gas di scarico. La figura 1

[5] evidenzia come le emissioni di NO_x si riducano all'aumentare del numero di cetano [6-8].

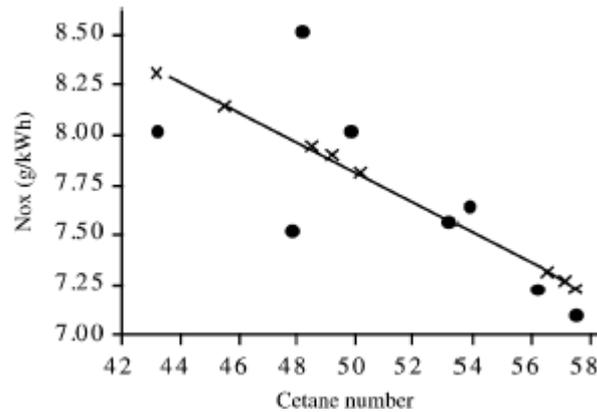


Fig. 1. Effetto del numero di cetano sulle emissioni di NO_x [5].

L'effetto è particolarmente accentuato per l'emissione degli idrocarburi e degli ossidi di azoto, sia nei motori ID-HD che nei motori IID-LD (light-duty) [4].

Il numero di cetano (CN) viene usualmente determinato mediante il test ASTM-D613 [9] ed è uguale a quello di una miscela teorica avente la stessa qualità di accensione del combustibile. Esso viene calcolato in accordo con l'equazione:

$$\text{CN} = \% \text{ esadecano} + 0.15 * \% \text{ HMN}$$

Esadecano (cetano) è lo standard con CN = 100

2,2,4,4,6,8,8,-Eptametil-nonano (HMN) è lo standard con CN = 15;

Questo test richiede 0.8-1.0 L di combustibile e non è perciò sfruttabile nelle prove preliminari di sviluppo di un catalizzatore, dove si ottengono solo piccoli volumi di prodotto. A questo scopo, sono stati sviluppati metodi alternativi [10-14] per determinare il numero di cetano, correlandolo alle proprietà chimiche e fisiche del combustibile. Alcuni di questi metodi sono focalizzati esclusivamente sul greggio e non hanno trovato utilizzazione nei combustibili ottenuti per oligomerizzazione catalitica di olefine a catena corta. Il miglior metodo sviluppato fino ad oggi utilizza la risonanza magnetica nucleare al protone (H-NMR). Diversi studi sono stati effettuati nel

tentativo di correlare i dati ottenuti via H-NMR con il numero di cetano [15-31]: uno dei risultati più interessanti è la relazione (2), proposta da O' Connor et al [29], basata sul rapporto fra il numero di gruppi CH₃ e CH₂ presenti nella frazione idrocarburica:

$$CN = 2.34 + 35.4 \cdot (CH_2/CH_3) \quad (2)$$

e la regressione non lineare (3) derivata da essa:

$$CN = 1.8 + 43.8 \cdot (CH_2/CH_3)^2 + 0.69 \cdot (CH_2/CH_3)^3 \quad (3)$$

Questo metodo presenta una buona correlazione con il numero di cetano determinato via ASTM-D613 nell'intervallo tra 29 e 52, anche se risente fortemente della natura degli idrocarburi presenti.

Recentemente, Catani et al. [30] hanno mostrato come la precedente equazione sottostimi significativamente il numero di cetano, con scarsa attendibilità soprattutto per le paraffine ramificate con lunghezza della catena compresa tra C₁₀-C₂₀ (Fig. 2A). E' stato proposto un nuovo algoritmo (4) basato sia sulla struttura degli idrocarburi (percentuale di ramificazione, quantità di -CH₂ vicinali e quantità dei gruppi isopropilici terminali nella catena idrocarburica) che sulle loro proprietà fisiche [punto di ebollizione (BP)], che fornisce una migliore correlazione tra i dati calcolati e quelli ottenuti col metodo ASTM-D613 per un elevato numero di paraffine (Fig. 2B):

$$CN = 31.7 + 0.05 \cdot BP + 0.99 \cdot \%_{ramif.} + 3.78 \cdot CH_{2vicin.} + 7.91 \cdot i\text{-propil} \quad (4)$$

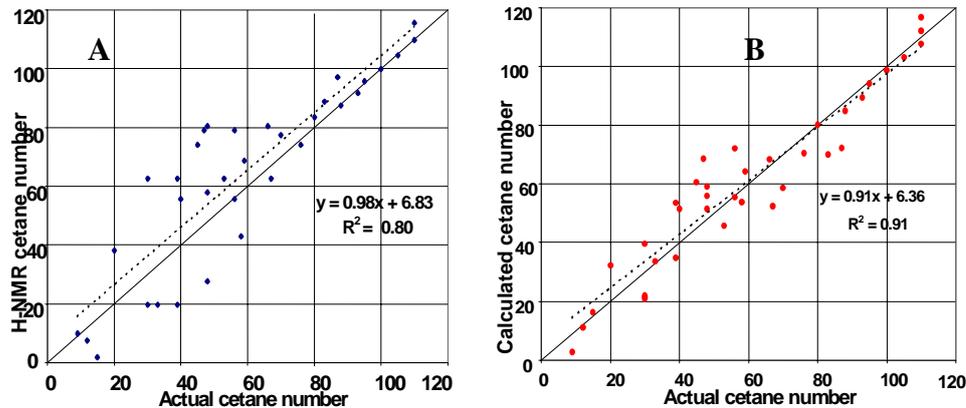


Fig. 2. Correlazione tra il numero di cetano calcolato sulla base dell'equazione di O' Connor (2) (Fig. 2A) [26] o usando l'algoritmo proposto da Catani et al. (4) (Fig. 2B) ed il numero di cetano calcolato col metodo ASTM-D613 per paraffine aventi lunghezze della catena comprese tra C_{10} - C_{20} .

A dispetto dei migliori risultati ottenuti, anche con l'algoritmo (4) le deviazioni per alcuni composti rimangono notevoli; inoltre appare problematico l'applicazione di questo algoritmo ai carburanti diesel, essendo costituiti da miscele di centinaia di composti.

Il numero di cetano dipende strettamente dal grado di saturazione dei costituenti del combustibile e dal numero di atomi di carbonio: in figura 3 si osserva come esso aumenti linearmente con il numero di atomi di carbonio, con l'eccezione degli idrocarburi aromatici che mostrano un incremento più spiccato. Confrontando le varie classi di composti, risulta come per i nafteni (anche in presenza di molti atomi di carbonio), il numero di cetano sia molto basso, mentre raggiunga valori elevati per le n-paraffine. Dalla figura 4 si nota come aumentando la percentuale di aromatici in un combustibile, il numero di cetano si abbassi a valori prossimi a 20.

Le frazioni provenienti dal cracking catalitico (LCO/HCO) e da quello termico (TCGO), hanno il più alto contenuto di zolfo, composti azotati e aromatici, la più alta densità e la più bassa qualità in termini di cetano [32].

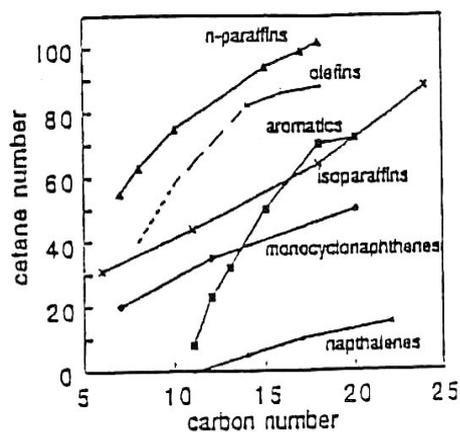


Fig. 3. Numero di cetano in funzione degli atomi di carbonio [2].

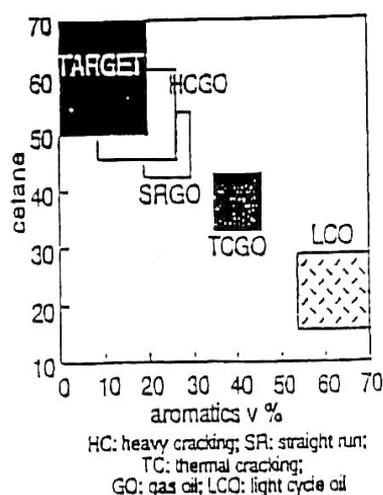


Fig. 4. Numero di cetano in funzione del contenuto di aromatici [2].

2.1.3.2. Densità

Questa proprietà influenza le prestazioni, il consumo e le emissioni nello scarico del motore, poiché l'alimentazione è controllata su base volumetrica [4]. Un'elevata densità del diesel porta ad un arricchimento della miscela combustibile-aria, con una maggiore efficienza del motore e quindi un minor consumo. Tuttavia si osservano contemporaneamente effetti negativi sulle emissioni di

particolato in tutti i tipi di motore e degli ossidi di azoto in quelli del tipo ID-HD [3].

2.1.3.3. Volatilità

La volatilità viene espressa come la temperatura alla quale si ottiene l'evaporazione di una definita quantità di combustibile: indicatori tipici sono, infatti, le temperature alle quali evaporano rispettivamente il 50% (T50) ed il 95% (T95) in volume del gasolio. Una volatilità troppo bassa o troppo elevata determina una diminuzione delle prestazioni del motore, per la formazione di *vapor-lock* ed una scarsa atomizzazione del getto. Se si riduce la T95 aumentando la volatilità della frazione alto-bollente del gasolio, si riduce l'emissione di particolato e di ossidi di azoto nei motori ID-HD; viceversa, queste ultime specie tendono ad aumentare negli scarichi dei motori IID-LD [4].

2.1.3.4. Contenuto di zolfo

Lo zolfo nel gasolio (presente sotto forma organica) viene emesso dopo la combustione nel motore in massima parte come SO₂ ed in piccola percentuale come SO₃. Una frazione inferiore è rappresentata dai solfati dei metalli presenti nel combustibile o derivanti dagli additivi aggiunti, adsorbiti sulle particelle carboniose del particolato. La riduzione del contenuto di zolfo nel gasolio contribuisce non solo ad una minore emissione di SO₂ e di SO₃ nello scarico, ma anche ad una riduzione dell'emissione di particolato.

I risultati del programma europeo EPEFE hanno mostrato come una riduzione dello zolfo da 500 mg/Kg a 30 mg/Kg determini una diminuzione del 7% nell'emissione di particolato nei veicoli leggeri e del 4% in quelli pesanti. La presenza di quantità elevate di zolfo nel gasolio riduce rapidamente l'efficienza e la durata dei convertitori catalitici applicati sul condotto di scarico dei veicoli. Inoltre, esso non consente lo sviluppo di nuovi dispositivi catalitici in grado di ridurre l'emissione di particolato e di ossidi di azoto in ambiente fortemente ossidante [4].

2.1.3.5. Contenuto di idrocarburi aromatici e controllo delle emissioni

Le tre classi nelle quali vengono suddivisi gli idrocarburi aromatici contenuti nel gasolio (mono-, di- e poliaromatici) hanno effetti differenti sui livelli di emissioni inquinanti. In generale, riducendo il contenuto di idrocarburi aromatici nel gasolio si osserva una diminuzione sensibile delle emissioni di ossidi di azoto, in particolare nei motori ID, a seguito dell'abbassamento della temperatura di fiamma durante la combustione. La riduzione delle emissioni di particolato e di idrocarburi policiclici aromatici è invece associata ad una diminuzione del contenuto di specie poliaromatiche a tre o più anelli [4].

2.1.3.6. Proprietà alle basse temperature

La composizione del combustibile influenza la sua filtrabilità a bassa temperatura: in particolare, le n-paraffine a più lunga catena, che possiedono buone qualità di accensione, tendono in queste condizioni a cristallizzare, ostruendo il filtro [3].

2.1.4. Principali componenti del diesel

2.1.4.1. Frazione media della distillazione primaria

Questa frazione (detta "straight run gas oil" o SRGO) rappresenta un'importante componente del combustibile per il suo elevato numero di cetano (Fig. 4). La qualità di questo diesel è correlata alla qualità del grezzo di partenza: presenta un elevato contenuto di paraffine ed un basso contenuto di aromatici rendendolo utilizzabile senza ulteriori processi, ad eccezione della desolforazione [3].

2.1.4.2. Diesel da cracking termico

Presenta in generale un numero di cetano più basso ed una densità maggiore del SRGO. Il diesel da cracking termico subisce in genere un preliminare stadio di idrogenazione a causa della presenza di componenti olefinici instabili durante il processo di cracking [3].

2.1.4.3. Diesel da cracking catalitico

E' caratterizzato da un numero di cetano molto basso e da un'elevata densità. Come il precedente, anch'esso deve essere preliminarmente idrogenato a causa della sua elevata instabilità. Tuttavia, può essere addizionato solo in minime quantità in relazione allo scarso potere di accensione, legato al considerevole contenuto di aromatici ed alla tendenza a dare fumi [3].

2.1.4.4. Diesel da hydrocracking

L'importanza di questo componente è legata all'elevato contenuto di isoparaffine, alle buone proprietà di accensione ed alla bassa fumosità [3].

2.1.4.5. Cherosene

Una migliore stabilità del combustibile diesel alle basse temperature può essere raggiunta addizionando cherosene, utilizzato principalmente come combustibile per jet. Esso presenta comunque lo svantaggio di avere densità, potere calorifico e viscosità inferiori a quelli degli altri componenti e viene perciò addizionato solo in particolari condizioni climatiche. Infatti, una bassa densità ed un basso potere calorifico portano alla diminuzione delle prestazioni del motore e ad un incremento del consumo di carburante, mentre la bassa viscosità porta al deterioramento della pompa di iniezione, dovuto allo scarso potere lubrificante [3].

2.1.4.6. Diesel sintetico

Il combustibile diesel può essere ottenuto anche da sorgenti fossili come il carbone. Il primo processo è stato quello di Fischer-Tropsch, con il quale si otteneva un combustibile con numero di cetano 100 circa, una bassa quantità di solfuri, una bassa densità ed un elevato potere calorifico [33-36]. Nel 1992 è stato rivendicato il processo "Shell Middle Distillate Synthesis" (SMDS) a partire da gas di sintesi, ottenuto dal gas naturale per steam-reforming [37-39]. Questo combustibile, avendo basse quantità di aromatici e di solfuri ed un

numero di cetano prossimo a 60, viene aggiunto al diesel ottenuto nella distillazione primaria per incrementarne la qualità. Il principale svantaggio di questo processo deriva dagli elevati costi di produzione del gas di sintesi. Inoltre, in questi ultimi anni è stata studiata una nuova via per la produzione di diesel sintetico a partire da olefine a basso peso molecolare (“Conversion of Olefins to Diesel” o COD). Le olefine sono sottoposte ad oligomerizzazione, utilizzando catalizzatori a base di zeoliti, per ottenere un diesel con numero di cetano > 50 . Tuttavia, la bassa selettività di questi processi ne limita ancora l’applicazione.

2.1.4.7. Biodiesel

Si definisce biodiesel l’estere monoalchilico di un acido grasso derivato da lipidi rinnovabili, come i grassi animali o gli oli vegetali [40, 41]. Il biodiesel è biodegradabile e non tossico, presenta un punto di ebollizione di 150°C , una elevata viscosità ed una bassa volatilità, con un calore di combustione pari a circa l’80% di quello del diesel ottenuto dal petrolio. Per risolvere il problema dell’elevata viscosità degli oli vegetali, si possono fare microemulsioni con solventi come metanolo, etanolo e 1-butanolo [42].

La reazione di transesterificazione (Fig. 5) può essere catalizzata da basi, acidi o enzimi: le basi includono NaOH, KOH, carbonati ed alcossidi; gli acidi solforico e cloridrico sono usati normalmente in catalisi acida; la lipasi è l’enzima utilizzato nella biocatalisi. La reazione catalizzata dagli alcali è più veloce di quella con catalisi acida; però nella catalisi basica i gliceridi e gli alcoli devono essere sostanzialmente anidri, perché se è presente acqua invece della reazione di transesterificazione ha luogo quella di saponificazione.

Gli alcoli usati sono generalmente primari o secondari, monofunzionali e alifatici, con un numero di atomi di carbonio compreso da 1 a 8 [42, 43]. Metanolo e etanolo sono usati molto frequentemente, (specialmente il metanolo) per il basso costo e le idonee proprietà chimico-fisiche (polarità e corta catena); inoltre, sia i trigliceridi che l’NaOH sono estremamente solubili in esso.

La transesterificazione consiste in tre reazioni consecutive reversibili: il trigliceride è convertito prima in digliceride, poi in

monogliceride ed infine in glicerina, liberando una mole di estere ad ogni stadio (Fig. 5).

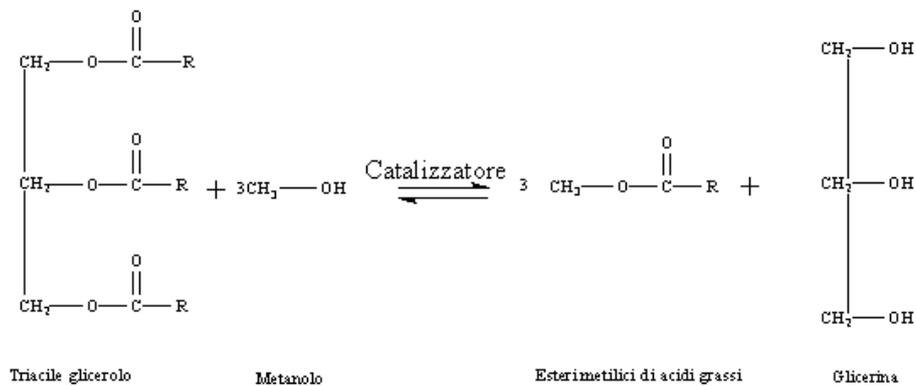


Fig. 5. Schema della reazione di transesterificazione.

Le variabili nella formazione dell'estere durante la reazione di transesterificazione sono il rapporto molare alcol/olio, la temperatura ed il tempo di reazione, il contenuto di acqua ed il tipo di catalisi. È stato osservato come l'aumento della temperatura, favorisca la conversione dell'estere [44]. Il rapporto stechiometrico della reazione di transesterificazione è di tre moli di alcol per mole di trigliceride, ottenendo tre moli di estere ed una di glicerina; tuttavia, in pratica occorre un rapporto molare più alto, affinché l'equilibrio sia spostato verso la formazione dell'estere. La reazione catalizzata da acidi ha bisogno di un rapporto maggiore (30:1), mentre quella catalizzata da basi ha bisogno di un rapporto di 6:1, raggiungendo l'equilibrio con una velocità maggiore [42]. La quantità di base è generalmente compresa tra 0.1 e 1.0 % p/p di olio e grasso. I grassi e gli oli utilizzati per la transesterificazione devono essere anidri (≤ 0.06 % p/p) e con pochissimi acidi liberi (0.5 % p/p). Per realizzare la transesterificazione occorre una temperatura diversa in funzione del tipo di olio utilizzato; inoltre, la temperatura determina sia il tempo di reazione che la quantità di estere formato.

Ci sono due fattori che incidono sul costo del biodiesel: il costo della materia prima e quello del processo. Il costo della materia prima (grassi e oli) corrispondente a circa il 60-75% del costo totale del biodiesel. Se si usano oli usati, il costo si abbassa significativamente, anche se peggiora la qualità del biodiesel ottenuto. La

transesterificazione in continuo è un processo che consente la diminuzione dei costi; i vantaggi di questo processo sono i bassi tempi di reazione e l'elevate capacità produttive. Il recupero di glicerina di ottima qualità diminuisce i costi complessivi: l'avere solo piccole quantità di acqua nel processo consente di ottenere glicerina ad elevata concentrazione (al contrario della glicerina ottenuta nel processo di saponificazione), evitando così lo stadio di evaporazione per eliminare l'acqua in eccesso. Tuttavia il suo impiego presenta alcuni aspetti critici:

- 1) il costo di produzione è maggiore di quello del gasolio;
- 2) la coltivazione di vegetali a uso energetico richiede enormi estensioni di terreno fertile;
- 3) le materie prime e il prodotto finale sono condizionati da logiche di differenti mercati (alimentare ed energetico);
- 4) il recupero di oli esausti è costoso e ancora poco diffuso.

Questi punti rappresentano un limite alla produzione e all'impiego del biodiesel, confinandolo per ora ad un settore di nicchia.

2.1.4.8. Altri combustibili a basso impatto ambientale

Si possono ottenere gasoli più puliti [40] per aggiunta di acqua al diesel di raffineria. Una emulsione tipica acqua/gasolio è costituita da circa 90 % di gasolio, 10 % di acqua e da uno specifico stabilizzante. Il vantaggio offerto dall'utilizzo di queste emulsioni consiste nel miglioramento della combustione e quindi nella diminuzione delle emissioni di particolato (fino al 25 %). All'interno della camera di combustione, la vaporizzazione dell'acqua contenuta nell'emulsione provoca la rottura delle gocce di gasolio, aumentando la superficie di contatto con l'aria e dando luogo ad una combustione più completa ed omogenea. Inoltre, l'evaporazione dell'acqua abbassa la temperatura di combustione, riducendo le emissioni di NO_x fino al 15 %. D'altro canto, la presenza dell'acqua comporta una diminuzione del contenuto energetico del gasolio, solo in parte compensata dalla migliore combustione, con una perdita di potenza del motore di circa il 5 %.

2.1.5. Requisiti futuri

Il problema della qualità del combustibile diesel è strettamente funzione delle emissioni inquinanti e di conseguenza del miglioramento della qualità dell'aria. È indubbio che ogni riduzione della quantità degli inquinanti emessi dai motori diesel avrà un impatto benefico sul benessere pubblico e sull'ecosistema. In questa ottica la legislazione è diventata negli ultimi anni sempre più restrittiva con specifiche regolamentazioni sulla qualità dei combustibili (Tabella 3).

| <i>Specifiche</i> | EU | | | Svezia | USA | |
|-------------------------------------|------|------|------|---------------------|--------|----------------|
| | 2000 | 2005 | 2010 | <i>City Class I</i> | US EPA | CARB reference |
| <i>N°. Cetano min</i> | 51 | 53 | 58 | 50 | 40 | 48 |
| <i>Densità max kg/m³</i> | 845 | <845 | 825 | 820 | 875 | 860 |
| <i>BP T95 max °C</i> | 360 | 350 | 330 | 285 | 338* | 349 |
| <i>Aromatici tot., max vol%</i> | - | - | - | 5 | 36 | 10 |
| <i>Poliaromatici Max, vol%</i> | 11 | 8 | 1 | 0.02 | - | 1.4 |
| <i>S max, ppm p/p</i> | 350 | 50 | 50 | 10 | 500 | 500 |

Tabella 3. Requisiti del diesel previsti per i prossimi anni [2, 45, 46]. * (BP T 90 max °C)

2.1.6. Tossicità di aromatici e tio-composti

2.1.6.1. Idrocarburi policiclici aromatici (PAH)

Questi composti si formano piroliticamente in tutti i processi di combustione incompleta e nella carbonizzazione a bassa temperatura dei materiali organici. Le attività antropogeniche alla quale è legata la loro formazione vanno quindi dal traffico veicolare ai processi di raffineria, dagli impianti di incenerimento dei rifiuti a quelli di produzione di nerofumo. Poiché la pirolisi di materiali organici diversi fornisce ad una data temperatura prodotti simili, si assume che anche i

meccanismi di decomposizione pirolitica dei PAH siano analoghi, consentendo di utilizzare la concentrazione di un singolo PAH come misura del potenziale cancerogeno dell'intera classe. In particolare si fa riferimento alla concentrazione di benzo(*a*)pirene (BaP). I PAH includono una intera classe di composti cancerogeni, ma usualmente se ne considerano 18, fra i quali si possono ricordare il naftalene, l'antracene, il fenantrene, l'acenaftene, l'acenaftilene ed il pirene.

I PAH possono penetrare nel suolo attraverso l'aria, l'acqua o i fanghi di scolo; la forza dei legami instaurati dipende dalla loro solubilità nell'acqua, che è generalmente bassa in relazione alla loro struttura chimica. La degradazione dei PAH è molto lenta e varia in funzione del grado di condensazione: per quelli meno condensati la vita media è di 14-18 giorni, mentre per i PAH altamente condensati va da 603 a 2030 giorni, in funzione della stabilità del composto e del suo peso molecolare. L'assorbimento dei PAH avviene principalmente per via orale attraverso il cibo, anche se possono essere assorbiti per inalazione delle particelle solide su cui sono adsorbiti. La quantità di BaP ingerito oralmente è maggiore di quello assorbito per inalazione, ma quest'ultimo è sicuramente di grande rilevanza, causando la formazione di carcinomi bronchiali.

Poco si conosce sugli effetti cronici dei più importanti PAH, anche se sintomi clinici di intossicazione compaiono solo dopo l'assorbimento di dosi elevate. Gli effetti mutageni sono stati ampiamente studiati, rivelando effetti tossici sugli embrioni di ratti associati ad una riduzione della fertilità. Gli effetti cancerogeni sono noti da tempo ed è ormai accettato che non è la sostanza come tale a produrli, ma gli epossidi reattivi che sono convertiti da un'eossidasi in *trans*-diidrodiooli, i metaboliti cancerogeni finali. Infine non è ancora stato stabilito un "threshold limit value" (TLV) [47].

2.1.6.2. Benzene

Il benzene, il più semplice idrocarburo aromatico, è presente in natura in quantità molto basse come costituente del petrolio greggio (max 0.4 g/L), ma può anche formarsi nella combustione incompleta di composti organici. Il benzene assorbito (ca. 50 % per inalazione, 100 % per ingestione e 0.2 % per contatto) è in parte eliminato come tale attraverso la respirazione ed in parte metabolizzato ed espulso con

le urine. L'effetto cancerogeno deriva proprio dalla sua metabolizzazione a benzene epossido da parte della monoossigenasi del reticolo endoplasmatico; l'eossido può poi essere convertito non enzimaticamente in fenolo o metabolizzato a catecolo per azione enzimatica. Il benzene può provocare effetti locali irritanti alle mucose ed alla pelle, ma i danni più consistenti sono prodotti alle funzioni del midollo osseo, specialmente dopo lunghe esposizioni. I sintomi di intossicazione acuta e cronica da benzene sono generalmente osservati dopo inalazione di concentrazioni superiori a 10 ppm per periodi prolungati. Per il benzene sono riportati i seguenti valori: TLV = 10 ppm e 32 mg/m^3 ; DL_{50} orale nei ratti = 5.7 g/Kg [47].

2.1.6.3. Tiofene

La tossicità del tiofene può essere assunta come riferimento per i tiocomposti, essendo principalmente tiofenici i composti solforati presenti nel diesel. Il tiofene è un liquido incolore, dall'odore pungente ed insolubile in acqua; il suo vapore, più pesante dell'aria, può essere adsorbito dal terreno. Esso decompone termicamente a 850°C producendo fumi tossici e irritanti (SO_x) e reagisce violentemente con gli ossidanti. Il tiofene può essere assorbito dall'organismo per inalazione, producendo vertigini e dolori alla gola; è inoltre irritante per gli occhi e la pelle. Per il tiofene sono stati stabiliti i seguenti valori: dose minima letale (MLD) sottocutanea nei topi: 830 mg/Kg ; TLV non stabilito [48].

2.1.7. Possibili vie per l'incremento della qualità del diesel

In relazione alla crescente domanda di automobili a gasolio con elevate prestazioni ed alle crescenti restrizioni ambientali, le raffinerie europee si sono trovate di fronte alla necessità di produrre diesel con specifiche sempre più elevate. Per soddisfare i requisiti sopra esposti, si possono percorrere due vie alternative:

- a) trattamento di alcuni componenti del diesel, in particolare idrogenazione dei poliaromatici nel LCO (light cycle oil), accoppiata a reazioni di apertura dell'anello aromatico (Fig. 6);

b) produzione di componenti sintetici mediante oligomerizzazione di olefine.

L'idrogenazione dei poliaromatici aumenta il numero di cetano nelle frazioni LCO fino a 45 [49]; di conseguenza, sarebbe auspicabile realizzare contemporaneamente l'apertura degli anelli aromatici per ottenere un numero di cetano più elevato. Questa tecnologia è però piuttosto costosa e prevede differenti strategie di raffinazione, richiedendo inoltre catalizzatori resistenti ai solfuri (< 0.05 % p/p), selettivi nella idrogenazione/deciclizzazione, con una minima attività nelle reazioni di cracking delle paraffine e stabili nelle condizioni operative (200-300°C; 3.0-6.0 MPa). È inoltre necessaria la costruzione di un impianto di dearomatizzazione o l'aggiunta di un secondo stadio a quello esistente di idrogenazione, alternativa quest'ultima meno costosa della precedente.

L'obiettivo del processo (b) è la conversione delle olefine C₂-C₅ in componenti del diesel con un elevato numero di cetano (>50). Il principale requisito di questo processo è un'elevata selettività, evitando contemporaneamente la formazione di prodotti ramificati e/o di polimerizzazione [2].

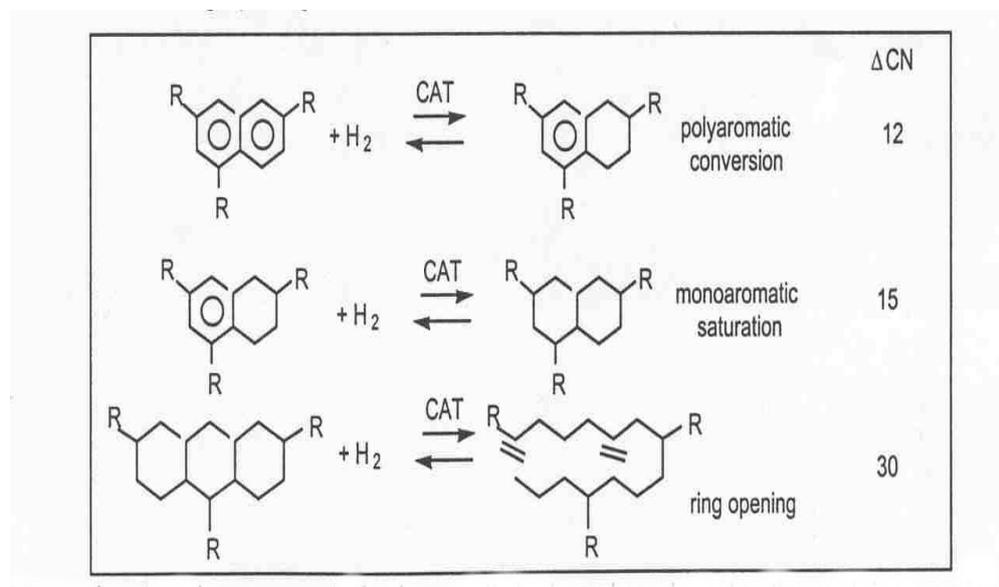


Fig. 6. Schemi delle reazioni di idrogenazione e ring -opening [2].

2.2. CARATTERISTICHE DELLE REAZIONI COINVOLTE

2.2.1. Possibili meccanismi delle reazioni

2.2.1.1. Idrogenazione del naftalene

L'idrogenazione del naftalene ha luogo per addizione successiva di idrogeno [50, 51] e segue il suo adsorbimento sulla superficie del metallo, che avviene con formazione di un complesso tipo π . L'attacco dell'idrogeno avviene esclusivamente sulla superficie e si suppone che inizi da una delle posizioni α . Questo stadio determina la velocità del processo (stadio lento della reazione) in quanto l'energia di risonanza (25 kcal/mol per la perdita di aromaticità sul primo anello e 36 kcal/mol per il secondo) incrementa notevolmente l'energia di attivazione della reazione; questo contributo non è invece presente nelle addizioni successive. Le addizioni successive avvengono molto velocemente nell'ordine 2,3,4 o 4,3,2, tanto che i diidronaftaleni non sono in genere rivelati.

Il prodotto del primo stadio di idrogenazione è la tetralina (tetraidronaftalene o THN), il secondo è rappresentato dai due isomeri configurazionali, *cis* e *trans*, della decalina (decaidronaftalene o DHN). Il possibile meccanismo di reazione è riportato in figura 7. Sulla base dell'ordine di grandezza delle costanti cinetiche riportate, si vede come lo stadio cineticamente determinante sia l'idrogenazione a decalina. In particolare, è favorito cineticamente l'isomero *cis*-, nel quale gli atomi di idrogeno in posizione 9- e 10- sono dalla stessa parte del piano di simmetria. La reazione di isomerizzazione *cis-trans* nella decalina può essere considerata irreversibile, essendo $k_4 \gg k_{-4}$. Allo stesso modo può essere considerata trascurabile la reazione di deidrogenazione della tetralina ($k_{-1} \approx 0$).

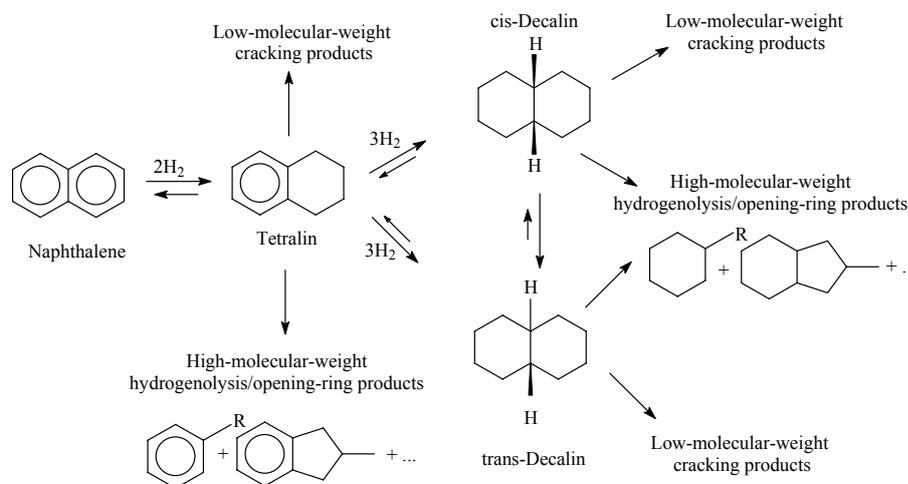


Fig. 7. Schema della reazione di idrogenazione del naftalene [51].

Lo studio del meccanismo di questa reazione è stato svolto in vari modi: attraverso prove di deuteroazione della $\Delta 9,10$ octalina (prodotto di idrogenazione intermedio del secondo stadio) su catalizzatori a base di Pd e Pt è stato dimostrato come l'attacco dell'idrogeno al doppio legame avvenga sempre dalla stessa parte (sin), in quanto nella miscela di prodotti la decalina *trans* con due atomi di deuterio predomina sulle altre. E' pertanto confermata l'ipotesi che la sintesi di decalina *trans* passi attraverso una reazione di isomerizzazione del doppio legame dalla posizione 9-10 alla 1-9 attraverso un complesso π metallo-olefina, con addizione di un atomo di deuterio ed estrazione di un atomo di idrogeno (Fig. 8, *Schema A*) seguita dal desorbimento della molecola, riadsorbimento con l'altra faccia (oppure roll-over) e doppia deuteroazione sin alle posizioni 1-9 (Fig. 8, *Schema B*).

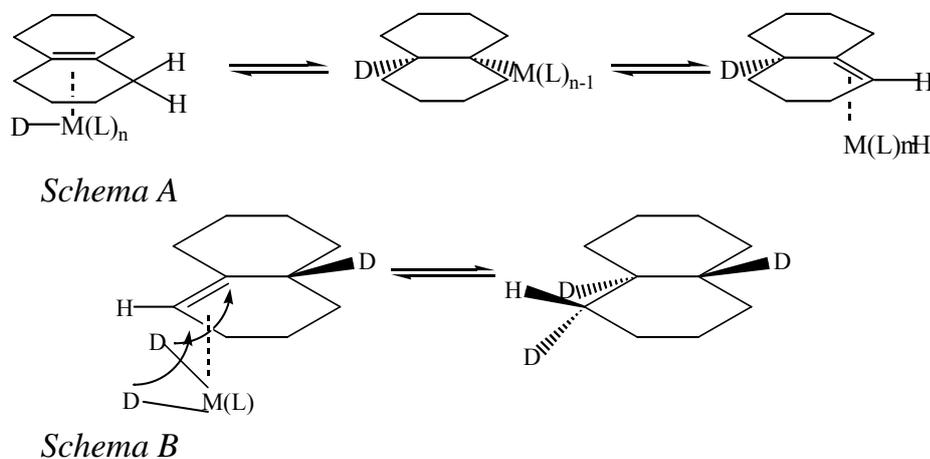


Fig. 8. Schema delle reazioni di attacco dell'idrogeno al doppio legame [50].

Secondo questo meccanismo si otterrebbe una decalina *trans* tre volte deuterata (nelle posizioni 1-9-10), ed è proprio questo l'isomero che si forma con resa più elevata. Sebbene l'isomerizzazione della $\Delta 9,10$ -octalina a $\Delta 1,9$ -octalina sia termodinamicamente sfavorita di circa 1,8 kcal/mol ed i valori delle concentrazioni di equilibrio a temperatura ambiente siano in rapporto 12:1, il fattore che maggiormente incide sulle rese dei prodotti è la velocità di idrogenazione che risulta essere più di 25 volte maggiore per la $\Delta 1,9$ -octalina, valore che aumenta con l'aumentare della pressione. Tuttavia se i meccanismi coinvolti fossero solo questi, si otterrebbe comunque un rapporto *trans/cis* < 1 in quanto l'elevata velocità di idrogenazione del prodotto di isomerizzazione sopprimerebbe il processo di desorbimento e riadsorbimento della $\Delta 1,9$ -octalina, abbassando ulteriormente la resa nell'isomero *trans* (Fig. 9) [50].

L'elevata stereospecificità di alcuni catalizzatori che portano ad eccessi di isomero *trans* fino all'85%, suggeriscono un differente approccio allo studio del meccanismo: ad esempio, fra i metalli attivi nell'idrogenazione, il Pd è quello che fornisce le rese più elevate in decalina *trans* ed è inoltre quello che dissocia maggiormente l'idrogeno chemiadsorbito sulla sua superficie. Questo porta ad ipotizzare che sia attivo anche un meccanismo che coinvolge l'addizione di idrogeno molecolare all'olefina [50].

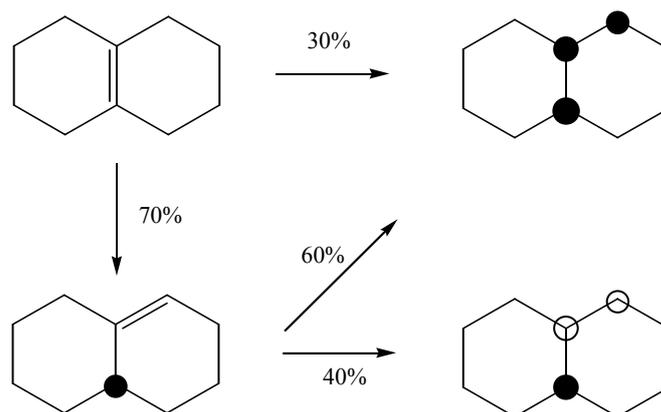


Fig. 9. Velocità di reazione relative per la $\Delta 1,9$ -octalina e la $\Delta 9,10$ -octalina [50].

E' stata anche studiata l'attività in funzione di altre variabili operative, evidenziando come il rapporto *trans/cis* aumenti con la temperatura e con il tempo di reazione, confermando come la decalina

cis sia il prodotto cineticamente favorito. La decalina *trans*, termodinamicamente favorita, aumenta all'aumentare del rapporto Pd/Pt (per i motivi sopra riportati) e della concentrazione dei siti acidi, soprattutto quelli di forza medio-debole, confermando l'esistenza di una interazione fra il metallo ed i siti acidi del supporto e quindi la presenza di reazioni "catalizzate da acidi" nel meccanismo di reazione [51].

Generalmente i solventi commerciali a base di DHN sono una miscela equimolare dei due isomeri, ma la produzione selettiva di ognuno di essi ha importanti applicazioni industriali. La *cis*-decalina può essere utilizzata per produrre l'acido sebacico [HOOC(CH₂)₈COOH], che a sua volta viene utilizzato nella produzione del nylon 6,10. La *trans*-decalina ha, d'altro canto, una maggiore stabilità termica, che la rende un componente desiderabile nei combustibili per jet, in relazione alle elevate temperature di esercizio. Aggiungendola a questi combustibili, se ne può ritardare significativamente la degradazione e la successiva deposizione di carbone [52].

2.2.1.2. Idrogenazione di alchil-naftaleni

Come nel caso del naftalene, l'idrogenazione degli alchilnaftaleni procede attraverso due stadi principali:

- 1) formazione selettiva di tetraidroderivati;
- 2) successiva idrogenazione ad alchildecaidronaftaleni (Fig. 10 e Tabella 4).

Da prove effettuate con vari catalizzatori a differenti temperature e pressioni è stato dimostrato come nella maggioranza dei casi l'anello che viene idrogenato preferenzialmente sia quello non sostituito, quindi $k_1 > k_2$ ($S = k_1/k_2 > 1$) [53].

| Sostituente | K | k ₁ | K ₂ | S | Sostituente | k | k ₁ | k ₂ | S |
|-------------|-----|----------------|----------------|------|-------------|-----|----------------|----------------|------|
| Nessuno | 8.6 | 4.3 | 4.3 | 1.00 | | | | | |
| 1-metil | 4.9 | 3.3 | 1.7 | 1.95 | 2-metil | 5.5 | 3.4 | 2.1 | 1.65 |
| 1-etil | 6.8 | 3.8 | 3.1 | 1.24 | 2-etil | 5.3 | 3.5 | 1.8 | 1.89 |
| 1-isopropil | 6.2 | 3.8 | 3.1 | 0.48 | 2-isopropil | 5.0 | 3.1 | 1.8 | 1.71 |
| 1-t-butil | 22 | 0.5 | 21 | 0.02 | 2-t-butil | 2.5 | 1.5 | 1.0 | 1.53 |

Tabella 4. Costanti cinetiche della reazione di idrogenazione di alchil-naftaleni [53].

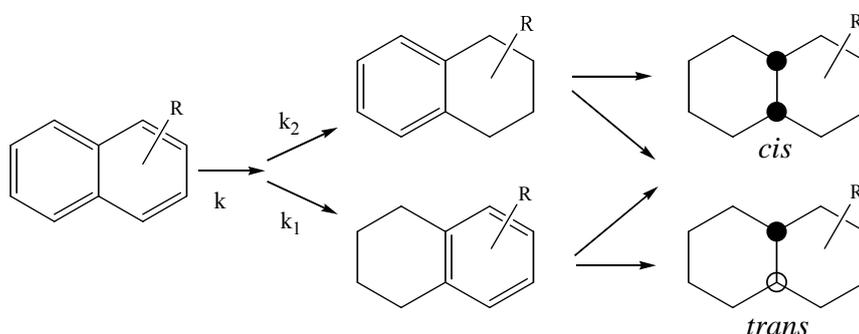


Fig. 10. Idrogenazione di alchil-naftaleni e relative costanti cinetiche [53].

Tuttavia, il quadro complessivo è più complesso in quanto la forza di adsorbimento degli alchilnaftaleni diminuisce all'aumentare dell'ingombro sterico del sostituente (Tabella 5).

| Campione | K _{ab} | Campione | K _{ab} |
|---------------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|
| 1-Metil-naftalene | 1.6 | 2-Metil-naftalene | 2.3 |
| 1-Etil-naftalene | 2.6 | 2-Etil-naftalene | 2.2 |
| 1-Isopropil-naftalene | 2.8 | 2-Isopropil-naftalene | 3.3 |
| 1-t-Butil-naftalene | 14 | 2-t-Butil-naftalene | 4.1 |
| 1,4-Di-t-butil-naftalene | 140 | | |
| 1,8-Diisopropil-naftalene | 1.1 | | |

Tabella 5. K_{ab} per alcuni alchil-naftaleni (K_{ab} è la costante di equilibrio dell'adsorbimento competitivo rispetto al naftalene) [53].

Se il reagente è meno fortemente adsorbito, l'energia dello stato iniziale è più elevata e, per ragioni steriche, anche l'energia dello stato di transizione è incrementata dalla presenza di sostituenti ingombranti. E' presente inoltre un modesto effetto elettronico legato alla

donazione o rimozione di carica sull'anello [54]. Il bilancio fra questi fattori incide sul rapporto fra k_1 e k_2 . Per naftaleni con sostituenti in posizione 1 occorre considerare nel bilancio di energia anche l'interazione di van der Waals fra il sostituente e l'idrogeno in posizione 8 (idrogeno *peri*). Durante l'idrogenazione questa interazione viene parzialmente rimossa e l'entità del rilascio è maggiore se l'anello idrogenato è quello col sostituente. In questo modo il sostituente ingombrante si porta in posizione pseudo-assiale, allontanandosi dall'idrogeno *peri* e abbassando così l'energia totale della molecola. L'energia di interazione è più bassa se il sostituente è un metile o un etile, in relazione alle loro dimensioni più ridotte. Lo stadio di idrogenazione del metil-naftalene sostituito in posizione 1 o 2 (1-MN o 2-MN) mostra una dipendenza dalla concentrazione di ordine 1. Sebbene la saturazione delle metiltetraline inizi immediatamente, essa non diviene significativa finché la conversione del metilnaftalene non è quasi completa. Sono state osservate tre importanti relazioni [51]:

- 1-MN reagisce 1,4 volte più velocemente del 2-MN;
- l'anello non sostituito è idrogenato 9 volte più velocemente dell'altro, sia col metile in posizione 1 che in posizione 2;
- esistono concentrazioni di equilibrio fra 1 - 5 e 2 - 6 metiltetraline che possono essere influenzate da diversi fattori, tra i quali il metallo utilizzato e la temperatura. Basse temperature e, fra i metalli, il Pt incrementano il valore di equilibrio a favore dell'isomero con il sostituente in posizione 5 o 6.

Il processo di idrogenazione nel suo secondo stadio consiste in un insieme di singole reazioni che coinvolgono innumerevoli intermedi parzialmente idrogenati, conducendo alla formazione simultanea di tutti gli otto possibili isomeri della metil-decalina. La situazione è ancor più complessa per naftaleni più volte sostituiti. Evidenze sperimentali mostrano che, come per il naftalene, l'addizione di idrogeno avvenga sulla superficie del substrato rivolta verso il metallo (*sin*), con o senza desorbimento della molecola. Nel caso in cui un intermedio desorba, molteplici fattori intervengono nella reazione: la forza con cui l'intermedio è adsorbito, la sua reattività intrinseca,

l'ingombro specifico dei suoi sostituenti, la facilità diffusionale e la stabilità termodinamica.

Un'analisi dettagliata dei cammini di reazione non è per ora realizzabile in quanto non è possibile distinguere quali decaline siano idrogenate durante un singolo o multiplo periodo di residenza. Studi effettuati per scambio isotopico hanno comunque evidenziato come la maggior parte delle molecole venga riadsorbita prima di lasciare completamente la superficie del catalizzatore. Questo dato risulta essere particolarmente significativo se si considera che la velocità di saturazione è più elevata di quella di adsorbimento [55].

Per analoghe ragioni di ingombro sterico, i dibenzotiofeni alchil-sostituiti presentano una reattività minore rispetto al dibenzotiofene non sostituito [56, 57].

2.2.1.3. Idrodesolforazione

La frazione LCO, oltre a presentare un elevato contenuto di naftalene, presenta anche un alto tenore di composti solforati (i principali sono elencati in Tabella 6, [58]), che vanno rimossi per ottenere combustibile rispettante i requisiti legislativi.

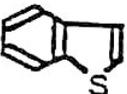
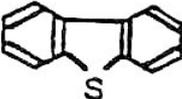
| TYPE OF SULFUR COMPOUNDS | | % | RELATIVE REACTIVITIES |
|--------------------------|---|----|-----------------------|
| NON THIOPHENE | RSR, RSSR | 23 | >>1 |
| THIOPHENES | | | |
| 1R |  | 1 | 1 |
| 2R |  | 35 | 1/2 |
| 3R |  | 37 | 1/10 |
| >4R | | 4 | 1/100 |

Tabella 6. Esempi di composti solforati presenti nel diesel e loro reattività relative [58].

La desolforazione di un anello aromatico come il tiofene è molto più difficile di quella di una catena aperta a causa del maggior numero di stadi coinvolti. Lo zolfo nelle frazioni alto-bollenti è principalmente tiofenico e la sua rimozione diventa sempre più difficile con l'aumentare del numero di anelli aromatici e di catene laterali nella molecola. Infatti, i dibenzotiofeni (DBT) alchil-sostituiti sono i tio-composti più resistenti alla desolforazione nelle alimentazioni delle unità di HDS [52]. L'HDS coinvolge la rottura dei legami C-S e la saturazione dei siti vacanti. In presenza di molecole aromatiche (come il tiofene, il benzotiofene o il dibenzotiofene) la reazione procede con una parziale idrogenazione dell'anello tiofenico, seguita dalla sua apertura per idrogenolisi e dalla idrodesolforazione dell'ariltiolo ottenuto.

Nel caso del DBT, la formazione di un bifenile per idrogenolisi rappresenta uno stadio aggiuntivo nell' HDS [59]. Lo schema della desolforazione del dibenzotiofene (Fig. 11) evidenzia due reazioni primarie [60]:

- a) L'idrogenazione di un anello aromatico (HYD), con formazione di una miscela all'equilibrio di 1,2,3,4-tetraidroDBT e 1,2,3,4,10,11-esaidro-DBT, che per idrodesolforazione danno rapidamente cicloesilbenzene.
- b) La rimozione diretta del DBT (DDS) per dare bifenile mediante idrogenolisi. Il bifenile può reagire ulteriormente con idrogeno a cicloesilbenzene, anche se questo stadio è di due ordini di grandezza più lento del primo.

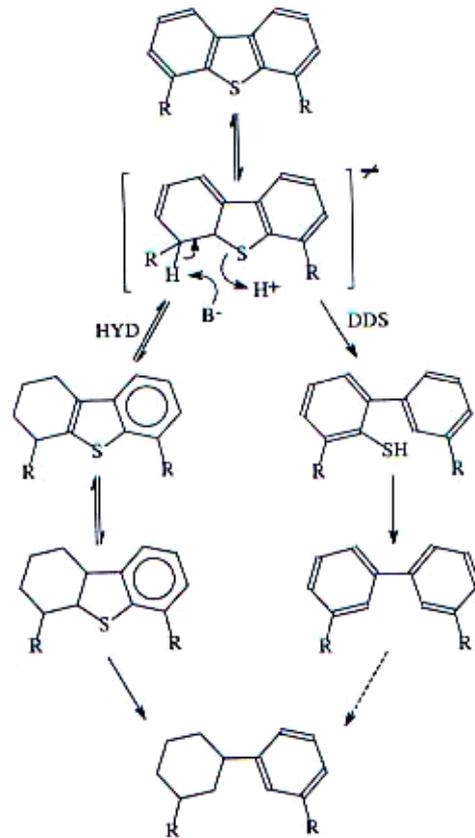


Fig. 11. Schema della reazione di idrodesolforazione del DBT [60].

Nei processi industriali, una parte dell' idrogeno solforato prodotto dall'unita' di idrodesolforazione viene ossidato ad anidride solforosa, che viene utilizzata per la conversione in S delle restante quantita' di SO_2 , secondo la reazione:



2.2.1.4. Biodesolforazione

Attualmente le tecnologie innovative per dell'idrotrattamento spinto a valori di zolfo molto bassi sono l'assorbimento di organosolfati, la loro l'ossidazione chimica seguita dalla rimozione dei composti ottenuti e la biodesolforazione [61]. La reazione di desolforazione catalizzata da batteri appartenenti al genere *Rhodococcus* avviene mediante ossidazione selettiva e rimozione dello zolfo come solfato (Fig. 12). La specificita' del substrato

permette prestazioni superiori a quelle dei catalizzatori chimici. In particolare, è stato dimostrato come i dibenzotiofeni alchil-sostituiti vengano completamente desolforati dal biocatalizzatore. La reazione di biodesolforazione avviene in un sistema in cui i batteri producono e stabilizzano l'emulsione acqua/gasolio. I biocatalizzatori della reazione sono quattro: due monossigenasi (DBT-MonoOssigenasi e DBTO₂-MonoOssigenasi), che catalizzano tre reazioni di ossidazione successive insieme alla riduzione di un cofattore a opera della FMN (FlavinA-mono-nucleasi) reduttasi. Il quarto enzima, la desulfatasi, catalizza la scissione del legame C-S, con produzione di 2-idrossibifenile e solfato.

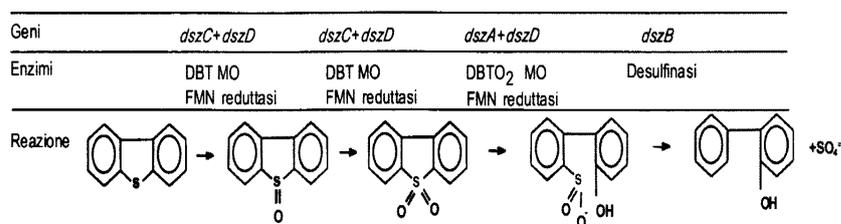


Fig. 12. Biodesolforazione del DBT.

2.2.1 5. Apertura dell'anello aromatico

Le reazioni di rottura dei legami C-C in presenza di idrogeno possono essere di due tipi: idrogenolisi e idrocracking. L'idrogenolisi è definita come la rottura di un legame C-C per addizione di idrogeno, in particolare l'idrogenolisi di anelli aromatici porta alla formazione di un composto avente un ugual numero di atomi di C ed un anello in meno. E' una reazione prevalentemente catalitica, promossa da centri acidi e metallici.

L'idrocracking avviene generalmente su grandi molecole e porta alla diminuzione del numero di atomi di carbonio rispetto alla molecola di partenza [62]. L'idrocracking termico richiede temperature oltre i 450°C ed avviene per propagazione radicalica; quello catalitico si realizza anche a temperature molto più basse e procede attraverso intermedi cationici.

I meccanismi di queste reazioni sono stati studiati utilizzando idonee molecole sonda: ad esempio, è stato dimostrato come

l'isomerizzazione del cicloesano a metilciclopentano preceda l'apertura dell'anello, essendo la reazione più favorita sull'anello pentilico che non su quello esilico [63]. Analogamente, anche le reazioni di ring-opening di tetralina e di decalina possono essere precedute da isomerizzazione (formazione di derivati dell'indano) (Fig. 13) [64].

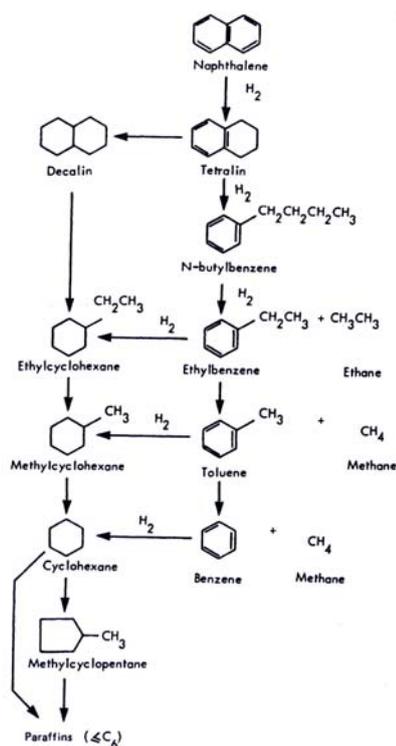


Figure 12-4 Naphthalene hydrocracking.

Fig. 13. Schema delle reazioni di idrogenolisi e ring-opening per la tetralina e la decalina [64].

In letteratura è riportato [65] che la reazione di ring-opening dell'indano avviene più facilmente sul legame C-C non adiacente all'anello aromatico, con rapporti 1-metil-2-etilbenzene / propilbenzene > 1 in un ampio intervallo di temperatura. Per quanto riguarda l'1-metil-indano la situazione è più complessa per diversi motivi: esistono 4 diversi legami C-C (Fig. 14) che portano alla formazione di 4 diversi prodotti. Inoltre, parte dei prodotti provengono da intermedi differenti, tanto che non è possibile valutare accuratamente il peso di ogni singola reazione e quindi la facilità con la quale avviene la rottura dei legami C-C (a,b,c,d).

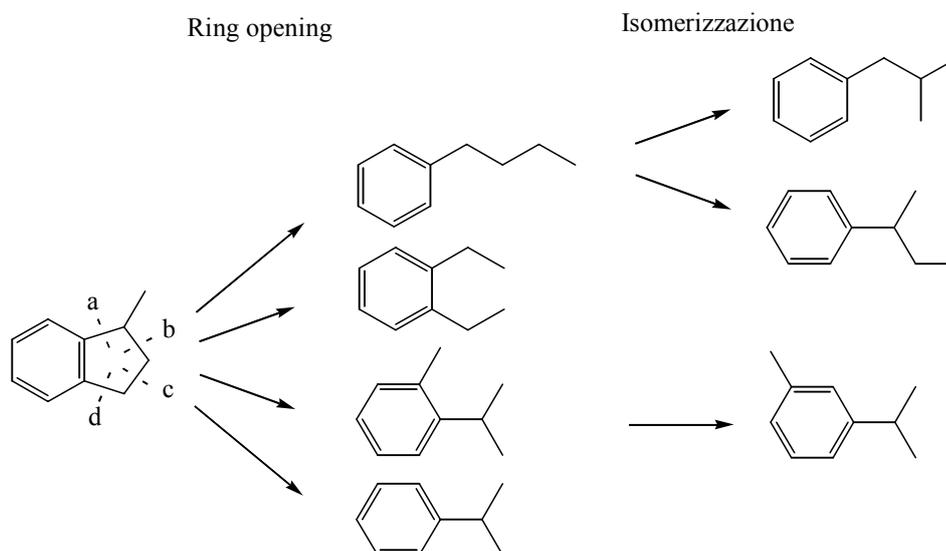


Fig. 14. Schema delle reazioni di idrogenolisi, isomerizzazione ring-opening per l'1-metil-indano [65].

Le reazioni di ring-opening avvengono anche su cicli a 6 atomi di carbonio. Nelle reazioni di idrogenazione di 1-metil e 2-metil-naftalene sono stati osservati numerosi composti derivanti dall'idrogenazione completa o parziale dell'alimentazione ed una serie di prodotti di ring-opening: tra questi, 8 benzeni plurisostituiti attribuibili a reazioni di apertura in posizione α all'anello aromatico [66]. E' stata valutata la reattività dei due anelli, quello col gruppo metilico e quello senza: sia con 1-metil-naftalene ed in modo ancora più marcato con 2-metil-naftalene, l'anello senza sostituenti risulta il più reattivo. La scissione del legame C-C in α al metile avviene in modo quasi selettivo solo sulla 1-metil-tetralina, mentre sulla 2-metil-tetralina avviene l'opposto. Lo stesso concetto si può applicare alla 5-metil e alla 6-metil-tetralina: la prima subisce la scissione preferenziale del legame C-C in α all'anello e dalla stessa parte del metile, mentre la seconda del legame C-C in α all'anello, ma dalla parte opposta al metile. Lo schema di reazione e le rese nei vari prodotti per queste prove sono riportate nella figura 15.

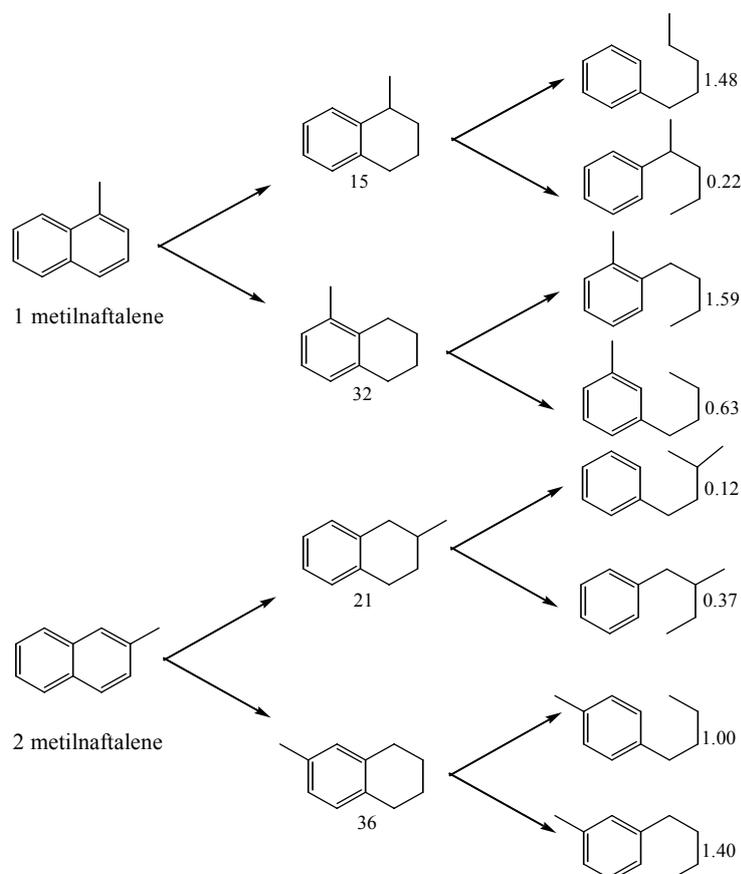


Fig. 15. Schema della reazione di ring-opening per 1-metil-naftalene ed il 2-metil-naftalene [66].

È stata inoltre evidenziata la tendenza delle catene laterali a frammentarsi e/o isomerizzare. La tendenza alla rottura aumenta con il numero di atomi di carbonio, rendendo difficile il controllo della selettività [67]. Inoltre, le paraffine e le catene laterali derivate dal ring-opening subiscono reazioni di cracking più facilmente dei nafteni di partenza [63].

Da uno studio svolto con differenti molecole sonda è emersa l'importanza della scelta del tipo di acidità, in funzione del substrato che deve essere processato e dei prodotti desiderati [66]. È stato mostrato come le reazioni di hydrocracking ed idrogenolisi siano direttamente correlate all'acidità di Brønsted [68], mentre l'acidità di Lewis porta in genere alla gasificazione del substrato. Anche la forza dei siti acidi è discriminante sia verso i reagenti che verso i prodotti desiderati: per esempio, un'acidità di Brønsted forte è essenziale per ottenere il cracking della tetralina, mentre risulta indesiderabile per

altre molecole come il difenilmetano, dove porta invece alla formazione di prodotti leggeri. Viceversa un'acidità moderata è sufficiente per ottenere benzene e toluene in elevate quantità. Un ulteriore esempio dell'importanza della forza e del tipo di acidi è costituito dalla reazione di ring opening del metil-ciclopentano [69].

Appare quindi evidente come il trattamento di miscele imponga scelte di compromesso e l'ottenimento di elevate selettività in questo tipo di reazioni rimanga ancora un obiettivo piuttosto lontano. Anche la scelta del tipo di porosità è essenziale: infatti, l'attività intrinseca di una zeolite con pori molto piccoli ed un elevato fattore di tortuosità può essere mascherata dalla difficoltà di accesso del substrato al sito attivo. Viceversa l'attività di cracking di un campione tipo MCM-41, che possiede pori relativamente grandi (diametro 20-100 Å) e quindi accessibili, è pienamente utilizzata.

2.2.2. Termodinamica delle reazioni coinvolte

2.2.2.1. Idrogenazione del naftalene

Le reazioni di idrogenazione sono esotermiche, con calori di reazione compresi fra 63 e 71 kJ/mol H₂ e di conseguenza favorite alle basse temperature [41]. Tuttavia nei processi di hydrotreating delle frazioni liquide pesanti, che contengono i composti policiclici aromatici, si utilizzano temperature oltre i 350°C ed è perciò necessaria un'elevata concentrazione di idrogeno per contrastare le limitazioni termodinamiche [57]. Le costanti di equilibrio (Tabella 7) per le reazioni di idrogenazione del naftalene e della tetralina a iso- e ciclo-paraffine sono molto elevate a 225°C; anche a 325°C la maggior parte delle costanti sono alte, mentre a 425°C tutte le costanti di equilibrio sono inferiori all'unità [70]. Inoltre, il valore della costante di equilibrio diminuisce all'aumentare del numero di catene laterali e della loro lunghezza [41]. Quindi la conversione della reazione diminuisce aumentando la temperatura, con la tetralina che diviene il prodotto predominante alle temperature più elevate, essendo la costante di equilibrio più alta per l'idrogenazione del primo anello (Fig. 16).

Equilibrium constants at 225, 325 and 425°C

| Reaction | K, equilibrium constant | | |
|---|-------------------------|------------------------|------------------------|
| | 225°C | 325°C | 425°C |
| Toluene + 4H ₂ ⇌ 2-Methylhexane | 1429 | 28.62 | 1.1 × 10 ⁻³ |
| Toluene + 4H ₂ ⇌ 3-Methylhexane | 1732 | 34.07 | 1.4 × 10 ⁻³ |
| Toluene + 4H ₂ ⇌ 2,3-Dimethylpentane | 2870 | 57.48 | 1.7 × 10 ⁻³ |
| Toluene + 3H ₂ ⇌ Methylcyclohexane | 75.93 | 1.532 | 3.2 × 10 ⁻⁴ |
| <i>m</i> -Xylene + 4H ₂ ⇌ 2-Methylheptane | 77.78 | 1.560 | 9.9 × 10 ⁻⁵ |
| <i>m</i> -Xylene + 4H ₂ ⇌ 2,3-Dimethylhexane | 15.89 | 0.319 | 2.2 × 10 ⁻⁵ |
| <i>m</i> -Xylene + 4H ₂ ⇌ 2,4-Dimethylhexane | 65.72 | 1.318 | 7.0 × 10 ⁻⁵ |
| <i>m</i> -Xylene + 4H ₂ ⇌ 2,2,4-Trimethylpentane | 18.37 | 0.368 | 1.6 × 10 ⁻⁵ |
| <i>m</i> -Xylene + 4H ₂ ⇌ 2,3,4-Trimethylpentane | 7.543 | 0.151 | 8.7 × 10 ⁻⁶ |
| <i>m</i> -Xylene + 3H ₂ ⇌ 1,2-Dimethylcyclohexane | 0.649 | 0.013 | 5.0 × 10 ⁻⁶ |
| <i>m</i> -Xylene + 3H ₂ ⇌ 1,3-Dimethylcyclohexane | 9.366 | 0.189 | 4.3 × 10 ⁻⁵ |
| Naphthalene + 7H ₂ ⇌ 2 <i>n</i> -Pentane | 1.3 × 10 ¹⁰ | 2.6 × 10 ⁸ | 1.856 |
| Naphthalene + 7H ₂ ⇌ 2 <i>iso</i> -Pentane | 1.9 × 10 ¹⁰ | 3.8 × 10 ⁹ | 12.21 |
| Naphthalene + 7H ₂ ⇌ 4,5-Dimethyloctane | 7333 | 146.7 | 6.0 × 10 ⁻⁶ |
| Naphthalene + 7H ₂ ⇌ 4-Isopropylheptane | 5765 | 115.3 | 4.5 × 10 ⁻⁶ |
| Naphthalene + 7H ₂ ⇌ 2-Methyl-3-ethylheptane | 14038.8 | 280.8 | 4.3 × 10 ⁻⁸ |
| Naphthalene + 6H ₂ ⇌ Cyclohexane + <i>n</i> -Butane | 2.9 × 10 ⁷ | 5.9 × 10 ⁵ | 0.022 |
| ? Naphthalene + 12H ₂ ⇌ 2 Methylcyclohexane + Methylcyclopentane | 3.3 × 10 ¹⁰ | 6.6 × 10 ⁸ | 4.1 × 10 ⁻⁵ |
| Tetralin + 5H ₂ ⇌ 4,5-Dimethyloctane | 711.1 | 14.23 | 1.1 × 10 ⁻⁴ |
| Tetralin + 5H ₂ ⇌ 3,5-Dimethyloctane | 3830 | 76.63 | 5.3 × 10 ⁻⁴ |
| Tetralin + 5H ₂ ⇌ 4-Isopropylheptane | 559.1 | 11.19 | 8.2 × 10 ⁻⁵ |
| Tetralin + 5H ₂ ⇌ 2-Methyl-3-ethylheptane | 1362 | 27.24 | 2.1 × 10 ⁻⁴ |
| Tetralin + 5H ₂ ⇌ 2 <i>iso</i> -Pentane | 1.0 × 10 ¹⁰ | 2.1 × 10 ⁸ | 149.9 |
| 2 Tetralin + 9H ₂ ⇌ 2 Cyclohexane + 2,2,4-Trimethylpentane | 8.2 × 10 ⁶ | 1.7 × 10 ⁵ | 3.3 × 10 ⁻⁵ |
| 2 Tetralin + 8H ₂ ⇌ 2 Cyclohexane + 1,1-Dimethylcyclohexane | 1.6 × 10 ⁶ | 3.1 × 10 ⁴ | 3.7 × 10 ⁻⁵ |
| Anthracene + 10H ₂ ⇌ 2,3-Dimethyldodecane | 9.2 × 10 ⁵ | 4.5 × 10 ⁴ | 539.7 |
| Anthracene + 10H ₂ ⇌ 2 2-Methylhexane | 1.7 × 10 ¹² | 3.3 × 10 ¹⁰ | 0.146 |
| Anthracene + 10H ₂ ⇌ 2 3-Ethylpentane | 1.3 × 10 ¹² | 2.6 × 10 ¹⁰ | 0.146 |
| Anthracene + 10H ₂ ⇌ 2-Methylhexane + <i>n</i> -Heptane | 8.1 × 10 ¹¹ | 1.6 × 10 ¹⁰ | 0.090 |
| Anthracene + 10H ₂ ⇌ 2-Methylhexane + 3-Ethylpentane | 1.3 × 10 ¹² | 2.6 × 10 ¹⁰ | 0.146 |
| Anthracene + 10H ₂ ⇌ 2-Methylhexane + 2,3-Dimethylpentane | 1.0 × 10 ¹² | 2.1 × 10 ¹⁰ | 0.056 |
| Anthracene + 10H ₂ ⇌ <i>n</i> -Hexane + 3-Methylheptane | 6.4 × 10 ¹¹ | 1.3 × 10 ¹⁰ | 0.094 |
| Anthracene + 10H ₂ ⇌ <i>n</i> -Hexane + 3-Ethylhexane | 1.9 × 10 ¹¹ | 1.6 × 10 ⁹ | 0.028 |
| Anthracene + 9H ₂ ⇌ 2 Methylcyclohexane | 2.9 × 10 ⁹ | 5.8 × 10 ⁷ | 7.2 × 10 ⁻⁷ |
| Anthracene + 10H ₂ ⇌ Cyclohexane + 2,2,4-Trimethylpentane | 2.1 × 10 ⁸ | 4.2 × 10 ⁶ | 1.0 × 10 ⁻⁴ |
| Anthracene + 9H ₂ ⇌ Cyclohexane + 1,3-Dimethylcyclohexane | 2.0 × 10 ⁸ | 4.0 × 10 ⁶ | 4.5 × 10 ⁻⁴ |
| Phenanthrene + 10H ₂ ⇌ 2,3-Dimethyldodecane | 2202 | 44.05 | 4.0 × 10 ⁻⁹ |
| Phenanthrene + 10H ₂ ⇌ 2 2-Methylhexane | 3.6 × 10 ⁹ | 7.2 × 10 ⁷ | 7.8 × 10 ⁻⁴ |
| Phenanthrene + 10H ₂ ⇌ 2 3-Ethylpentane | 2.8 × 10 ⁹ | 5.7 × 10 ⁷ | 7.8 × 10 ⁻⁴ |
| Phenanthrene + 10H ₂ ⇌ 2-Methylhexane + <i>n</i> -Heptane | 1.8 × 10 ⁹ | 3.5 × 10 ⁷ | 4.8 × 10 ⁻⁴ |

Tabella 7. Costanti di equilibrio in funzione della temperatura per la reazione di idrogenazione del naftalene e della tetralina [70].

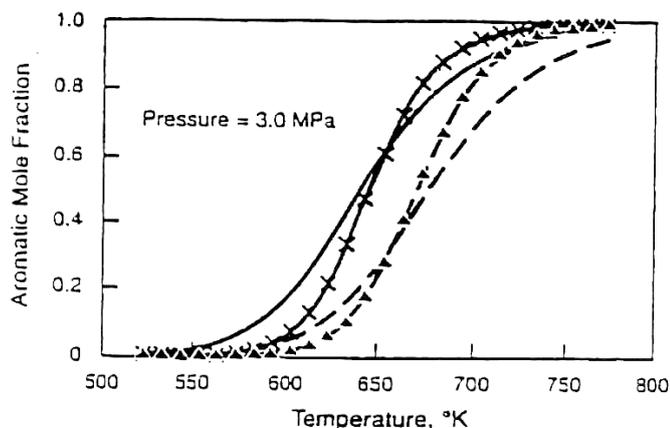


Fig. 16. Concentrazione all'equilibrio nell'idrogenazione del primo e dell'ultimo anello del fenantrene e del naftalene: linea continua = fenantrene; linea tratteggiata = naftalene; senza simbolo = primo anello; con simbolo = secondo anello [40].

2.2.2.2. Idrodesolforazione

Le figure 17 e 18 mostrano rispettivamente l'andamento delle costanti di equilibrio al variare della temperatura per l'idrodesolforazione e la decomposizione termica di tiocomposti. La prima reazione evidenzia elevati valori di K_{eq} fino a 400 °C, mentre la seconda ha un andamento opposto, essendo favorita termodinamicamente ad elevata temperatura [71].

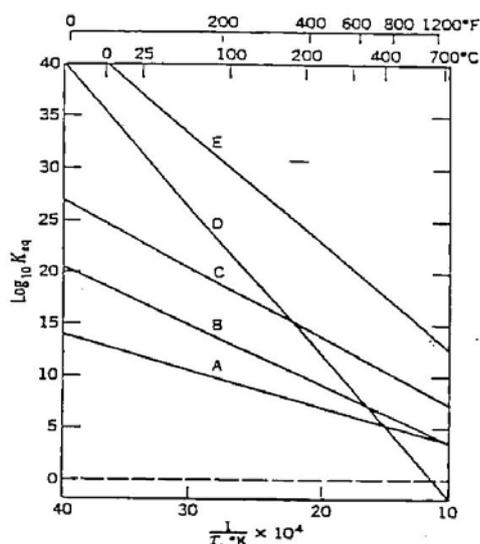


Fig. 17. Andamento della K_{eq} per l'idrodesolforazione al variare della temperatura [71].

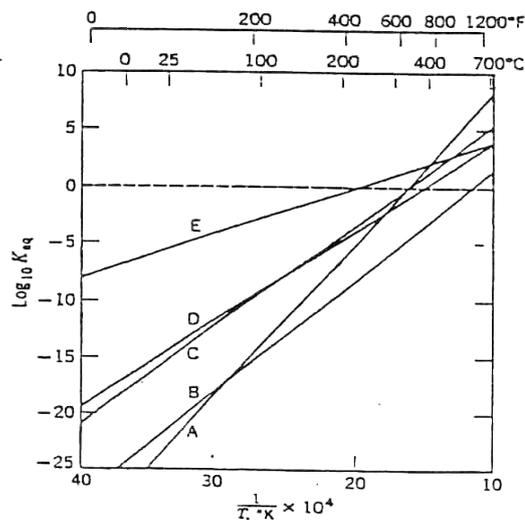


Fig. 18. Andamento della K_{eq} per la decomposizione termica al variare della temperatura [71].

Analizzando dettagliatamente l'idrodesolforazione del DBT (Fig. 11 e 17), si può notare come la desolforazione, avendo un'energia di attivazione elevata, sia favorita ad elevata temperatura rispetto all'idrogenazione, che risente di limitazioni termodinamiche. A 300°C e 10.2 MPa la costante cinetica della desolforazione è maggiore di tre ordini di grandezza rispetto a quella dell'idrogenazione, anche se quest'ultima diventa relativamente veloce in presenza di H_2S nell'alimentazione.

La stessa tendenza si riscontra in presenza di gruppi metilici in posizione 4- o 6- nel DBT (ma non in 2-, 3-, 7- o 8-), in quanto questi gruppi impediscono stericamente l'interazione della superficie del catalizzatore con lo zolfo e quindi la desolforazione, ma non impediscono quella con l'anello benzenico e, di conseguenza, l'idrogenazione. Analogamente la presenza di idrocarburi aromatici come la tetralina o il naftalene, inibisce l'idrodesolforazione a causa della loro elevata densità elettronica, che favorisce il loro adsorbimento sui siti attivi acidi [63].

2.2.2.3. Idrocracking/apertura dell'anello aromatico

La reazione di idrocracking è favorita da elevate temperature e basse velocità spaziali; tuttavia, in queste condizioni è favorita anche

la successiva isomerizzazione dei prodotti ottenuti, con l'equilibrio spostato verso le paraffine lineari rispetto a quelle ramificate. Le condizioni ideali per la reazione di idrocracking si verificano laddove la deidrogenazione è predominante sul cracking, minimizzando le reazioni consecutive di isomerizzazione e cracking. Condizioni non-ideali si presentano invece quando la velocità di cracking supera quella di deidrogenazione, portando ad un elevato rapporto *iso/normale* nei prodotti. Le reazioni di apertura di anelli naftenici e/o cicloparaffinici richiedono temperature elevate, ma non tali da provocare un cracking eccessivo ad idrocarburi con un minore numero di atomi di carbonio. I catalizzatori idonei sono bifunzionali, ossia possiedono sia un componente acido per effettuare il cracking degli idrocarburi, sia un componente idrogenante (in genere un metallo dell'VIII gruppo di transizione) per i composti insaturi presenti nell'alimentazione o formati nel processo [72].

2.3. PRINCIPALI PROCESSI INDUSTRIALI

2.3.1. Processi di dearomatizzazione

La riduzione degli aromatici nel diesel può essere ottenuta attraverso differenti vie operative [73], ognuna delle quali presenta vantaggi e svantaggi, in funzione della qualità del prodotto finale e delle limitazioni del processo. Esse possono essere così riassunte:

a) Alta pressione, LHSV moderata, uno o più stadi di idrogenazione:

Questi processi riducono gli aromatici del 50%, portandoli ad un 10% nel prodotto finale. Il processo può essere ad uno o due stadi ed impiega come catalizzatori allumina, silico-alluminati o zeoliti per la produzione di nafta, jet-fuel e diesel. La pressione di esercizio varia tra 10.0 e 13.0 MPa.

b) Pressione moderata o alta, due stadi di idrogenazione:

L'utilizzo di metalli nobili come catalizzatori richiede la rimozione quasi totale di eteroatomi, in particolare zolfo e azoto, a causa del loro effetto avvelenante. Nel primo stadio si impiegano catalizzatori a base di allumina, procedendo successivamente ad una separazione gassosa prima di passare al secondo stadio. Questo processo opera ad una pressione compresa fra 8.0 e 10.0 MPa, anche se, recentemente, molti

studi sono stati dedicati alla riduzione della pressione di esercizio (es. processo Topsøe, processo Amoco) [69, 74].

c) *Bassa pressione, bassa LHSV, singolo stadio di idrogenazione:*

Questa alternativa non porta ad elevate riduzioni degli aromatici (40-50%), ma può essere adottata rapidamente e con bassi costi in impianti di idrotrattamento già esistenti. La pressione operativa è di 5.0 MPa, mentre la LHSV è di 0.5 h^{-1} o inferiore (es. processo Syn-Sat) [75].

2.3.1.1. Processo Syn-Sat [75]

Un esempio della tecnologia illustrata precedentemente al punto c) è il processo Syn-Sat, che può essere integrato ad un impianto di idrotrattamento già esistente, operando a pressione moderata o alta. I prodotti ottenuti hanno un contenuto di aromatici inferiore al 10-20% in volume, mentre il sistema utilizza l'effetto sinergico di un'ideale combinazione di due catalizzatori, generalmente del tipo NiMo, CoMo e NiW. Il reattore Syn-Sat utilizza un contatto liquido/vapore sia equicorrente che controcorrente, operando con letti catalitici separati; uno schema semplificato del processo è riportato in figura 19.

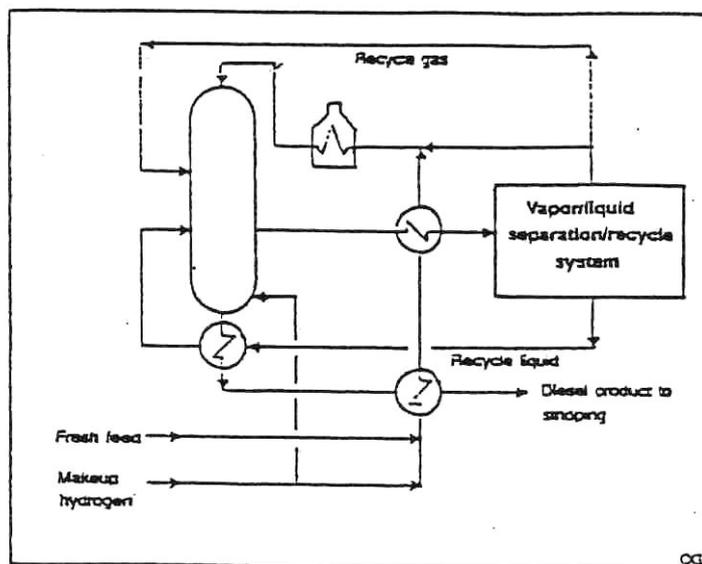


Fig. 19. Schema semplificato del processo Syn-Sat [75].

L'alimentazione idrocarburica, l' H_2 fresco ed i gas di riciclo sono miscelati, riscaldati alla temperatura di reazione e fatti entrare nella sezione catalitica in testa al reattore. Il calore di reazione è rimosso dal

letto catalitico con un'ulteriore vaporizzazione della miscela di reazione ed utilizzando un gas di raffreddamento. Quando la miscela di reazione lascia il letto catalitico, i vapori e l' H_2 non reagito sono allontanati dal reattore: il vapore sottratto è usato per preriscaldare l'alimentazione ed il liquido di riciclo, prima di essere condensato nel flash ad alta pressione. La frazione liquida che esce dalla sezione catalitica in testa al reattore è miscelata con quella proveniente dal flash ad alta pressione prima di entrare nel letto catalitico in coda al reattore, dove viene effettuata la riduzione finale degli aromatici, con un contatto in controcorrente della fase liquida con l' H_2 fresco. Questa porzione di H_2 fresco viene introdotta nella sezione catalitica in coda ed a temperatura relativamente bassa per mantenere il profilo di temperatura di questa sezione. La fase liquida che scende lungo il letto catalitico è sottoposta ad una pressione parziale sempre maggiore, favorendo, insieme alla diminuzione della temperatura nella sezione inferiore del letto catalitico, una conversione più elevata. Il vapore proveniente dal letto catalitico inferiore si unisce con quello proveniente dal letto catalitico superiore ed esce dal reattore. I prodotti liquidi escono dalla sezione catalitica in coda e sono usati per preriscaldare il liquido di riciclo e l'alimentazione, prima di essere inviati ad uno stripping.

2.3.1.2. Processo Topsöe AG [69]

H.Topsöe AG. ha sviluppato un processo che combina l'idrodesolforazione e l'idrodearomatizzazione del diesel, permettendo la produzione di combustibili con un contenuto di zolfo < 10 ppm p/p e di aromatici $< 5\%$ in volume (Fig. 20). Questo processo, a differenza del precedente, è in due stadi ed opera a bassa pressione (~ 5.7 MPa). Entrambi gli stadi possono essere condotti separatamente, rendendo questo processo idoneo a migliorare le esistenti unità di HDS del diesel mediante l'integrazione con un reattore o una nuova sezione. I sistemi ad un singolo stadio possono raggiungere il necessario grado di saturazione degli aromatici (HDA) solo a pressioni più elevate di quelle utilizzate nelle attuali unità di HDS; il sistema in due stadi raggiunge invece questi livelli a pressioni inferiori.

Il processo Topsöe utilizza nel secondo stadio un catalizzatore a base di Pt su allumina; in relazione alla sensibilità di questo metallo

verso i solfuri, il primo stadio deve ridurre la concentrazione sotto i 2 ppm p/p e questa severa restrizione rende l'alternativa economicamente poco attraente. Il processo prevede le seguenti sezioni (Fig. 20):

1) Idrotrattamento iniziale: riduce il livello dei solfuri e fornisce anche un certo grado di dearomatizzazione, sufficiente laddove le restrizioni non siano particolarmente severe. Lo schema di questa sezione è simile a quello di un convenzionale idrotrattamento: l'alimentazione liquida è miscelata con H_2 , riscaldata e parzialmente evaporata in uno scambiatore di calore seguito da una fornace ed alimentata al reattore. Il flusso uscente da quest'ultimo viene raffreddato ed inviato ad un separatore di fase. Il gas è inviato ad un lavaggio con ammine per rimuovere l' H_2S , mentre il liquido è convogliato ad uno stripper. Il reattore contiene uno o due letti di catalizzatore a base di NiMo, mentre l' H_2 è utilizzato come gas di raffreddamento fra i letti catalitici.

2) Stripping intermedio: l' H_2 proveniente dall'idrotrattamento iniziale è riutilizzato, previo spurgo, in quello finale mantenendolo in pressione per minimizzare l'energia di compressione. Per questa ragione il diesel uscente dal separatore contiene significative quantità di H_2S . Lo stripping è condotto con vapore o con H_2 di riciclo proveniente dall'unità di lavaggio.

3) Idrotrattamento finale: è condotto utilizzando uno schema di processo identico a quello iniziale. Il catalizzatore, che contiene come illustrato precedentemente un metallo nobile, offre un elevato grado di dearomatizzazione a bassa pressione. L' H_2 proveniente dal separatore può essere riciclato direttamente, poiché il suo contenuto di H_2S è molto basso.

4) Stripping dei prodotti: il diesel uscente è depurato mediante vapore dall' H_2S , dagli altri gas disciolti e dalla piccola quantità di nafta formatasi nell'idrotrattamento.

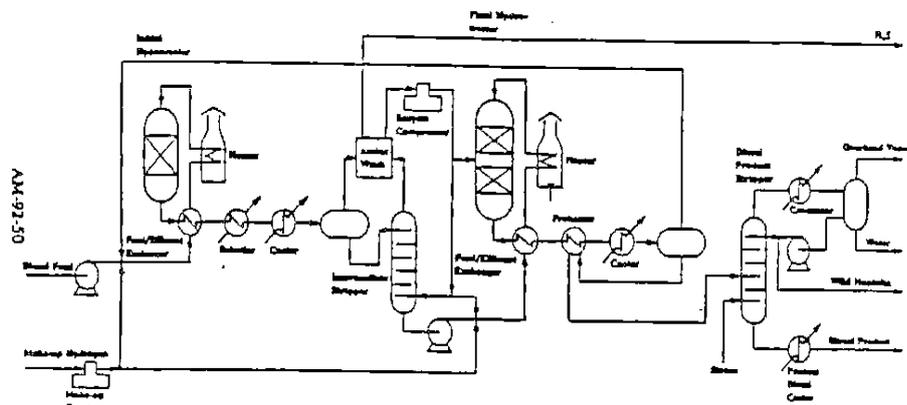


Fig. 20. Schema del processo H. Topsöe [69].

2.3.1.3. Processo Amoco [75-77]

Amoco ha brevettato diversi processi per l'idrogenazione di distillati medi, nei quali il 95 % in volume bolle a pressione atmosferica fra 160 e 360°C, lo 0.1-0.9 % p/p è costituito dallo zolfo ed il contenuto di azoto varia da 1 a 900 ppm p/p. Tutti i processi sono basati sull'utilizzo come catalizzatore di due metalli nobili, in particolare, Pd (0.1-2.0 % p/p) e Pt (0.1-2.0 % p/p), mentre varia il supporto: mordenite [76] o zeolite β contenente sodio (1.5-8.0 % p/p) [75]. Successivamente è stato evidenziato come miscela di Pd e Pt supportate su borosilicato fornissero sorprendentemente un'attività idrogenante molto superiore a quelle ottenute con allumina o differenti zeoliti. Inoltre, la supportazione contemporanea dei due metalli dava risultati migliori rispetto a quelli di una loro miscela supportata sequenzialmente. Infine, un recente brevetto [77] prevede l'utilizzo come supporto di una zeolite Y, contenente una quantità di sodio variabile fra l'1.5 e l'8.0 % p/p. Questo supporto migliora l'attività idrogenante non solo rispetto ai precedenti, ma anche nei confronti dello stesso supporto privo di sodio.

Il processo prevede una fase di preriscaldamento dell'alimentazione prima con uno scambiatore di calore e poi con una fornace, mentre l'idrogeno viene combinato con l'alimentazione prima, durante e/o dopo questa fase. Il flusso risultante è inviato alla zona di reazione costituita da uno o più reattori di idrogenazione a letto fisso, contenenti lo stesso o differenti catalizzatori. Nei processi a due stadi,

nel primo reattore avvengono la desolforazione e la deazotazione, mentre nel secondo la dearomatizzazione.

Un reattore a letto fisso può a sua volta comprendere una pluralità di letti catalitici, i primi dei quali abbattano lo zolfo e l'azoto, mentre quelli successivi agiscono nella dearomatizzazione. Fra i reattori o fra i vari letti catalitici sono collocati gli stadi di raffreddamento, in relazione all'esotermicità della reazione. In genere, una parte del calore generato nell'idrogenazione viene recuperato per il processo; quando questo recupero non è possibile, il raffreddamento è condotto con aria od acqua. Il flusso uscente dalla zona di reazione è raffreddato ed inviato ad un separatore per rimuovere l'idrogeno, che viene in parte riciclato; l'effluente dal separatore viene inviato ad uno stripper per la rimozione degli idrocarburi leggeri. Questo processo opera ad una temperatura compresa tra 260 e 315°C e ad una pressione di 4,0-8,0 MPa: una temperatura inferiore rende meno efficiente la reazione, mentre temperature elevate la limitano termodinamicamente, oltre a favorire il cracking, disattivare il catalizzatore ed accrescere i costi energetici [77].

2.3.2. Hydrocracking

I processi di hydrocracking [78, 79] sono stati sviluppati per la conversione delle frazioni pesanti del petrolio in combustibili più leggeri, utilizzabili nei mezzi di trasporto. Essi impiegano catalizzatori bifunzionali, che contengono sia siti acidi (per la reazione di cracking) che idrogenanti. Tutti i processi utilizzano reattori a letto fisso, nei quali le alimentazioni liquida e gassosa sono miscelate prima di essere introdotte in testa al reattore. La reazione viene condotta ad una temperatura compresa fra 300 e 450°C; si possono comunque identificare alcuni schemi generali di processo, illustrati nei paragrafi seguenti.

2.3.2.1. Hydrocracking a due stadi

Questo processo, sviluppato negli anni '60, prevede l'utilizzo di due reattori con uno stadio intermedio di separazione dei prodotti. Il primo stadio effettua un pretrattamento dell'alimentazione per

convertire lo zolfo, l'azoto ed i composti ossigenati in idrocarburi, H_2S , NH_3 e H_2O mediante reazioni di idrotrattamento (HDS, HDN, HDO). In questo stadio si verifica anche una parziale idrogenazione degli idrocarburi aromatici, mentre sono limitate le reazioni di cracking. Il flusso in uscita viene poi separato in una frazione gassosa (che contiene NH_3 e H_2S ed è inviata ad uno scrubber) ed in una liquida, che viene frazionata ottenendo in testa i prodotti della reazione e l'alimentazione non reagita, che sono inviati al secondo stadio. Nel secondo stadio si ha una conversione del 50-90 % ed è quindi richiesto un ulteriore riciclo dell'alimentazione non convertita.

I catalizzatori utilizzati nel primo stadio sono a base di NiMo o NiW supportati su ossidi amorfi (Al_2O_3 , SiO_2/Al_2O_3). Anche il secondo stadio utilizzava originariamente SiO_2/Al_2O_3 amorfa come catalizzatore acido per la reazione di cracking: essendo tuttavia questo supporto sensibile ai composti basici come l' NH_3 , era necessario uno stadio intermedio di separazione. Dagli anni '70 questo sistema catalitico è stato sostituito da zeoliti, più resistenti ai composti basici, il cui utilizzo ha eliminato la necessità di uno stadio intermedio di separazione ed ha permesso lo sviluppo di un processo a due stadi consecutivi. Nonostante questo, la separazione fra i due stadi non è stata completamente abbandonata, in quanto la possibilità di operare con basse concentrazioni di H_2S permette l'utilizzo di metalli nobili come catalizzatori per l'idrogenazione.

2.3.2.2. Hydrocracking a singolo stadio

E' il più semplice schema di processo di hydrocracking, costituito da un unico reattore contenente uno o più catalizzatori. Quando l'alimentazione non convertita è utilizzata per la produzione di basi per lubrificanti si può omettere la fase di riciclo. Un processo analogo prevede una minore pressione parziale di H_2 (4.0-8.0 MPa) e, di conseguenza, un minore rapporto di alimentazione gas/idrocarburo. Di conseguenza l'attività catalitica è ridotta, con una minore conversione ed una minore qualità dei prodotti. Infine, si può menzionare il processo T-STAR sviluppato dalla Texaco, che impiega un reattore tipo slurry, con il catalizzatore disperso in un solvente idrocarburico.

2.4. CATALIZZATORI

2.4.1. Natura della fase attiva

2.4.1.1. Sistemi catalitici a base di NiMo, CoMo, NiW

Co-Mo/Al₂O₃ o Ni-Mo/Al₂O₃ sono tipici catalizzatori per i processi di idrotrattamento, in particolare di eterocomposti, e di parziale saturazione degli aromatici. Essi evidenziano una significativa disattivazione in seguito alla deposizione di coke e di zolfo (in particolare di Ni e di V), prodotti dalla reazione tra l'H₂S ed i componenti metallici presenti nell'alimentazione. Questi depositi provocano l'avvelenamento del catalizzatore ed impediscono ai reagenti di accedere ai siti attivi ostruendo i pori del catalizzatore [78, 80, 81].

I catalizzatori CoMo/Al₂O₃ offrono un'attività massima quando sono a base di MoS₂/Al₂O₃ cioè sulfurati e preparati con la tecnica CVD, che permette di ottenere una struttura con bordi delle particelle di MoS₂ completamente occupati da atomi di Co. Nei catalizzatori Co-MoS₂/Al₂O₃ preparati invece per impregnazione, una parte dei bordi delle particelle di MoS₂ è bloccata da clusters superficiali di CoS₂, diminuendone così l'attività [82].

Un altro sistema catalitico per l'idrogenazione degli aromatici è NiW/Al₂O₃ che, ad alte concentrazioni di zolfo nell'alimentazione, ha una minore attività rispetto al catalizzatore NiMo/Al₂O₃. In letteratura [83] è riportato uno studio su questi due sistemi preparati per "incipient wetness impregnation", che evidenzia una superiorità del sistema NiW/Al₂O₃ nell'idrogenazione della tetralina a basse concentrazioni di zolfo, associata ad una maggiore stabilità strutturale. Inoltre i catalizzatori NiW/Al₂O₃ sulfurati e con un rapporto $r = \text{Ni}/(\text{Ni}+\text{W}) = 0.4$ si sono mostrati molto attivi nella HDS di molecole modello come tiofene e 4,6 dimetil-DBT [84, 85]. È stato anche riportato [81] un catalizzatore per l'idrogenazione del naftalene in fase vapore (275°C), costituito dalla coppia metallica Pd-Ni su silice-allumina, che ha mostrato di possedere una buona resistenza alla presenza di tiocomposti. Questa stabilità, associata ad una notevole attività idrogenante (dovuta probabilmente alla grande quantità di

metallo presente (1 % Pd e 8 % Ni p/p) lo rende un catalizzatore utilizzabile, ad esempio, nello stadio finale dei processi di raffinaria.

Notevole è l'importanza del supporto: infatti, l'utilizzo di una miscela di zeolite Y e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ per supportare NiMo, aumenta l'acidità del supporto con una maggiore attività nell'HDS rispetto all'utilizzo della sola allumina [86]. Anche le argille pilastrate Al/Mg (PILCs) sono adatte per essere usate come supporto, soprattutto nell'HDS perché conferiscono al catalizzatore NiMo l'acidità necessaria per questi processi. E' però conveniente controllare l'acidità per evitare la promozione delle reazioni di cracking e di coking. Questi catalizzatori sono molto influenzati dal metodo di impregnazione di Ni e Mo, la massima attività essendo ottenuta per co-impregnazione a pH 10, poiché la presenza simultanea di Ni favorisce ancora di più la dispersione del Mo e la formazione di interazioni Ni-Mo-O sulla superficie del supporto [87]. L'introduzione del fosforo nei sistemi catalitici menzionati incrementa la loro attività, in funzione della quantità introdotta e del metodo di preparazione [88].

In un recente studio [89] è stato messo in evidenza come un catalizzatore costituito da Mo/Al su silice mesoporosa (HMS) Si/Al = 35 come rapporto atomico possieda un'ottima attività catalitica nelle reazioni di HDS e d'idrogenazione del naftalene. Questa migliore attività è ancora più evidente quando i dati ottenuti sono messi a confronto con i quelli relativi ad un analogo catalizzatore a base di Mo supportato su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. È stato riportato come l'attività catalitica vari in funzione della quantità di Mo disperso e come i migliori risultati siano ottenuti per una quantità pari a circa il 10 % p/p. E' stato inoltre dimostrato come l'aggiunta di un altro metallo, ad esempio il Co, migliori l'attività catalitica (Fig. 21) e, più in generale, come Mo/Al-HMS e CoMo/Al-HMS siano più attivi rispetto ai corrispondenti catalizzatori supportati su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

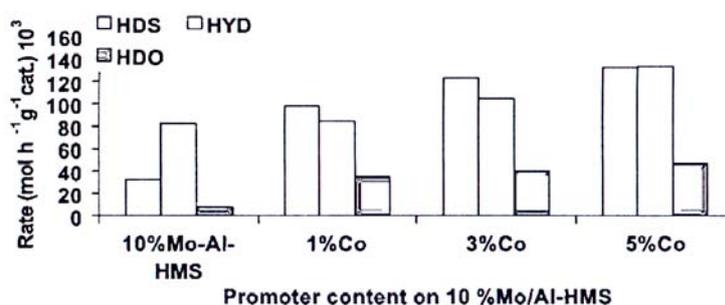


Fig. 21. Effetto del contenuto del promotore nell'attività catalitica [89].

Successivamente [90] è stato mostrato come il catalizzatore $\text{Nb}_{0,4}\text{Mo}_{0,6}\text{S}_2$ fosse il migliore della serie in esame: a differenza del catalizzatore a base di NiMo, questo sistema era insensibile alla presenza di H_2S , suggerendo una buona efficienza per la conversione di oli con elevato contenuto di zolfo.

Utilizzando TiO_2 al posto di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ come supporto di catalizzatori a base di Mo l'attività aumenta di circa 4 volte [91]. Inoltre, utilizzando TiO_2 con vacanze di ossigeno nella struttura, si ha un netto aumento della reattività verso molecole contenenti zolfo [92-95]. Altri studi hanno evidenziato l'effetto promotore di Ni e Co su catalizzatori MoS_2 e WS_2 supportati da ZrO_2 e TiO_2 o Al_2O_3 nella idrogenazione e HDS, nelle quali i migliori risultati sono stati ottenuti con sistemi a base Ni [96].

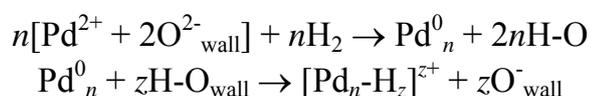
2.4.1.2. Catalizzatori a base di metalli nobili

Sistemi catalitici a base di Ru sono riportati in letteratura per l'idrogenazione selettiva di idrocarburi policiclici aromatici [97, 98]. I catalizzatori commerciali NiMo/ Al_2O_3 o CoMo/ Al_2O_3 operano ad elevata temperatura (circa 400°C), dando anche reazioni di idrocracking. Viceversa, utilizzando Ru su supporti non acidi, la reazione di idrogenazione procede a temperature inferiori e con una limitata incidenza delle reazioni di rottura dei legami C-C, che portano alla formazione di prodotti a basso peso molecolare.

I processi a due stadi utilizzano generalmente catalizzatori a base di Pt supportato su allumina per la riduzione del contenuto di aromatici. Questi catalizzatori mostrano un'eccellente attività idrogenante, ma sono rapidamente avvelenati da piccole quantità di zolfo presenti

nell'alimentazione. Per questa ragione è necessario un severo pretrattamento, che riduca il contenuto di zolfo a livelli inferiori a 2 ppm p/p [99]. Gli effetti dello zolfo sul sistema Pt/Al₂O₃ sono stati studiati utilizzando come reazione modello l'idrogenazione della tetralina [100] che, a temperature inferiori a 300°C, permette di trascurare la disattivazione del catalizzatore legata alla deposizione di coke. Il benzotiofene è stato utilizzato come molecola modello, essendo normalmente contenuto nel diesel. I risultati sperimentali indicano come la reazione di disattivazione del catalizzatore sia reversibile; tuttavia, aumentando la severità dell'avvelenamento, la velocità di rigenerazione diminuisce, richiedendo una maggiore temperatura di riduzione. Infatti, la forza del legame Pt-H viene indebolita dall'avvelenamento a favore del legame Pt-S, portando ad una minore velocità di rigenerazione. Inoltre, il fatto che il catalizzatore avvelenato non venga completamente rigenerato con idrogeno, evidenzia come durante l'avvelenamento si verifichi una parziale sinterizzazione delle particelle di Pt.

La tolleranza ai solfuri dei metalli nobili può essere incrementata supportandoli su zeoliti [101-104]: in questo modo è stato sviluppato dalla H. Topsøe AG un catalizzatore a base di metalli nobili in grado di resistere a concentrazioni di zolfo di 300 ppm p/p [69]. E' stato ipotizzato che la resistenza allo zolfo di questi sistemi catalitici fosse dovuta all'interazione dei protoni presenti nella struttura zeolitica con il metallo, in grado di modificarne lo stato elettronico attraverso una elettrone-deficienza che modifica la forza dei legami metallo-zolfo [51, 102-104], secondo le seguenti reazioni:



Ulteriori vantaggi che derivano dall'utilizzo di supporti zeolitici sono l'elevata dispersione del metallo o la presenza di centri di adsorbimento adiacenti ai centri metallici, con un incremento di attività nelle reazioni di idrogenazione, attribuibile allo spillover di H₂ verso la superficie esterna del supporto [105, 106]. Questo fenomeno è di notevole importanza, considerata la difficoltà di diffusione delle molecole aromatiche nelle cavità zeolitiche. L'efficienza del Pt

supportato su zeolite Y in presenza di zolfo (10-100 ppm p/p) è stata confermata dalle prove condotte con Pt supportato su argille pilastrate (PILCs) [106]. Il Pt supportato su PILCs non mostra alcun miglioramento della resistenza allo zolfo rispetto a quello su allumina, assunto come riferimento, anche se si osserva una maggiore selettività nell'apertura degli anelli naftenici presenti nell'alimentazione. Trattando con micro-onde alcune argille pilastrate con Al, si provocano significative variazioni strutturali nei solidi, ottenendo catalizzatori con elevata stabilità e valori di area superficiale $> 280 \text{ m}^2/\text{g}$, con una distribuzione omogenea dei pilastri e, di conseguenza, della porosità [107].

La natura del supporto è quindi fondamentale nel determinare l'attività idrogenante del sistema catalitico: quando i supporti sono materiali mesoporosi ad elevata area superficiale, l'attività risulta maggiore rispetto a quella dei supporti convenzionali [108]. Lo sviluppo recente di questi materiali nasce dall'esigenza di trattare le ingombranti molecole poliaromatiche presenti nel diesel e quindi dalla necessità di supporti con pori di dimensioni maggiori di quelli presenti nelle zeoliti. In questi catalizzatori i metalli devono essere introdotti in percentuali non elevate per non ridurre significativamente l'area superficiale, richiedendo inoltre l'utilizzo di promotori acidi come il fluoro o il fosforo. Utilizzando quantità elevate di metallo, diverrebbe difficoltosa la sua impregnazione nella struttura porosa del catalizzatore, richiedendone pertanto l'incorporazione durante la preparazione [109].

Un altro vantaggio dell'utilizzo di materiali mesoporosi, è legato alla loro acidità e alla morfologia dei pori. Infatti, a causa della loro elevata attività di cracking, i catalizzatori a base di zeoliti mostrano una maggiore selettività in LPG, benzina e distillati medio-bassi. I supporti mesoporosi hanno invece una maggiore selettività nei distillati medi (195-360°C) ed una minore nei gas (C1-C4) e nella nafta (C5 $< 195^\circ\text{C}$). Rispetto ad un supporto amorfo, essi hanno la stessa selettività in distillati medi, ma una selettività superiore in nafta: infatti, in questi materiali avviene un ulteriore cracking delle molecole a più elevato peso molecolare in funzione della mesoporosità monodirezionale, che non avviene per le molecole più piccole [108].

In uno studio [110] sull'effetto dei vari supporti in presenza di Pt e/o Pd è stata esaminata l'idrogenazione del naftalene, confrontando i risultati ottenuti con diversi supporti (γ -allumina, silice e zeolite). È stata evidenziata una superiorità del sistema catalitico Pt/supporto mesoporoso su quelli convenzionali; tuttavia, esso mostra un numero di turnover inferiore a quello del catalizzatore a base di zeolite, nonostante quest'ultimo presenti una minore dispersione del metallo. I sistemi a base di zeoliti o di materiali mesoporosi, mostrano una maggiore resistenza allo zolfo, presente nell'alimentazione come DBT (200 ppm p/p di S).

Recentemente materiali tipo MCM-41 sono stati studiati nelle reazioni di idrogenazione e di idrogenolisi/ring-opening della tetralina utilizzando metalli nobili supportati su silici mesoporose drogate con zirconio. Questi materiali possiedono una struttura ordinata, una elevata area superficiale e larghi pori che permettono la diffusione delle molecole aromatiche. Tuttavia una silice mesoporosa tipo MCM-41 è quasi inattiva, in relazione al modesto numero di siti acidi abbastanza forti per catalizzare le reazioni di ring-opening. È tuttavia noto [111] come l'introduzione di eteroatomi come Al, Ti o Zr nella struttura silicea aumenti l'acidità del solido mesoporoso. Infatti gli MCM-41 contenenti Zr, hanno mostrato un'eccellente comportamento come catalizzatori acidi. Poiché l'isomerizzazione di decalina cis a decalina trans è termodinamicamente favorita, la selettività in decalina trans dovrebbe aumentare con la temperatura. La preferenza tra decalina cis e decalina trans dipende anche dall'acidità del supporto: una diminuzione dell'acidità porta ad un abbassamento della selettività in decalina trans, probabilmente per isomerizzazione della decalina cis in decalina trans sui siti acidi dei catalizzatori Pt supportati su MCM-41. La riduzione di acidità può essere attribuita sia alla parziale copertura dei siti acidi del supporto da parte degli ossidi dei metalli nobili che alla parziale occlusione dei pori [111].

2.4.1.3. Catalizzatori bimetallici

Come riportato nel precedente paragrafo, l'avvelenamento da zolfo dei catalizzatori contenenti Pt può essere ridotto aumentando l'elettron-deficienza del metallo. Un'elevata densità di carica sul Pt

non solo ne riduce la resistenza allo zolfo, ma ne facilita anche la sinterizzazione: l'adsorbimento di H₂S riduce l'interazione tra il Pt ed il supporto, promuovendone la migrazione e quindi la crescita delle particelle [99]. I catalizzatori a base di Pt supportato su TiO₂ possiedono un'elevata tolleranza allo zolfo, legata all'elevata elettronegatività del Ti⁴⁺, che diminuisce la densità elettronica e, di conseguenza indebolisce il legame Pt-S [40], rendendo la superficie del metallo più attiva nell'idrogenazione del naftalene in presenza di dimetilsolfuro [112]. La densità elettronica sul Pt può essere ridotta introducendo un secondo metallo, come Co, Mo, Ni, Re, Ag o Pd [113].

L'effetto dell'aggiunta di altri metalli è stato studiato nella reazione di idrogenazione della tetralina in presenza di benzotiofene (1000 ppm p/p di S), utilizzando come supporto γ -Al₂O₃. La resistenza allo zolfo aumenta in maniera significativa aggiungendo Pd o Ag, con un possibile ulteriore miglioramento legato all'utilizzo come supporti delle zeoliti, anche se queste ultime portano l'attività di cracking a livelli indesiderati. Nello specifico, si è osservato un effetto sinergico tra Pt e Pd che, indipendentemente dal supporto, dà luogo in presenza di zolfo ad attività superiori a quelle dei catalizzatori monometallici [114]. Nelle prove di rigenerazione del catalizzatore Pd-Pt/ γ -Al₂O₃, è stato osservato come l'attività iniziale non venga completamente ripristinata, per un'incompleta riduzione e/o per variazioni strutturali dei clusters di Pd/Pt. Tuttavia, in condizioni stazionarie l'attività del catalizzatore rigenerato è analoga a quella del catalizzatore fresco, a differenza di quanto avviene con il solo Pt, che dopo rigenerazione non riacquista l'attività iniziale per la sinterizzazione delle particelle metalliche.

Occorre sottolineare come l'instaurarsi di interazioni tra Pd e Pt dipenda significativamente dal metodo di preparazione e dai successivi trattamenti [115]. Ulteriori prove con sistemi Pd/Pt supportati su SiO₂-Al₂O₃ mostrano come la co-impregnazione determini una maggiore attività rispetto a quella ottenuta con due impregnazioni successive. Queste prove hanno evidenziato come l'aumento di attività catalitica dovuta al secondo metallo raggiunga il massimo per un rapporto Pd/(Pt+Pd) = 0.7, con una notevole stabilità nel tempo [116-118]. La presenza di due metalli diminuisce l'area

superficiale, in quanto i micropori e parte dei mesopori sono occupati o bloccati dalle particelle metalliche. Inoltre, la quantità di Pd esposto è inferiore a quella indicata dal rapporto Pt/Pd, per la parziale segregazione del Pt con formazione di clusters sulla superficie del Pd [114]. Viceversa, uno studio condotto su un sistema bimetallico Pd/Pt supportato su zeolite H- β ha evidenziato la segregazione sulla superficie di piccole particelle bimetalliche, costituite da un “cuore” di Pt e da un “guscio” ricco di Pd [119].

Altri autori [118] hanno contestato l'ipotesi dell'incremento di attività nei catalizzatori bimetallici attribuibile ad una deficienza elettronica creata dall'introduzione di un secondo metallo. Studiando catalizzatori a base di Pd/Pt in diversi rapporti e supportati su SiO₂/Al₂O₃, si osserva come l'attività idrogenante aumenti linearmente all'aumentare del contenuto di Pd nel sistema (in contrasto con l'ipotesi del Pt come solo elemento attivo) ed il ruolo del Pd sia quello di modificare le sue proprietà elettroniche. E' stato pertanto proposto che i siti attivi siano specie di Pd disperse su particelle di Pt, dove il Pt ritarderebbe la formazione di agglomerati di Pd fungendo da supporto. Infatti, in un catalizzatore contenente solo Pd è stata riscontrata una elevata tendenza alla sinterizzazione. Tuttavia, la quantità di Pd introdotto non deve superare il rapporto Pd/(Pd+Pt) = 4.5, poiché per rapporti superiori le prestazioni diminuiscono.

Studiando l'attività idrogenante di catalizzatori a base di Pt, Pd, Pd-Pt, supportati su silice-allumina e β -zeoliti, nei confronti di molecole come toluene e nafteni in presenza di dibenzotiofene (DBT), si è osservato che oltre ai centri metallici anche i siti acidi del supporto hanno un ruolo importante nell'idrogenazione degli aromatici, partecipando al meccanismo di spill-over dell'H₂. Si evidenzia inoltre un aumento della resistenza all'avvelenamento da zolfo dei metalli nobili su supporti acidi, dovuta a modificazioni elettroniche del metallo per interazione con i siti acidi di Brønsted del supporto (elettron-accettore) o per interazione multimetallica. Entrambi gli effetti portano alla formazione di siti metallici elettron-deficienti, con una diminuzione della forza dell'interazione supporto-metallo [120].

2.4.2 Tipi di supporto

2.4.2.1. Zeoliti

Le zeoliti (dal greco *zeo lithos*, cioè “bollire” e “pietra”) sono largamente utilizzate come scambiatori ionici assorbenti e setacci molecolari in catalisi eterogenea [121]. Gli interessi sia teorici che applicativi per le zeoliti sono in continua crescita, riflettendo l'evoluzione delle procedure sintetiche di nuove specie e gli ulteriori sviluppi negli utilizzi commerciali.

La formula generale delle zeoliti è $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].mH_2O$, dove i cationi M, di valenza n, neutralizzano le cariche negative nel reticolo di allumosilicato. Le zeoliti sono costituite da unità tetraedriche $[SiO_4]^{4-}$ e $[AlO_4]^{5-}$ legate attraverso un vertice per ogni coppia di tetraedri, formando ponti di ossigeno non-lineari. I tetraedri SiO_4 sono elettricamente neutri in un reticolo tridimensionale come il quarzo; la sostituzione di Si(IV) con Al(III) provoca uno squilibrio di carica e, per conservare la elettroneutralità, ogni tetraedro AlO_4 deve essere controbilanciato da una carica positiva, che proviene dai cationi legati in modo elettrostatico.

La struttura di molte zeoliti è basata sull'unità di 24 tetraedri di Si o Al uniti insieme, dove anelli a sei e a quattro tetraedri sono uniti tra loro a formare un ottaedro troncato, che è l'unità base della sodalite (Fig. 22). Si noti che nella sodalite la ‘cavità interna’ definita dalle otto unità sodalitiche è anch'essa una unità sodalitica. La struttura risultante è altamente simmetrica e contiene canali paralleli ai tre assi del sistema cubico. La figura 22 mostra oltre alla sodalite la zeolite sintetica A (o LTA), nella quale le unità sodalitiche sono unite mediante ponti ad ossigeno tra gli anelli a 4 membri, formando un nuovo reticolo con cavità più grandi connesse tra loro. La formula della zeolite-A è $Na_{12}[(SiO_2)_{12}(AlO_2)_{12}]27H_2O$, con un rapporto Si/Al 1:1 e gli atomi dei due elementi alternati regolarmente nel reticolo. Nella struttura della faujasite (FAU, Fig. 22) le unità sodalitiche sono legate da ponti a ossigeno tra quattro degli otto anelli a 6 membri, formando prismi esagonali. Le zeoliti sintetiche X e Y hanno lo stesso framework, ma nella zeolite X il rapporto Si/Al è tra 1 e 1.5 mentre nella zeolite Y è compreso tra 1.5 e 3. Queste zeoliti sono

caratterizzate da supercavità con accesso tramite finestre di anelli a 12 membri.

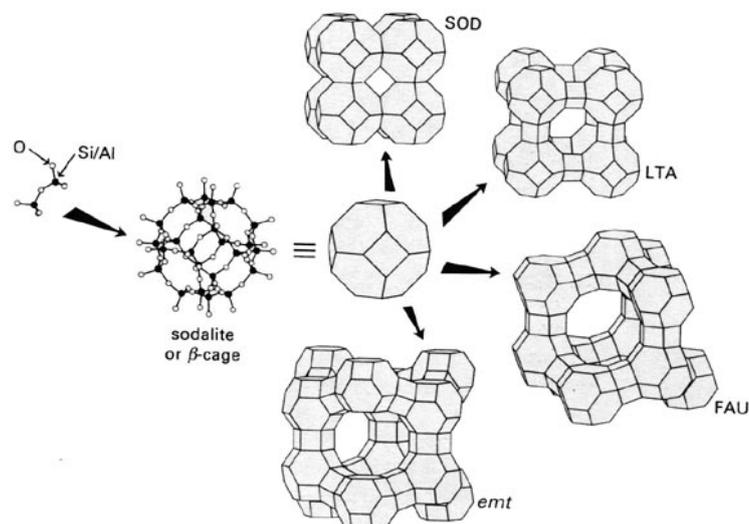


Fig. 22. Zeoliti più comuni aventi unità sodalitica.

Molte delle zeoliti sintetizzate negli ultimi anni per scopi catalitici sono altamente silicee. La ZSM-5 può avere un rapporto Si/Al tra 20 e infinito (Fig. 23). Chiaramente, la variazione del rapporto Si/Al comporta anche una variazione del contenuto di cationi nel reticolo, in quanto un numero inferiore di atomi di Al significa un minor numero di cationi scambiabili. Le zeoliti ad alto contenuto di Si sono maggiormente idrofobiche, con una maggiore affinità per gli idrocarburi.

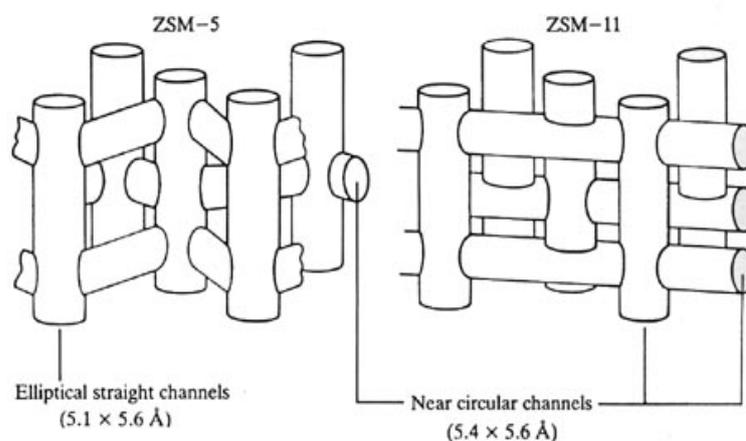


Fig. 23. Rappresentazione dei canali in una ZSM-5 e ZSM-11.

Oltre alle zeoliti convenzionali [122], diverse nuove classi di materiali zeolitici sono stati preparati come gli AIPO (alluminofosfati), i SAPO (alluminofosfati Si sostituiti) etc. Sebbene il reticolo Si-O-Al sia piuttosto rigido, i cationi non fanno parte integrante della struttura e possono essere sostituiti, modificando la sezione dei canali e quindi il tipo di molecole che possono venire assorbite.

L'aspetto strutturale di maggior importanza nelle zeoliti è la presenza di cavità e pori collegati tra loro mediante canali; un fattore che controlla la possibilità o meno di adsorbire molecole nella zeolite è la dimensione della finestra (Fig. 24), calcolabile usando i raggi di van der Waals dell' O (1.35 Å), e del Si (1.40 Å).

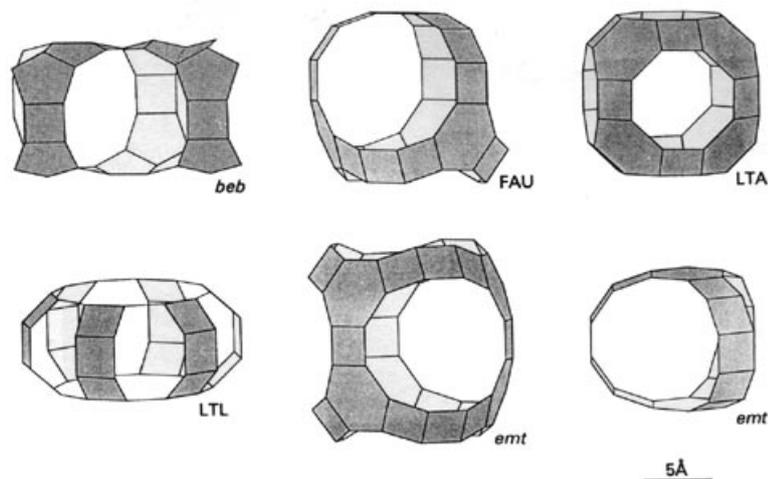


Fig. 24. Dimensione e apertura dei pori per vari tipi di zeoliti.

Una cavità nella sodalite ha aperture costituite da anelli a 4 tetraedri con un diametro di circa 260 pm (Fig. 25) mentre l'apertura dei pori nella zeolite A è di 410 pm, determinato dalla dimensione degli anelli a 8. La cavità interna però misura 1140 pm in diametro. La faujasite ha aperture costituite da anelli a 12 con diametro di 740 pm e una supercavità di 1180 pm in diametro.

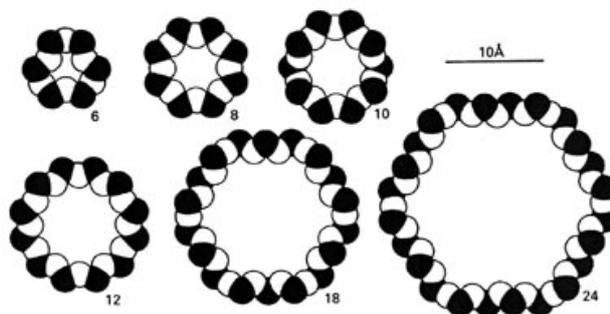


Fig. 25. Relazione tra numero di tetraedri e dimensione delle finestre dei pori.

Le dimensioni delle finestre dei pori variano quindi tra 300 e 1000 pm, consentendo alle zeoliti di poter adsorbire numerose specie chimiche (Fig. 26).

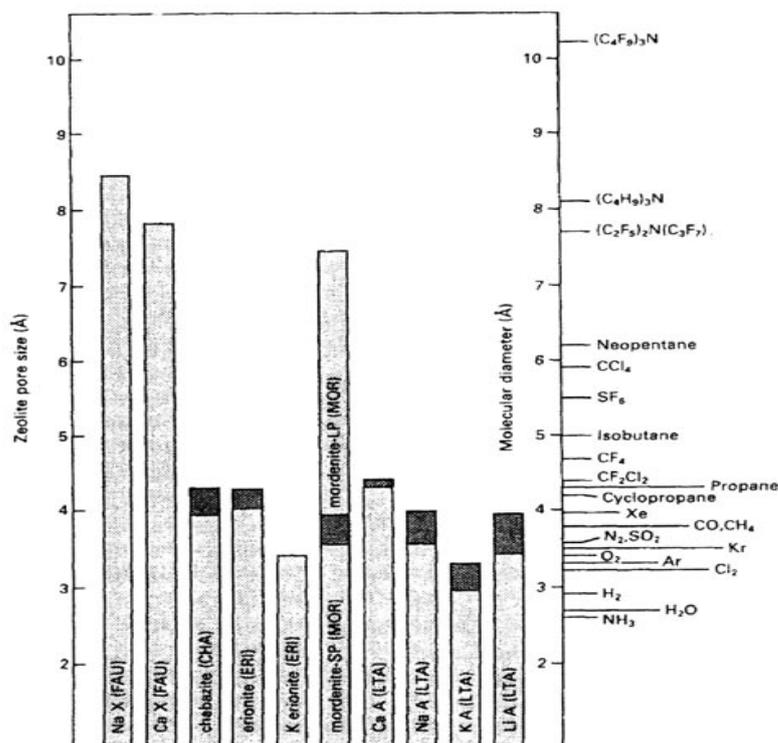


Fig. 26. Relazione tra le dimensioni dei pori nelle zeoliti e quelle di alcune molecole di interesse.

Le zeoliti hanno una elevata area superficiale ($300\text{-}700\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e per cristalliti di 0.1-5 mm, più del 98% dell'area superficiale totale è interna.

I canali possono essere paralleli a: una singola direzione (zeoliti fibrose); a due direzioni distribuite su dei piani (zeoliti *lamellari*); a tre direzioni (zeoliti a *framework*). Esistono inoltre strutture che non appartengono in modo netto a nessuna di queste categorie. Un tipico esempio di zeolite fibrosa è la edingtonite, $\text{Ba}[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, che ha una caratteristica forma a catena legata alla ripetizione regolare di cinque tetraedri (Fig. 27). Le catene sono connesse tra loro attraverso ponti di ossigeno, secondo modalità diverse, ma la concentrazione di atomi nelle catene conferisce al materiale il suo carattere fibroso. Le zeoliti lamellari si presentano frequentemente nelle rocce sedimentarie, come la fillipsite, $(\text{K}/\text{Na})_5[(\text{SiO}_2)_{11}(\text{AlO}_2)_5] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, nella quale canali sono paralleli all'asse cristallografico a . Una zeolite con canali disposti lungo le tre dimensioni spaziali è la zeolite A (Fig. 28), nella quale i canali sono paralleli alle tre direzioni degli assi della cella cubica.

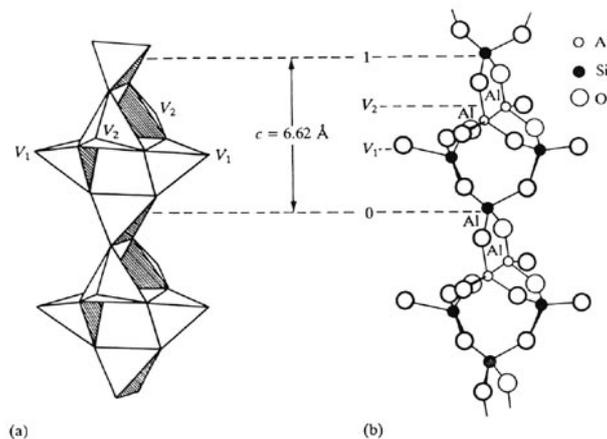


Fig. 27. Rappresentazione della struttura fibrosa della edingtonite.

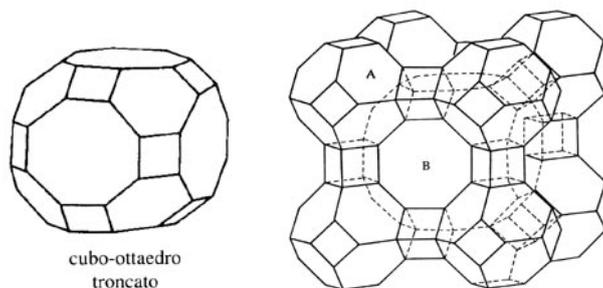


Fig. 28. Rappresentazione della cavità centrale di una zeolite A.

Nella metà degli anni '70 sono state sintetizzate presso i laboratori della compagnia petrolifera Mobil alcune zeoliti con framework 3D, note come ZSM-5 (ZSM = Zeolite Socony Mobil) e ZSM-11 (oppure silicaliti 1 e 2), spesso indicate anche con il nome generale di pentasili. Le unità di base (Fig. 29) possono essere descritte come poliedri con 8 facce pentagonali, collegate in catene unite tra loro a formare degli strati, la cui sovrapposizione appropriata genera le diverse strutture.

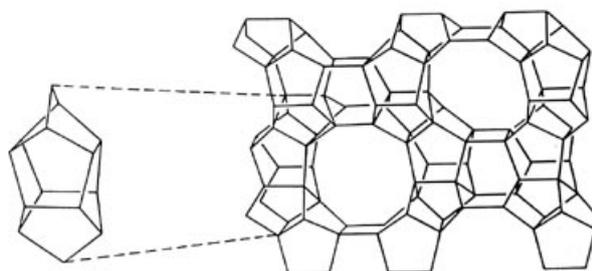


Fig. 29. Unità pentasili e struttura di una ZMS-5.

Sia la ZSM-5 che la ZSM-11 sono caratterizzate da canali con diametro di circa 550 pm (Fig. 23) che contengono zone di intersezione dove possano manifestarsi interazioni molecolari. La ZSM-5 è costituita da canali circolari a zigzag, che si intersecano con canali lineari a sezione ellittica mentre nella ZSM-11 i canali hanno sezioni praticamente circolari.

In una zeolite sono presenti sia siti acidi di Brönsted che di Lewis (Fig. 30), come dimostrato dalle analisi FT-IR e H^+ -NMR [123].

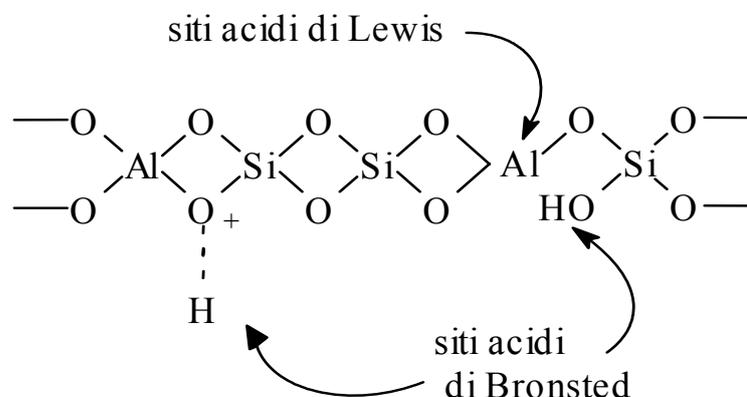
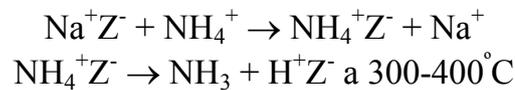
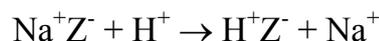


Fig. 30. Natura dei siti acidi in una zeolite Si/Al [123].

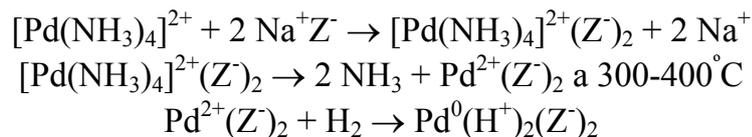
I siti acidi di Brönsted sono generati dalle seguenti reazioni dove Z^- indica il framework carico negativamente:



Lo scambio ionico diretto con acidi:



non viene generalmente utilizzato, in quanto una esposizione delle zeoliti ad acidi forti può portare alla dealluminazione e al collasso della struttura. Infine, siti acidi di Brönsted si formano nelle zeoliti supportate con metalli nobili, durante la riduzione con idrogeno:



Il numero di siti acidi di Lewis è pari al numero di atomi di Al tetraedrico presenti nel framework e dipende ovviamente dal rapporto Si/Al della zeolite. Sottoposta a calcinazione a temperature superiori a 500°C , la struttura inizia a degradarsi [124], con una diminuzione prima del numero di siti acidi di Brönsted (deidrossilazione, con espulsione di acqua) e successivamente del numero di siti di Lewis (l'Al tetraedico nel framework muove verso la superficie e diventa esacoordinato).

L'ultima ma non meno importante proprietà delle zeoliti è la shape selectivity, che nella catalisi permette di incrementare la selettività verso i reagenti (se ci sono due o più reagenti con dimensioni diverse), verso i prodotti (se ci sono due o più prodotti con dimensioni diverse) ed infine verso lo stato di transizione (se ci sono due o più reazioni che procedono attraverso intermedi con dimensioni diverse). La selettività di forma comporta che il principale utilizzo delle zeoliti sia la catalisi eterogenea, con un volume di vendite pari a 1 bilione di $\$/\text{anno}$ [125]. Il maggior sviluppo delle zeoliti come catalizzatori [126] si è verificato nel 1962, con l'introduzione su scala industriale di

faujasite sintetiche (zeoliti X ed Y) nel processo di Fluid Catalytic Cracking (FCC) di frazioni pesanti di greggio. Questi nuovi catalizzatori zeolitici non solo si sono mostrati più attivi delle miscele amorfe silice-alumina usate fino a quel momento [127], ma hanno aumentato significativamente la resa in gasolio, il prodotto di maggior pregio, aumentandone il valore aggiunto di diversi bilioni di USD/anno [128]. E' stato riportato [125] che il costo di raffinazione del greggio sarebbe di 10 bilioni di USD/anno più alto se le zeoliti non fossero oggi disponibili. Successivamente, le zeoliti hanno conquistato rapidamente altri settori della petrolchimica come l'idrocracking di distillati pesanti [129], l'incremento del numero di ottano delle benzine per isomerizzazione [130], la sintesi di etilbenzene (precursore di stirene e polistirene) da benzene ed etano [131] ed il disproporzionamento di toluene in benzene e xileni con successiva isomerizzazione a para xilene [132].

2.4.2.2. Ossidi metallici

Negli ultimi anni, molti materiali a base di ossidi sono stati provati come supporti per catalizzatori di idrotrattamento (Fig. 31) in particolare silice, allumina, zirconia, titania e loro miscele [133]. Questi supporti sono stati preparati usando diversi metodi e caratterizzati con una ampia gamma di tecniche. Le miscele hanno mostrato attività catalitiche superiori ai singoli ossidi, in particolare quelle ottenute per co-gelazione. Tra tutte, le miscele silice-allumina sono quelle che hanno conseguito un maggior numero di applicazioni industriali nel settore petrolchimico, dalle reazioni di hydrocracking (anche se stanno per essere sostituite dalle zeoliti) a quelle più esigenti di dearomatizzazione e desolforazione.

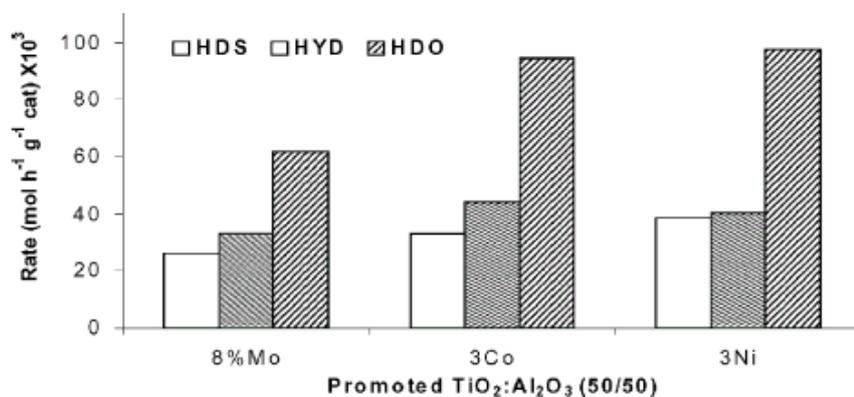


Fig. 31. Attività catalitica di campioni a base di Mo, Co e Ni su una miscela TiO₂:Al₂O₃ [133].

Sin dai primi anni '80 [134] è noto che la sulfurazione di questi ossidi (in particolare la zirconia) ne incrementa l'acidità (Fig. 32) e di conseguenza ne migliora l'attività nelle reazioni acido catalizzate [135]. Inoltre, i gruppi solfato sulla superficie stabilizzerebbero la fase tetragonale della zirconia, che è molto più attiva della fase monoclina [136, 137]. La zirconia solfatata è comunemente preparata miscelando l'idrossido di Zr con acido solforico o solfato di ammonio, con una successiva calcinazione a 500-650°C. Un altro metodo [138, 139] consiste nella preparazione di un un gele di solfato di zirconio mediante l'aggiunta di acido solforico al n-propossido di Zr in isopropanolo. La tecnica sol-gel permette l'incorporazione di Pt per aggiunta di acido esacloroplatinico alla soluzione iniziale, ottenendo in un solo stadio catalizzatori bifunzionali. Il problema principale dei catalizzatori solfatati è la loro rapida disattivazione, dovuta sia alla deposizione di coke (in relazione all'elevata acidità) sia alla perdita dei solfati durante il processo oppure durante la rigenerazione, con conseguente trasformazione della zirconia tetragonale in quella monoclina.

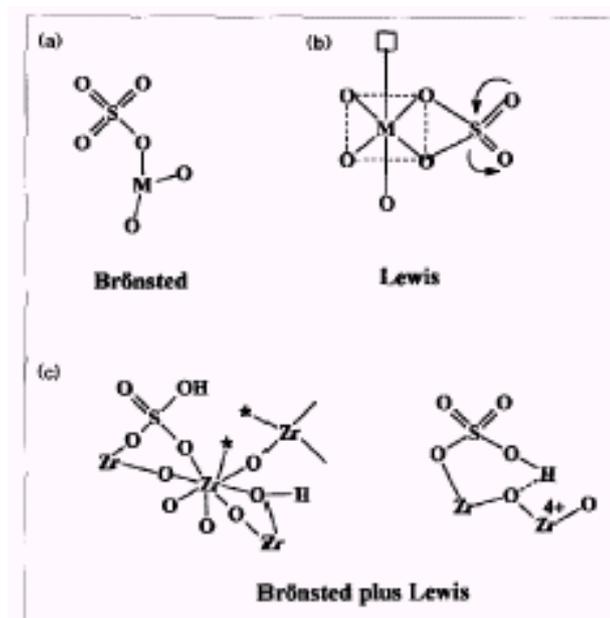


Fig. 32. Natura dei siti acidi nella zirconia solfatata [134].

2.4.2.3. Solidi mesoporosi

I sistemi mesoporosi hanno acquisito notevole interesse nell'ultimo decennio [140], in quanto l'elevato diametro dei canali (15 - 150 Å) permette l'accesso anche a molecole organiche di grandi dimensioni, diversamente dai materiali microporosi (come le zeoliti) nei quali l'accessibilità è limitata a molecole con meno di 10 Å di diametro. In questo ambito, particolare importanza rivestono i materiali silicei mesoporosi della famiglia M41S, sintetizzata nel 1992 dalla Mobil Oil Company [141]. I principali esponenti di questa famiglia sono (Fig. 33):

- i) MCM-41, con pori disposti secondo una geometria esagonale (arrangiamento monodimensionale);
- ii) MCM-48, con due sistemi di pori che si estendono in direzione perpendicolare (tridimensionale);
- iii) MCM-50 con struttura lamellare (bidimensionale).

Tra queste strutture, la più studiata e utilizzata per le sue peculiari proprietà è la MCM-41.



Fig. 33. Raffigurazione dei principali materiali appartenenti alla famiglia degli MCM (Mobil Composition of Matter) [141].

La sintesi originale degli MCM-41 era condotta in soluzione acquosa ed in condizioni basiche [142], mentre oggi esistono numerose strategie alternative di sintesi [143]. Tutti questi metodi procedono attraverso una precipitazione sol-gel (il medesimo metodo utilizzato per le zeoliti), dove una soluzione acquosa supersatura di una fonte di Si (SiO_2 , sodio silicato, TEOS), del templante (ammina organica) e della fonte di Al (nel caso di MCM Si/Al) viene mantenuta tra 70 e 150°C per un periodo di tempo di 1-10 giorni. Il surfatante è una molecola organica di grandi dimensioni, con una testa idrofilica e una coda idrofobica di lunghezza variabile. In soluzione acquosa queste specie si raggruppano formando micelle sferiche o cilindriche sopra le quali si forma un gele che cristallizza per trattamento idrotermale. Al termine, il gele ottenuto viene essiccato ed il templante rimosso, lasciando regolari canali mesoporosi nella struttura. Il meccanismo di formazione del gele è detto liquid crystal templating (LCT, Fig. 34) ed è comune a tutte le tipologie di sintesi [141]. A seconda della natura e della concentrazione del templante e dalla presenza di altri ioni, si possono avere due percorsi differenti:

- a) iniziatore cristallo liquido, dove basta il templante per formare la caratteristica struttura esagonale;
- b) iniziatore silicato, dove lo ione silicato è necessario per la formazione della struttura.

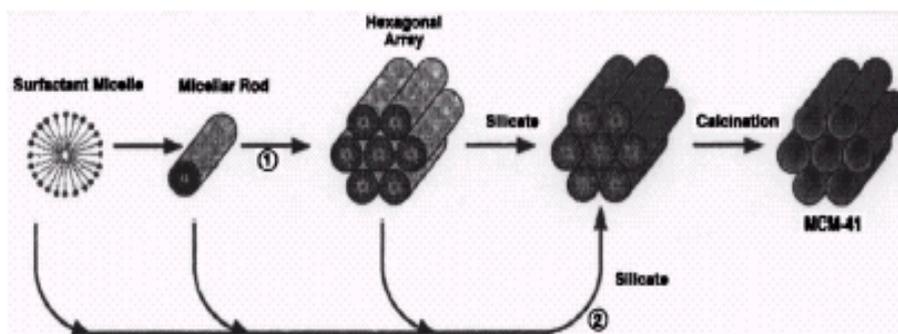


Fig. 34. Rappresentazione dei possibili percorsi di formazione di MCM-41 secondo il meccanismo LCT: 1) iniziatore cristallo liquido; 2) iniziatore silicato [141].

Il rapporto Si/templante incide sul tipo di struttura MCM che si ottiene: per un rapporto < 1 si ottiene la struttura esagonale degli MCM-41, per un rapporto compreso tra 1 e 1.5 si ha la struttura tipica degli MCM-48 ed infine per un rapporto > 1.5 si ha la struttura lamellare degli MCM-50. Altre variabili della preparazione che incidono sulla struttura sono la concentrazione e la lunghezza della catena del surfatante, la fonte di Si e le condizioni del trattamento idrotermale (T e t).

La dimensione media dei pori è proporzionale alla lunghezza della catena del templante, ma dipende anche dalle condizioni del trattamento idrotermale e dall' eventuale presenza di agenti espandenti (come il trimetilbenzene), che rigonfiano le micelle.

La fonte di Al influenza sostanzialmente la localizzazione e la coordinazione dell' Al nella mesostruttura; a seconda delle fonte di Al, si hanno diverse percentuali di Al ottaedrico (Al^{VI}) e tetraedrico (Al^{IV}). In genere, le fonti monomeriche portano a percentuali inferiori di Al^{IV} ; le più utilizzate sono: Al solfato, Al ortofosfato, Al acetilacetato, Na alluminato, Al idrossido, Al isopropossido.

La rimozione del templante è uno stadio molto delicato nel processo di sintesi degli MCM, in quanto la struttura può danneggiarsi molto facilmente. La calcinazione diretta ($540^{\circ}C$ per 7 h) non è consigliabile, in quanto provoca la de-alluminazione ($Al^{IV} \rightarrow Al^{VI}$) e non preserva la mesoporosità (collasso della struttura). Un pretrattamento a $540^{\circ}C$ per 1 h riduce i danni strutturali della calcinazione. L'estrazione con solvente si può applicare solo ai templanti neutri, in quanto nei templanti ionici le interazioni tra templante e struttura sono troppo forti. E' necessario un solvente

polare (etanolo, eptano/etanolo, eptano/metanolo) ed un donatore di cationi (NaCl, HCl, NH₄Cl): i gruppi etossi del solvente si legano alla struttura, ma sono facilmente rimossi per successiva calcinazione a 500°C. Il principale inconveniente di questo metodo è rappresentato dalla notevole quantità di solvente necessario per estrarre il template e, di conseguenza, la difficoltà del suo successivo recupero. Attualmente si stanno sperimentando soluzioni alternative, quali la Super Critical Fluid Extraction (SCFE), dove il solvente possiede la capacità estrattiva di un liquido e la facilità di separazione di un gas.

Tuttavia, al giorno d'oggi non esiste alcun impianto industriale che utilizzi gli MCM-41, in quanto l'eccessivo costo della sintesi ne impedisce la diffusione commerciale. Gli anni a venire mostreranno se questa classe di materiali troverà spazio nel mondo dell'industria chimica, forse in aree non ancora studiate.

2.4.2.4. Argille cationiche ed anioniche

Le argille sono materiali versatili che trovano applicazione non solo nel settore ceramico ed edilizio, ma anche come catalizzatori o supporti per fasi attive. Le argille possono essere di due tipi: argille cationiche, molto diffuse in natura ed argille anioniche o idrossidi a doppio strato (LDHs), meno comuni, ma relativamente semplici e poco costose da sintetizzare.

Le argille cationiche sono costituite da strati di allumino-silicati parzialmente sostituiti da cationi con carica $(n-1)^+$ e quindi carichi negativamente, con piccoli cationi posizionati nello spazio tra gli strati che bilanciano la carica negativa. Le argille anioniche sono formate da strati di idrossidi tipo brucite Mg(OH)₂ parzialmente sostituiti da cationi con carica $(n+1)^+$ e quindi con carica positiva, bilanciati da anioni interstiziali. Le argille cationiche sono principalmente naturali, mentre quelle anioniche sono di solito sintetizzate [144]. Le argille cationiche possono presentare siti acidi sia di Brønsted che di Lewis: i primi sono i gruppi OH⁻ esterni, mentre quelli di Lewis sono costituiti da ioni Al³⁺ presenti negli strati tetraordinati di ioni Si⁴⁺ (Fig. 35) [145]. Oltre ai siti acidi, anche siti elettrone-accettori o i siti ossidanti possono essere presenti all'interno della struttura; i primi possono essere identificati come ioni Al³⁺ in coordinazione tetraedrica (acidi di

Lewis), mentre gli ioni Fe^{3+} sono siti ossidanti strutturali. Proprietà redox possono essere indotte anche per scambio con cationi come Cu^{2+} , Ag^+ o Ru^{3+} .

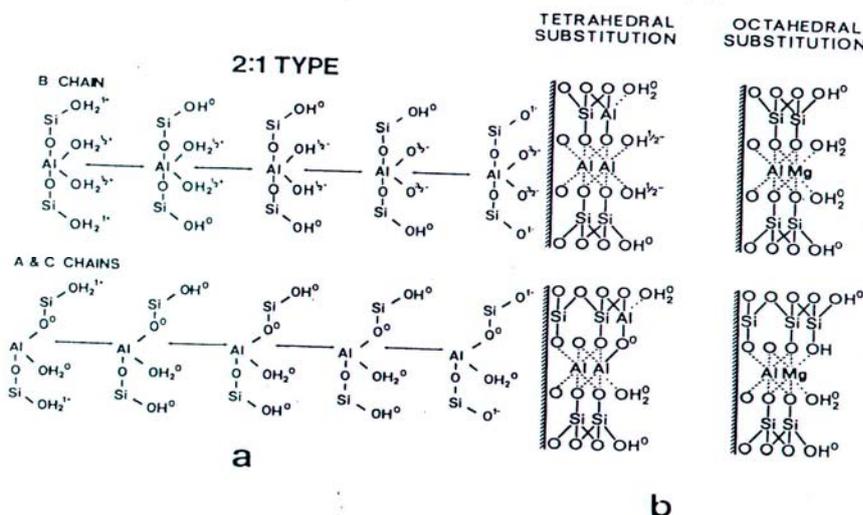


Fig. 35. Natura dei siti acidi in una argilla cationica [145].

Una evoluzione delle argille cationiche è rappresentata dalle argille pilastrate (PILC, Fig. 36), materiali con struttura e proprietà molto simili a quelle delle zeoliti (dimensione dei pori, shape selectivity, acidità, proprietà redox, ecc), ma con un costo di sintesi decisamente inferiore e porosità di tipo bidimensionale, anziché tridimensionale. Queste proprietà possono essere modulate scegliendo adeguatamente differenti parametri, quali la natura degli agenti pilastranti, il tipo di argilla e le dimensioni delle particelle, la procedura di pilastrazione, i trattamenti termici, ecc permettendo di ottenere catalizzatori “su misura” per il tipo di reazione studiata.

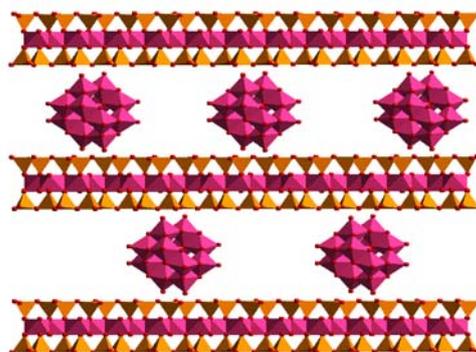


Fig. 36. Modello di argilla pilastrata [145].

Il procedimento di pilastratura richiede argille con una densità di carica negativa relativamente bassa ed un reagente chimico con elevata carica positiva. Molti agenti pilastranti sono stati riportati in letteratura [146]: composti organici, metalli trichelati, complessi organometallici, cluster di cationi di metalli, colloidali di ossidi e polioossicazioni; tuttavia una gran parte di queste specie presentano basse reattività e stabilità termica. Pertanto, più utilizzati sono i polioossicazioni di diversi elementi (Al, Ni, Zr, Fe, Cr, Mg, Si, Bi, Be, B, Nb, Ta, Mo, Ti, e recentemente Cu e Ga). Le PILC si ottengono attraverso una reazione di idrolisi controllata che può essere effettuata in soluzione oppure direttamente nello spazio interlaminare dell'argilla (Fig. 37). Sono in genere meno attive delle argille di partenza nelle reazioni condotte a più di 523 K, benché sia relativamente semplice rigenerarne l'attività. Date le loro proprietà (stabilità idrotermale, selettività, basso costo, ecc), sono state studiate principalmente nelle reazioni di raffinazione, in quelle con substrati organici voluminosi e nella riduzione catalitica selettiva (SRC) di NO_x con NH_3 .

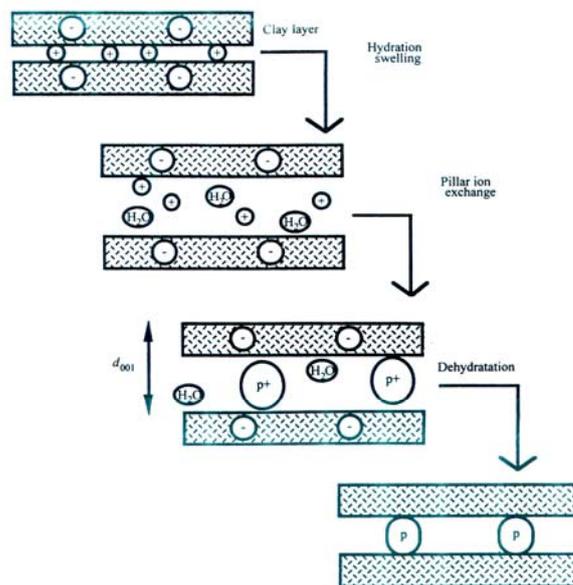


Fig. 37. Schema generale di sintesi delle argille pilastrate [146].

Le idrotalciti appartengono alla famiglia delle argille anioniche ed hanno formula generale $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_6](\text{A}^{n-})_{x/n}m\text{H}_2\text{O}$. Nelle idrotalciti i cationi (Mg ed Al) sono coordinati ottaedricamente con gli

ioni OH^- e gli ottaedri condividono uno spigolo (Fig. 38), in analogia alla struttura della brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Parte degli ioni Mg^{2+} è sostituita da ioni Al^{3+} , generando un eccesso di carica positiva, bilanciato dagli anioni dell'interstrato, che contiene anche le molecole d'acqua di cristallizzazione [147].

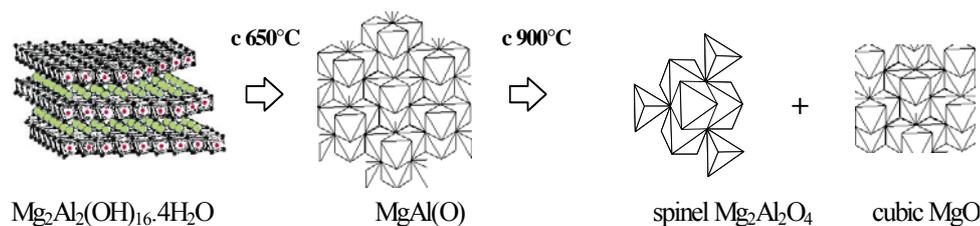


Fig. 38. Struttura delle argille anioniche di formula $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_6](\text{A}^{n-})_{x/n}m\text{H}_2\text{O}$ e loro evoluzione con la temperatura [147].

Le idrotalciti si possono preparare per coprecipitazione dei sali degli elementi, aggiunti a pH basico controllato alla soluzione contenente l'anione. Per modificare la composizione dell'interstrato si possono calcinare a temperatura relativamente bassa per eliminare i carbonati, con successiva digestione in una soluzione contenente l'anione desiderato (effetto memoria) o direttamente per scambio ionico.

L'evoluzione termica delle argille anioniche è caratterizzata da due transizioni endotermiche a $100\text{-}300^\circ\text{C}$ e $400\text{-}900^\circ\text{C}$, che corrispondono rispettivamente alla perdita dell' H_2O dell'interstrato ed alla condensazione degli OH^- dello strato cationico, con contemporanea eliminazione dell'anione. Durante la prima trasformazione diminuisce la dimensione dell'interstrato (gallery height), mentre la seconda trasformazione genera un'elevata porosità ed un'area superficiale di $100\text{-}300 \text{ m}^2/\text{g}$, dovute all'eliminazione della CO_2 e dell'acqua senza un riarrangiamento strutturale (effetto cratering). L'ossido misto ottenuto mantiene la distribuzione omogenea dei cationi, per cui è possibile ottenere catalizzatori multifunzionali. Per esempio, l'argilla anionica Rh/Mg/Al (Fig. 39) calcinata a 650°C mostra una fase ossido misto difettiva $(\text{Mg}/\text{Al})\text{O}_x$, con un arrangiamento simile a quello dell' MgO , mentre nel campione

calcinato a 900 C si osserva la formazione di una fase spinello e di una fase MgO di tipo stechiometrico.

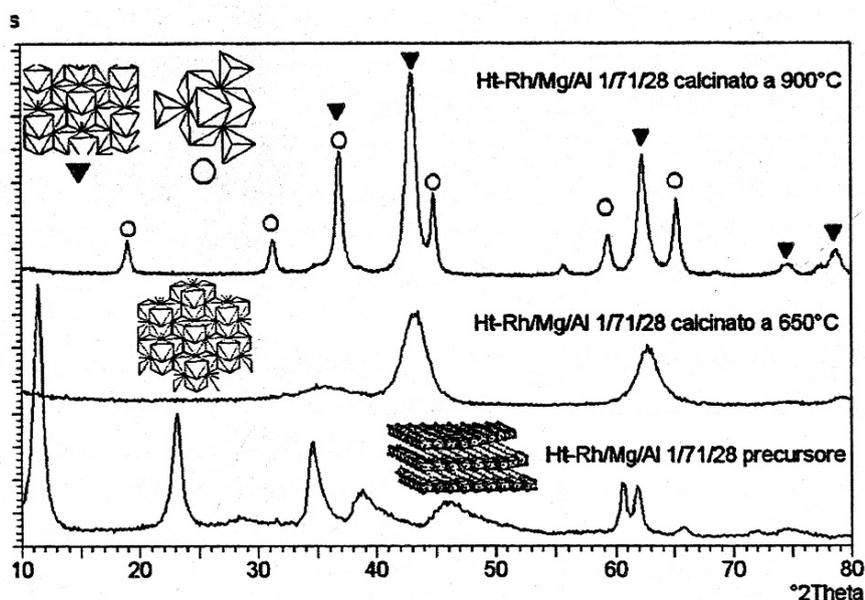


Fig. 39. Spettri RX di un'idrotalcite $[\text{Rh}^{3+}_1\text{Mg}^{2+}_{71}\text{Al}^{3+}_{29}(\text{OH})_2](\text{CO}^{2-}_3)_{14,5} \text{mH}_2\text{O}$ essiccata (idrotalcite), calcinata a 650°C (MgO difettiva) e calcinata a 900°C (MgO e spinello MgAl_2O_4).

Le idrotalciti sono tra i più noti catalizzatori solidi basici [148, 149]. I catalizzatori solidi basici creano intermedi anionici, la cui reattività può essere controllata meglio di quella dei carbocationi, ottenendo quindi una migliore selettività. I catalizzatori basici non hanno ancora un vasto impiego a livello industriale, specie nel settore petrolchimico dove si osserva un uso predominante di quelli acidi, in relazione alla loro facile disattivazione, poiché adsorbono CO_2 , acqua ed ossigeno per formare carbonati, idrossidi e perossidi. Sono necessarie pertanto elevate temperature di pretrattamento per rimuovere le specie adsorbite sulla superficie e rigenerare i siti basici. La natura di questi ultimi dipende dalla temperatura di pretrattamento: aumentandola, le specie più fortemente adsorbite vengono allontanate liberando i siti più basici. Come siti basici sono stati ipotizzati atomi di ossigeno in grado di interagire con un protone [150], mentre i metalli nobili supportati, oltre alla saturazione delle molecole aromatiche, hanno fornito reazioni di apertura di anello, che non si

dovrebbero ottenere in relazione alla capacità molto bassa di rompere i legami C-C.

2.4.2.5. Silici-allumine mesoporose (MSA)

La crescente richiesta di materiali inorganici con dimensione dei pori controllata è principalmente dovuta, oltre all'interesse teorico verso tali composti anche al largo numero di applicazioni catalitiche [151]. Tra questi materiali, la silice-allumina mesoporosa MSA ha attirato un notevole interesse in quanto possiede proprietà molto simili a quelle delle zeoliti, ma senza le restrizioni dovute ai micropori. Questi materiali non esibiscono diffrazione di raggi X nella regione a basso angolo ($2\theta < 5^\circ$), sono caratterizzati da pori che cadono nella regione dei mesopori (da 2 a 10 nm) e possiedono un'elevata area superficiale accessibile ($> 600 \text{ m}^2/\text{g}$) [152, 153]. Tali materiali sono stati sviluppati in particolare da EniTecnologie [154, 155] ed oltre ad essere utilizzati tal quali, costituiscono i precursori amorfi nella sintesi delle zeoliti ZSM-5 a partire da idrossido di tetrapropilammonio (TPA-OH) in soluzione prive di alcali. I cluster di TPA presenti nei precursori dell'MSA sono responsabili della formazione dei mesopori mentre gli ioni isolati TPA^+ agiscono come controioni dei tetraedri di Al. L'interesse verso questi materiali risiede soprattutto nelle seguenti ragioni [156-159]:

- (i) Il rapporto tra spazio vuoto e volume totale del solido è del 30 - 50% per le zeoliti e del 50 - 80% per i materiali mesoporosi.
- (ii) L'elevata accessibilità ed area superficiale rendono possibile la presenza di una varietà notevole di siti attivi: siti acidi di Lewis e di Brønsted, ioni dei metalli di transizione e cluster metallici nanometrici. Quando la concentrazione di queste specie sulla superficie è relativamente bassa, i siti attivi non interagiscono tra loro ed essendo altamente dispersi agiscono come singoli siti attivi.
- (iii) Attraverso tecniche chimico-fisiche possono essere eseguiti e seguiti quantitativamente studi sulla reattività chimica in situ all'interno dei canali e delle cavità del catalizzatore.

- (iv) Attraverso i metodi di analisi classici e mediante i più recenti metodi computazionali basati sulla minimizzazione dell'energia di legame accoppiati alla computer-grafica, è possibile razionalizzare anticipatamente la struttura e le proprietà chimiche di tali catalizzatori.
- (v) Molti elementi della tavola periodica possono essere incorporati nel network o facilmente interscambiati in posizioni extra-framework.

Recentemente sono stati sviluppati solidi mesoporosi con distribuzione dei pori controllata per applicazioni industriali. Questi materiali grazie alle larghe dimensioni dei loro canali possono essere utilizzati nei processi di chimica fine [160], mentre Perego e Bellussi et al. hanno riportato come la MSA possa essere usata come catalizzatore per l'alchilazione di idrocarburi aromatici con olefine per produrre intermedi chimici [161]. Corma, Calemma e Peratello hanno mostrato come la MSA sia un materiale adatto alla preparazione di catalizzatori bifunzionali metallo/supporto acido, utilizzabile nella ologomerizzazione delle olefine, nell'idroisomerizzazione ed idrocracking di lunghe catene di n-alcane grazie alla mesoporosità controllata e della presenza di siti acidi di Brønsted [162–164].

Negli anni recenti infatti, a causa delle dimensioni delle molecole aromatiche presenti nel diesel, molti gruppi di ricerca hanno utilizzato supporti mesoporosi [165–170] al posto dei solidi microporosi tipo allumina o zeolite. Questo tipo di supporto è stato ottenuto combinando le metodologie usate per la sintesi di supporti pilastri (PLS) e di solidi mesoporosi tipo MCM-41. Il risultato è un solido poroso con un'elevata area superficiale specifica ed acidità. Le proprietà acide e redox di questi materiali possono essere modificate dopando la silice con vari materiali come alluminio, zirconio o titanio [171]. È inoltre possibile ridurre l'elevata acidità di questi solidi mediante lo scambio cationico con ioni potassio. In questo senso le MSA possono essere candidati ideali per essere usati come supporti per la fase attiva nei processi di idrotrattamento.

3. PARTE SPERIMENTALE

3.1. PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI

3.1.1. Catalizzatori metallici su Si/Al mesoporosa (MSA)

Come riportato nella precedente rassegna bibliografica, i solidi mesoporosi tipo MSA esibiscono le qualità chimico-fisiche idonee per essere ottimi supporti di catalizzatori per le reazioni d'idrotrattamento dei composti poliaromatici, mentre i metalli dell'VIII gruppo di transizione costituiscono da sempre la migliore fase attiva per queste reazioni. Allo scopo di determinare quale o quali dei singoli metalli nobili avrebbero permesso di ottenere le massime prestazioni catalitiche, è stata preparata per incipient wetness impregnation, una serie di catalizzatori monometallici (Tabella 8). Tutti i reagenti utilizzati nella sintesi sono stati forniti dalla Aldrich (D) ed erano di grado analitico.

| <i>SIGLA</i> | <i>SUPPORTO</i> | <i>FASE ATTIVA (1%p/p)</i> |
|--------------|---|----------------------------|
| CAT1 | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ amorfa | Pt |
| CAT2 | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ amorfa | Ir |
| CAT3 | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ amorfa | Ru |
| CAT4 | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ amorfa | Re |
| CAT5 | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ amorfa | Rh |

Tabella 8. Catalizzatori monometallici su Si/Al mesoporosa.

La procedura per preparare la silice allumina mesoporosa (MSA) [172] consisteva nel preparare una soluzione acquosa di idrossido di tetra-alchilammonio e di trialchilossido di alluminio, aggiungendo il tetra-alchilortosilicato ed operando ad una temperatura minore di quella d'idrolisi e con un rapporto molare SiO₂/Al₂O₃ di 100/1. L'idrolisi e la gelificazione cominciavano già a 65÷110°C, operando in autoclave a pressione autogena del sistema o a pressione atmosferica operando in un reattore equipaggiato con un condensatore. La sospensione ottenuta era mantenuta sotto agitazione per circa 1 h a temperature ambiente ed poi degassata sotto vuoto (circa 18 mmHg) a temperatura ambiente. Il solvente era rimosso

mediante riscaldamento a circa 70°C sotto vuoto. Il prodotto secco era calcinato in aria con la seguente rampa di temperatura: 25-350°C in due h, 350 °C per due h, 350 – 400 °C in 50 min., 400 °C per 3 h. La selezione delle fasi attive è stata fatta in accordo con quelle che si ritenevano essere le loro potenzialità quali catalizzatori per la conversione delle frazioni LCO. La supportazione dei singoli metalli nobili è stata effettuata tramite incipient wetness impregnation, perché in un progetto europeo precedente [2] era stato evidenziato come le prestazioni catalitiche degli impregnati fossero nettamente superiori a quelle dei catalizzatori con il metallo inserito nella struttura. Successivamente i catalizzatori sono stati di nuovo calcinati a 600 °C per 4 h. Dopo la calcinazione il catalizzatore era mescolato con allumina (binder) per la formatura in cilindretti di lunghezza tra i 0,5 ÷ 0,7 mm e diametro di 0,3 mm mediante estrusione.

Sono stati preparati alcuni catalizzatori bimetallici a base di Ir (Tabella 9) su MSA per confrontarne le loro prestazioni con quelle del campione monometallico. In un primo momento si è cercato di relazionare il quantitativo di Ir presente e la resa in alchilbenzeni (ACB) raddoppiando la quantità di Ir utilizzata nell'impregnazione. Si è studiata in seguito la possibilità di sostituire parte dell'Ir con un secondo metallo (Pt, Pd, Rh, Co), per sfruttare eventuali effetti sinergici. Per non inficiare le prestazioni specifiche dell'Ir, il secondo metallo è stato aggiunto in quantità inferiore.

| <i>SIGLA</i> | <i>SUPPORTO</i> | <i>FASE ATTIVA</i> |
|--------------|---|--------------------|
| CAT6 | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ amorfa | Ir 2% |
| CAT7 | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ amorfa | Ir 1%, Pt 0,5% |
| CAT8 | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ amorfa | Ir 1%, Pd 0,5% |
| CAT9 | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ amorfa | Ir 1%, Co 0,5% |
| CAT10 | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ amorfa | Ir 1%, Rh 0,5% |

Tabella 9. Catalizzatori bimetallici su Si/Al mesoporosa.

3.1.2. Catalizzatori a base di Ir su supporti a differente acidità

I sistemi catalitici presi in considerazione prevedevano una funzione acida ed una metallica, in quanto la prima favoriva l'isomerizzazione strutturale dell'anello aromatico a sei C in quello più reattivo a cinque atomi [173, 17466], mentre il metallo favoriva l'idrogenolisi dell'intermedio risultante. Essendo la reazione di idrogenolisi di composti aromatici fortemente influenzata dall'acidità del supporto, si è studiata la funzione dei differenti siti acidi (Brønsted e/o Lewis), la loro concentrazione ottimale ed il ruolo della forza acida. Sono stati pertanto preparati alcuni catalizzatori per incipient wetness impregnation di una soluzione di sali di Ir utilizzando supporti con differente rapporto Al/Si [175] ed uno spinello MgAl_2O_4 privo di siti acidi (Tabella 10).

Un supporto commerciale SIRAL[®] / SIRALOX[®] 40/340-900 (Sasol Germany) Ir/S40 è stato impregnato usando $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ed operando a temperatura ambiente. La silice allumina usata aveva un rapporto molare $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ di 40 : 60. Il prodotto risultante è stato asciugato a 110 °C per tutta la notte e successivamente riscaldato in atmosfera inerte o ossidante in un intervallo di temperatura compreso tra 200 e 600 °C.

Una silice-allumina commerciale VERSAL[®] 250 è stata impregnata usando $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ operando a temperatura ambiente. La silice-allumina usata aveva in rapporto molare $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ di 10 : 90. Il campione è stato asciugato a 110 °C per tutta la notte e trattato in atmosfera inerte o ossidante in un intervallo di temperature compreso tra 200 e 600°C.

Dopo la calcinazione i catalizzatori sono stati estrusi in forma cilindrica di lunghezza tra i 0,5÷0,7 mm e diametro di 0,3 mm.

Lo spinello MgAl_2O_4 è stato impregnato con una soluzione di acetilacetato di Ir in toluene, per non introdurre siti acidi superficiali. In seguito il catalizzatore è stato calcinato con una programmata di temperatura che prevedeva una rampa di 10°C/min fino a 540°C, seguita da un'isoterma a 540°C per 7 h.

| <i>SIGLA</i> | <i>SUPPORTO</i> | <i>Si/Al</i> | <i>Ir 1% p/p</i> |
|--------------|----------------------------------|--------------|------------------|
| CAT11 | S40 | 40:60 | 1 |
| CAT12 | V250 | 10:90 | 1 |
| CAT13 | MgAl ₂ O ₄ | — | 1 |

Tabella 10. Catalizzatori a base di Ir su supporti con differente acidità.

3.2. CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI

3.2.1. Diffrazione a raggi X di polveri (XRPD)

I diffrattogrammi RX effettuati presso l'Università di Bologna sono stati raccolti utilizzando un diffrattometro Philips a goniometro verticale PW 1050/81, con catena di conteggio PW 1710. Le analisi sono state effettuate con il metodo delle polveri, utilizzando la radiazione Cu K α , monocromatizzata mediante un filtro di nichel ($\lambda = 0.15418$ nm, 40 KV, 25 mA). I campioni sono stati investigati nell'intervallo $2\theta = 10 \div 80^\circ$, con una velocità di scansione di $0.050^\circ/\text{s}$. I diffrattogrammi RX ottenuti presso l'Università di Malaga sono stati invece raccolti con un diffrattometro Siemens D5000, utilizzando la radiazione Cu K α , monocromatizzata mediante un filtro di grafite ($\lambda = 0.15418$ nm, 35 KV, 35 mA). I campioni sono stati investigati nell'intervallo $2\theta = 10 \div 70^\circ$, con una velocità di scansione di $0.030^\circ/\text{s}$. In entrambi i casi, le fasi erano identificate utilizzando la legge di Bragg per calcolare i valori di d , che erano confrontati con quelli riportati in letteratura [168].

3.2.2. Determinazione dell'area superficiale e del volume dei pori

L'area superficiale è stata determinata presso l'Università di Bologna utilizzando un Sorptomatic Carlo Erba serie 1900, con N₂ come gas di adsorbimento, utilizzando il tratto di linearità dell'isoterma di adsorbimento e mantenendo il campione a -196°C in un bagno di azoto liquido. Presso l'Università di Malaga, l'area superficiale ed il volume dei pori sono stati determinati mediante adsorbimento di N₂ a -196°C utilizzando un porosimetro Micromeritics ASAP 2020, dopo aver degassato il campione a 200°C

e 10^{-4} mbar per tutta la notte.

3.2.3. Riduzione in programmata di temperatura (TPR)

La riduzione in programmata di temperatura è stata effettuata sui catalizzatori prima della reazione utilizzando uno strumento Thermoquest TPD/RO 1100. Il pretrattamento era effettuato a 200 °C in un flusso di He per eliminare CO₂ e H₂O adsorbiti sulla superficie, che poteva interferire con l'analisi. In seguito i campioni erano sottoposti ad un ciclo di riduzione (TPR) con flusso di H₂ al 5% in Ar (20 ml/min) T_i = 60° C (7°C/min), T_f = 550° C (per 60 min), con successivo raffreddamento in flusso di He fino a 60° C. Presso l'Università di Malaga, il consumo di H₂ è stato studiato tra 100 e 550°C con una rampa di 10°C/min, utilizzando una miscela H₂/Ar (48 ml/min, 10 % v/v). L'acqua prodotta dalla reazione era rimossa con una trappola a -80°C, posta a monte del gascromatografo Shimadzu GC-14A provvisto di TCD.

3.2.4. Spettroscopia infrarosso (FT-IR) con piridina come molecola sonda

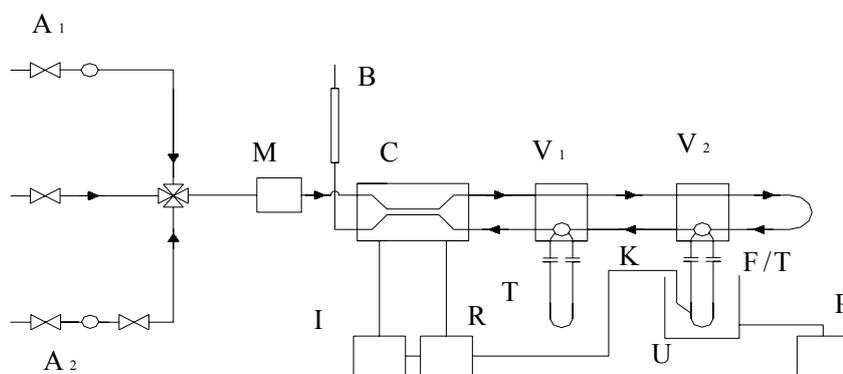
Gli spettri FT-IR con piridina come molecola sonda sono stati effettuati presso l'Università di Malaga, utilizzando uno spettrometro Bruker Equinox 55. È stato preparato un wafer auto-supportato di campione di circa 2.5 cm di diametro, posizionandolo in una cella con finestre di CaF₂. Prima dell'adsorbimento della piridina il campione è stato degassato a 350°C per tutta la notte. Dopo il pretrattamento il campione è stato raffreddato a temperatura ambiente ed esposto ai vapori di piridina per saturare tutti i siti acidi. In seguito sono stati registrati gli spettri a 300°C. La banda di assorbimento a circa 1545 cm⁻¹ era legata allo ione piridinio che si forma sui siti acidi di Brønsted, mentre la banda a 1455 cm⁻¹ era attribuibile alla piridina legata ai siti acidi di Lewis [172].

3.2.5. Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

Gli spettri XPS sono stati raccolti presso l'Università di Malaga utilizzando uno spettrometro Physical Electronics PHI 5700 con una radiazione Mg K α (300 W, 15 kV, 1253.6 eV). Gli spettri registrati sono stati elaborati utilizzando curve di Gauss-Lorentz al fine di determinare accuratamente le energie di legame.

3.2.6. Chemiadsorbimento di H₂

Le misure di chemiadsorbimento di H₂ sono state eseguite utilizzando uno strumento ASAP 2020 (Micrometrics). Prima di ogni misura si effettuava un pretrattamento per pulire la superficie metallica dei campioni, in genere circa 140 mg, operando a circa 200° C, in flusso di H₂ per 45 min e, successivamente, in flusso di Ar per 75 min. La dispersione metallica ed il diametro medio delle particelle depositate sul supporto sono stati ottenuti utilizzando una miscela 5% H₂ in Ar, impiegando una cromatografia dinamica a "pulsu" (Fig. 40).



A_{1,2} = Oxy-Trap; M = Regolatore di flusso; C = Cella a conducibilità termica; U = Porta campioni; F/T = Forno/Termostato; P = Programmatore di temperatura; K = Termocoppia; T = Trappola; R = Registratore; I = Integratore; B = Flussimetro a bolle; V = Valvole a 4 vie.

Fig. 40. Schema dell'impianto per le misure di chemiadsorbimento di H₂

La procedura d'analisi prevedeva:

1. trattamento in flusso di H₂ (40 ml/min) per 45 min;
2. 2 h in flusso di Ar (40 ml/min) mantenendo la temperatura costante di 200° C,

3. il catalizzatore era sottoposto alla misura di chemiadsorbimento di H₂ (50° C).

Il volume di gas chemiadsorbito dal campione per grammo di metallo, standardizzato a 0° C e 1 atm, lo si calcolava mediante la seguente equazione:

$$\frac{ml_{GAS(STP)}}{g_{met.}} = \frac{n_i \cdot V_l (ml) \cdot \% gas \cdot 273,2(K)}{g_{cat} \cdot \% M \cdot (273,2+T) (K)}$$

n_i = numero pulsii adsorbiti

V_l = volume del pulso iniettato

$\%gas$ = percentuale in volume di H₂ nella miscela iniettata

$\%M$ = percentuale in peso di metallo nel catalizzatore

g_{cat} = peso in grammi del catalizzatore

g_{met} = peso in grammi del metallo

T = temperatura del gas iniettato

Il numero di pulsii n_i era calcolato tramite la relazione:

$$n_i = \sum_j (1-S_j/S_0)$$

S_0 = media delle aree dei picchi alla saturazione

S_j = area corrispondente alla quantità di gas non adsorbito dal catalizzatore nel pulso j-esimo

$(1-S_j/S_0)$ = frazione di gas adsorbito per ogni pulso

L'area della superficie del metallo si calcolava invece mediante l'equazione:

$$A = \frac{n_m^s \cdot X_m}{n_s}$$

n_m^s = numero di molecole di gas adsorbite sul metallo, ottenuto moltiplicando il volume di gas adsorbito sul metallo per $2,463 \cdot 10^{19}$, cioè per il numero di molecole/ml nelle stesse condizioni di T e P.

X_m = numero medio di atomi superficiali associati con l'adsorbimento di ciascuna molecola

n_s = numero di atomi metallici per unità di superficie

La dimensione media delle particelle era calcolata dal valore della superficie specifica del metallo, utilizzando il rapporto tra il volume e la superficie, assumendo per le particelle una forma sferica. Il diametro medio delle particelle lo si può trovare dalla seguente relazione:

$$d = \frac{K}{\rho \cdot A}$$

ρ = densità

A = area superficiale per grammo di metallo

K = costante ricavata dalla forma geometrica assunta per la particella metallica

3.2.7. Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)

Le immagini TEM sono state ottenute presso l'Università di Malaga utilizzando un microscopio elettronico Philips CM 200 Supertwin-DX4, dopo aver disperso i campioni in etanolo, depositandone una goccia su una griglia di Cu (300 mesh).

3.3 PROVE CATALITICHE

3.3.1. Esecuzione delle prove catalitiche

I catalizzatori sono stati preliminarmente attivati in un flusso di 174 ml/min di H₂ a 5,0 MPa, con la seguente programmata di temperatura: da 25 °C a 100 °C con una rampa di 10 °C/min ed isoterma di 120 minuti, da 100 °C a 330 °C con una rampa di 10 °C/min ed infine uno stadio isoterma di 120 minuti a quest'ultima temperatura. In seguito, si procedeva alla stabilizzazione del catalizzatore operando per 6 h nelle stesse condizioni della prova alla massima pressione e temperatura.

Le prove catalitiche sono state condotte in un impianto (Fig. 41), dotato di un reattore a letto fisso costituito da un tubo in acciaio speciale Alloy 800H della lunghezza di 54 cm, con diametro esterno di 17,5 mm ed interno di 8 mm (Fig. 42).

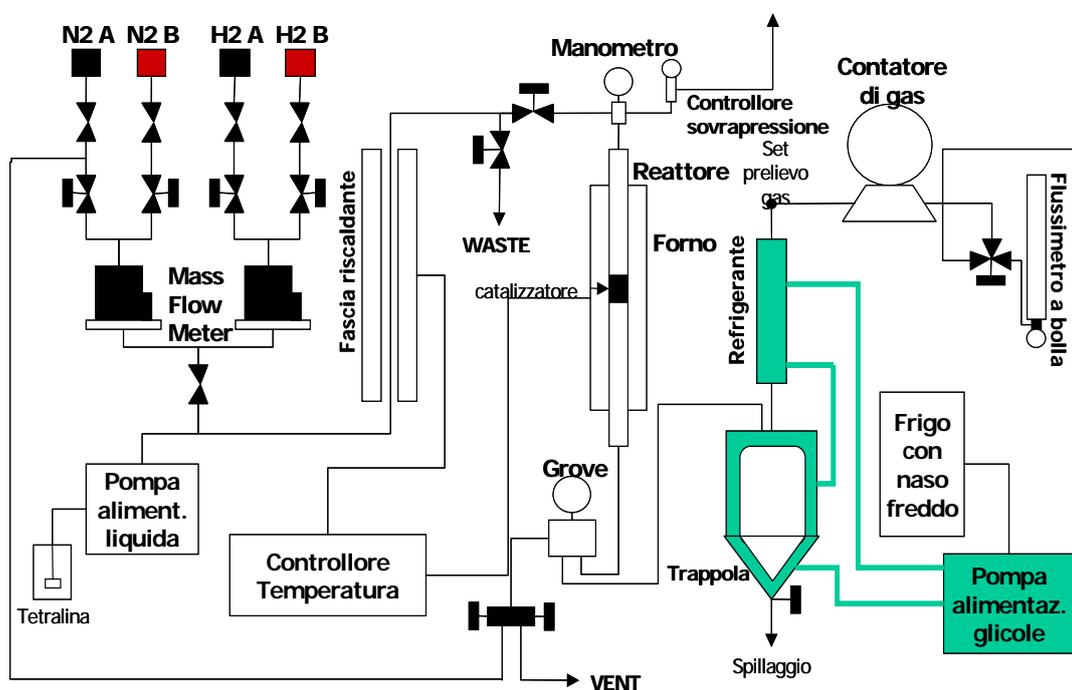


Fig. 41. Schema dell'impianto di reazione.



Fig. 42. Foto del reattore a letto fisso in acciaio speciale.

Preliminarmente era stato studiato il profilo termico del reattore riempito di inerte (Fig. 43), in funzione della temperatura e del flusso gassoso, al fine di identificare la zona isoterma nella quale collocare il catalizzatore.

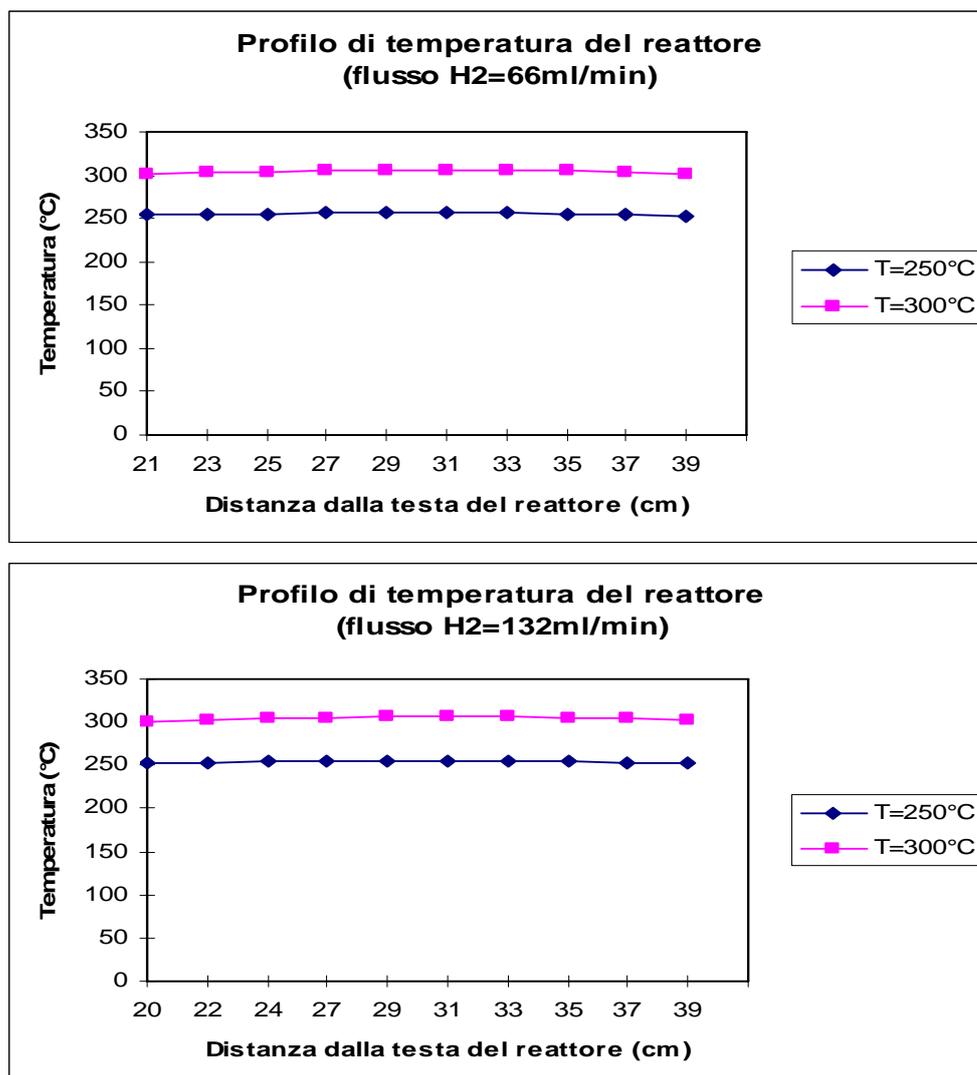


Fig. 43. Profili di temperatura del reattore dell'impianto ad alta pressione.

Per tutti i campioni sono state investigate gli effetti della temperatura di reazione, del tempo di contatto e del rapporto H₂/tetraidronaftalene (THN). I test catalitici sono stati condotti in flusso d'H₂ (174 ml/min) variando la pressione tra 7,0 e 3,0 MPa e la temperatura tra 270 e 360 °C. La durata di ogni prova era di 5 h, precedute da un periodo di 1 h circa, per il raggiungimento di un'attività stazionaria. I flussi gassosi erano regolati mediante mass-flowmeters, mentre la soluzione di THN (Aldrich, 99.7 %), purificata mediante cromatografia su colonna di γ -Al₂O₃ per eliminare eventuali composti basici, era alimentata con una pompa HPLC Jasco HP-880PU. La miscela risultante era riscaldata a 280 °C ed alimentata in

testa al reattore, sul quale era collocato un manometro per il controllo della pressione interna ed uno sfiato di sicurezza per eventuali sovrappressioni. Il flusso in uscita era depressurizzato a 0,1 MPa e raccolto in una trappola mantenuta a 0°C in un bagno raffreddante di glicole etilenico. Per determinare la formazione di prodotti leggeri ($\leq C_4$) era effettuata un'analisi dei gas sulla linea di scarico (vent) dopo 1, 3 e 5 h dall'inizio della reazione misurando contemporaneamente il flusso gassoso con un flussimetro a bolla. Un contatore di gas in coda all'impianto consentiva un ulteriore controllo del volume dei gas uscenti.

3.3.2. Analisi quali/quantitativa dei prodotti di reazione

Per l'analisi dei prodotti condensati è stato utilizzato un gascromatografo Hewlett Packard 5890 Series II dotato di un detector FID e di una colonna J&W Scientific DB-1 in silice fusa (lunghezza 40 m, diametro interno 0,1 mm, spessore del film 0,4 μm , con polisililossano come fase stazionaria). Nell'analisi è stata utilizzata la seguente programmata di temperatura: 50 °C per 10 minuti, 1^a rampa di 1 °C/min fino a 100 °C, 2^a rampa di 6 °C/min fino a 220 °C, isoterma a 220 °C per 20 minuti, 3^a rampa di 4 °C/min fino a 200 °C, isoterma a 200 °C per 30 minuti. Il gas di trasporto era H₂, con un flusso di 9 ml/min. Per l'analisi dei gas è stato utilizzato lo stesso apparecchio, ma con un'unica isoterma a 50 °C per 4 minuti.

L'analisi dei prodotti condensati è stata effettuata per confronto fra gli spettri ottenuti con quelli presenti nella banca fornita da EniTecnologie, confermando l'identificazione con miscele standard di idrocarburi (Supelco Standard: Aromatics mix Cat. No. 44587, Naphthenes mix Cat. No. 44588; decalina 99,9 % Aldrich RP). Per la grande complessità del cromatogramma (Fig. 44), i prodotti sono stati suddivisi nelle seguenti classi:

- C₁-C₄ cracking;
- C₅-C₉ n- ed iso-paraffine;
- C₅-C₉ ciclopentani e cicloesani sostituiti;
- cis- e trans-decalina;
- C₁₀ cicloesani sostituiti (sottratta la decalina);
- naftalene;

- C₁₀ alchilbenzeni;
- altri idrocarburi non identificati.

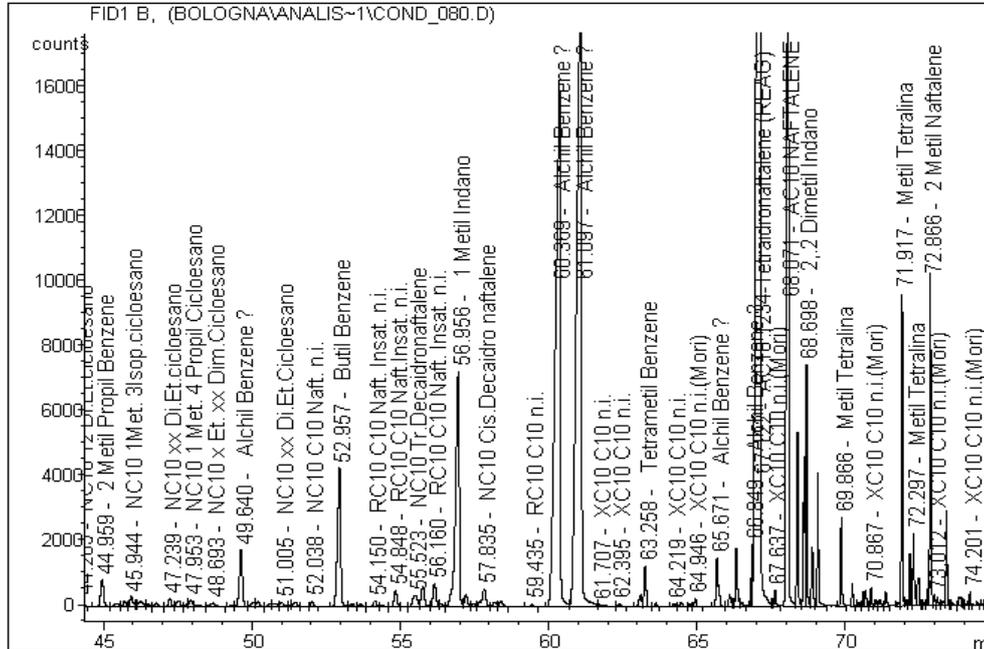


Fig. 44. Esempio di spettro di una miscela di prodotti tra i 45 ed i 75 minuti.

Dall'analisi gas-cromatografica si ottenevano valori % dei rapporti tra la quantità di composto e quella totale per calcolare la quantità totale del composto *i*-esimo, sia nel liquido che eventualmente nel gas:

$$Q_{i,tot} = \frac{\left(Q_{liq,uscente} Q_{i,liq}\% + Q_{gas,uscente} Q_{i,gas}\% \right)}{100}$$

Q_x = quantità del composto x

In seguito, si è proceduto al calcolo della conversione della tetralina, della resa e della selettività nelle differenti classi di composti:

$$C_{TeHN} = \left(\frac{Q_{TeHN,entrante} - Q_{TeHN,uscente}}{Q_{TeHN,entrante}} \right) * 100$$

$$R_{\text{classe}} = \sum \frac{Q_{i,\text{tot}}}{Q_{\text{TeHN,entrante}}} * 100$$

$$S_i = \left(\frac{Q_{i,\text{tot}}}{Q_{\text{TeHN,entrante}} - Q_{\text{TeHN,uscente}}} \right) * 100$$

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1. CATALIZZATORI MONOMETALLICI

4.1.1. Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori monometallici su Si/Al mesoporosa (MSA)

I risultati della caratterizzazione chimico-fisica condotta sui catalizzatori contenenti un metallo nobile come fase attiva, supportato su MSA sono riassunti in Tabella 9, dove sono riportati anche il volume ed il peso di catalizzatore utilizzato in ogni prova.

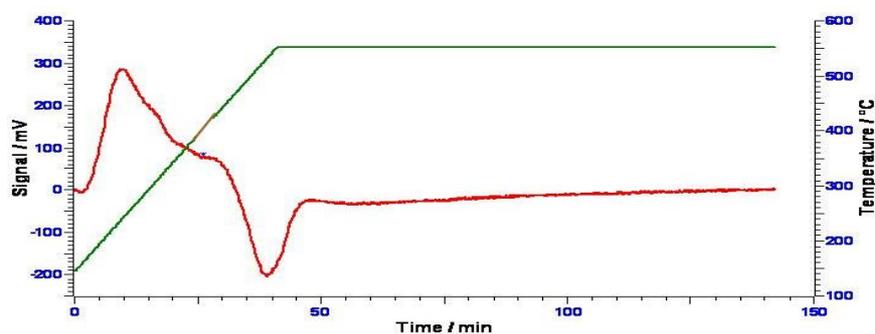
| Campione | | Area superficiale (m ² /g) | Dispersione M/M* (%) | Dimensione (nm) | Area/g metallo (m ² /g) | Volume (cm ³) | Peso (g) |
|--------------|--------------|---------------------------------------|----------------------|-----------------|------------------------------------|---------------------------|----------|
| CAT1 (Pt) | <i>prima</i> | 383 | 60 | 1,9 | 148,2 | 6,0 | 2,36 |
| | <i>dopo</i> | 349 | | | | | |
| CAT2 (Ir) | <i>prima</i> | 404 | 46 | 2,4 | 112,0 | 6,0 | 2,37 |
| | <i>dopo</i> | 317 | | | | | |
| CAT3 (Rh) | <i>prima</i> | 383 | 29 | 3,8 | 70,3 | 6,0 | 2,42 |
| | <i>dopo</i> | 282 | | | | | |
| CAT4 (Re) | <i>prima</i> | 389 | 0 | >1000 | 0,0 | 6,0 | 2,50 |
| | <i>dopo</i> | 308 | | | | | |
| CAT5 (Ru) | <i>prima</i> | 376 | 74 | 1,8 | 270,8 | 6,0 | 2,37 |
| | <i>dopo</i> | 182 | | | | | |

Tabella 9. Dati di caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori studiati.

Per tutti i campioni, dopo reazione si osserva una forte diminuzione di area superficiale (10-50 % circa) attribuibile alla deposizione di prodotti policondensati (peci) sulla superficie del catalizzatore. I valori non ottimali di dispersione metallica evidenziano un limite della tecnica di incipient wetness impregnation, essendo la dispersione fortemente dipendente dall' interazione tra supporto e fase attiva. Pt ed Ir presentano dispersioni inferiori del metallo rispetto al Ru, dovute probabilmente ad una non ottimale preparazione del catalizzatore, mentre per il Re la dispersione del metallo risulta nulla, probabilmente in funzione di una temperatura di riduzione non adeguata.

Per chiarire questo punto è stata effettuata un'analisi TPR del campione contenente Re: i profili di riduzione dei campioni contenenti Re (Fig. 45 A) e Rh (Fig. 45 B) prima delle prove catalitiche mostrano come entrambi i metalli si riducano completamente a temperature inferiori a 330°C, temperatura alla quale era condotta la riduzione *in situ* sia prima del chemiadsorbimento che delle prove catalitiche. Pertanto, il valore nullo di dispersione metallica osservato per il campione a base di Re non può essere attribuito né alla mancata riduzione né ad una elevata sinterizzazione (Fig. 49 b), anche se rimangono ancora da chiarire i motivi del mancato chemiadsorbimento da parte di questo campione.

A



B

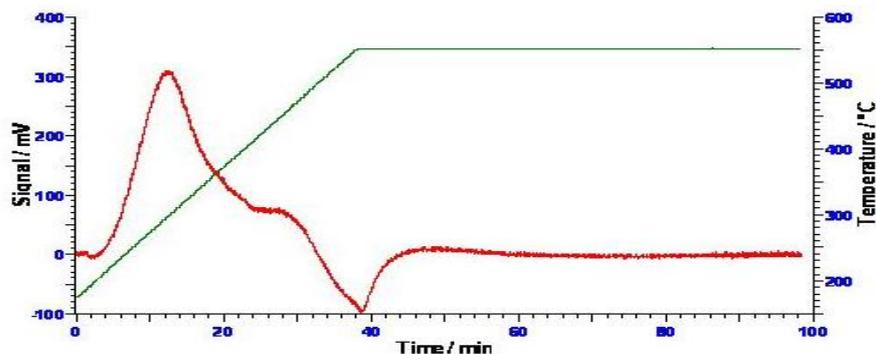


Fig. 45. Profilo delle riduzioni in programmata di temperatura per i catalizzatori a base di Re (Cat 4) (A) e Rh (Cat 3) (B) prima della reazione.

I diffrattogrammi RX del campione contenente Pt (CAT1) (Fig. 46) mostrano a 36,0°, 39,5° e 67,0° modesti riflessi caratteristici del PtO (in accordo con la quantità ed il valore della dispersione). Dopo reazione i diffrattogrammi RX rivelano la presenza di Pt metallico, con riflessi a 39,6°, 46,0° e 67,1°, rispettivamente.

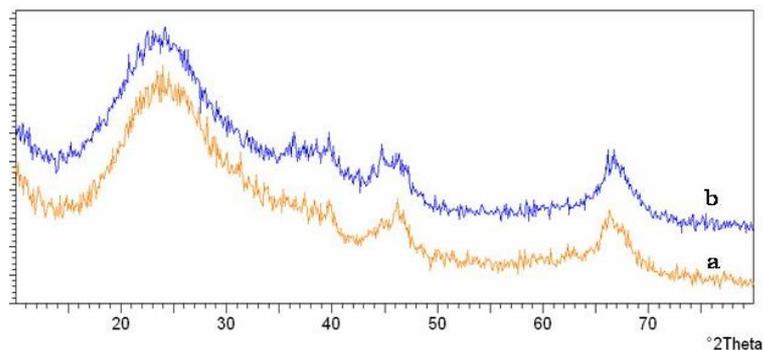


Fig. 46. Diffattogramma RX del campione contenente Pt (CAT1) prima (a) e dopo (b) le prove catalitiche.

Nello spettro XRD del campione contenente Ir (CAT2) (Fig. 47) prima delle prove catalitiche è visibile solo la struttura del supporto, indice di un'elevata dispersione del metallo. Il diffattogramma del campione analizzato dopo reazione è sovrapponibile al precedente, mostrando l'assenza di fenomeni di sinterizzazione durante la riduzione e/o le prove catalitiche.

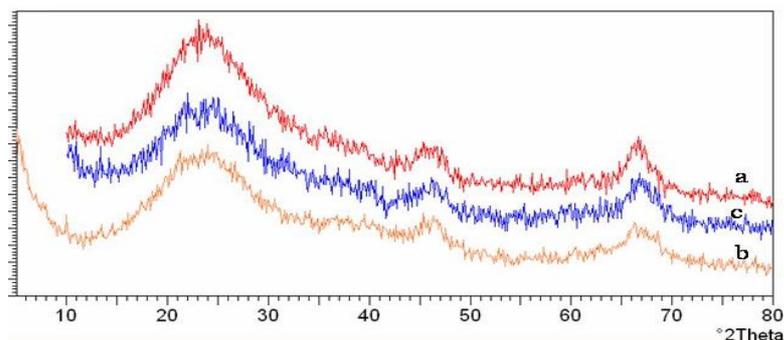


Fig. 47. Diffattogramma RX del campione contenente Ir (CAT2) prima (a) e dopo (b) le prove catalitiche [per confronto è riportato lo spettro XRD del supporto (c)].

Anche nello spettro XRD del campione contenente Rh (CAT3) (Fig. 48) prima delle prove catalitiche è visibile solo la struttura del supporto, indice di un'elevata dispersione del metallo. Il diffattogramma del campione analizzato dopo reazione è sovrapponibile al precedente, mostrando l'assenza di fenomeni di sinterizzazione durante la riduzione e/o le prove catalitiche.

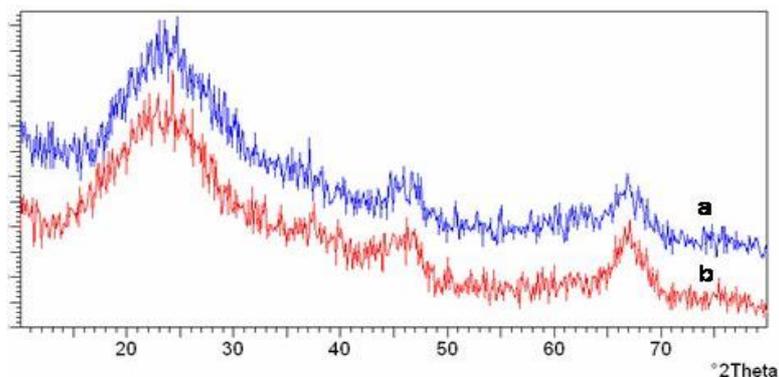


Fig. 48. Diffratogramma RX del campione contenente Rh (CAT3) prima (a) e dopo (b) le prove catalitiche.

Nello spettro XRD del campione contenente Re (CAT4) (Fig. 49) prima delle prove catalitiche è visibile solo la struttura del supporto, indice di un'elevata dispersione del metallo. Il diffratogramma del campione analizzato dopo reazione è sovrapponibile al precedente, mostrando l'assenza di fenomeni di sinterizzazione durante la riduzione e/o le prove catalitiche.

Infine, negli spettri XRD del campione contenente Ru (CAT5) (Fig. 50) si osserva come nel campione analizzato prima delle prove catalitiche il Ru sia presente essenzialmente come RuO_2 , mentre in quello dopo le prove catalitiche si osservano i riflessi relativi al Ru metallico. Il contrasto fra l'intensità dei picchi del RuO_2 e l'elevato valore della dispersione metallica (Tabella 9) può indicare una parziale ridispersione del metallo nel corso dell'analisi di chemiadsorbimento.

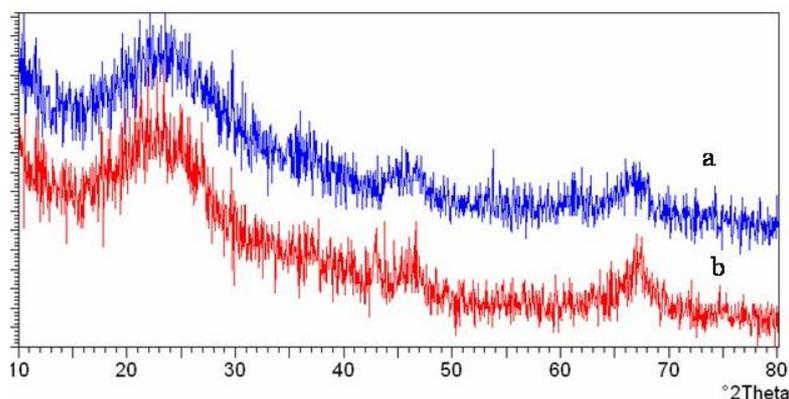


Fig. 49. Diffratogramma RX del campione contenente Re (CAT4) prima (a) e dopo (b) le prove catalitiche.

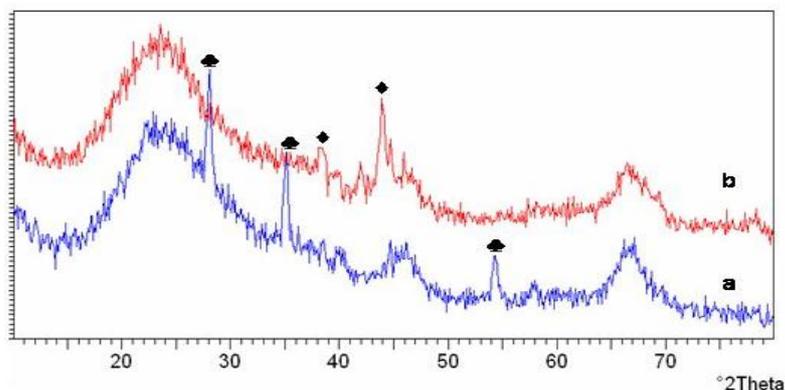


Fig. 50. Diffrattogramma RX del campione contenente Ru (CAT5) prima (a) e dopo (b) le prove catalitiche [\blacktriangle] RuO_2 , [\blacklozenge] Ru].

4.1.2. Studio dell'attività catalitica

L'attività catalitica dei campioni è stata studiata in funzione della temperatura e della pressione di H_2 . È stata utilizzata come molecola modello la tetralina (tetraidronaftalene, THN) in quanto i processi di idrodesolforazione delle frazioni LCO portano ad una parziale idrogenazione dei composti naftenici presenti.

In base al meccanismo della reazione (Fig. 11), si osserva come all'aumentare della temperatura siano favorite le reazioni endotermiche di idrogenolisi/ring-opening, con formazione di prodotti ad alto peso molecolare, e di cracking, con formazione di prodotti a basso peso molecolare, mentre diminuisce l'attività nella reazione esotermica di idrogenazione, con produzione di decalina, (decaidronaftalene, DeHN).

4.1.2.1. Attività del catalizzatore contenente Pt (CAT1)

L'attività nell'idrogenazione e idrogenolisi/ring-opening del THN alle varie temperature e pressioni per il campione CAT1 è riportata nella Tabella 10.

| Prova | T (°C) | Conv (%) | Cracking C1-C4 | Paraffine C5-C9 | CAS C5-C9 | DeHN trans+cis | Paraffine C10 | CAS C10 | NaPH | ACB |
|----------------|--------|----------|----------------|-----------------|-----------|----------------|---------------|---------|------|------|
| 7.0 MPA | | | | | | | | | | |
| E91 | 360 | 100 | 7,6 | 1,6 | 9,1 | 3,9 | 33,8 | 21,5 | 0,0 | 8,2 |
| E92 | 330 | 100 | 6,9 | 0,3 | 0,8 | 33,2 | 8,9 | 14,9 | 0,0 | 10,3 |
| E93 | 300 | 100 | 0,8 | 0,1 | 0,1 | 84,7 | 0,9 | 4,1 | 0,2 | 3,2 |
| E101 | 270 | 97,7 | 0,2 | 0,0 | 0,1 | 84,8 | 0,0 | 0,2 | 0,1 | 12,1 |
| 5.0 MPA | | | | | | | | | | |
| E94 | 360 | 100 | 34,4 | 2,0 | 2,8 | 10,3 | 13,4 | 13,7 | 0,0 | 7,9 |
| E95 | 330 | 100 | 3,0 | 0,2 | 0,3 | 58,1 | 3,4 | 10,4 | 0,0 | 6,9 |
| E96 | 300 | 100 | 0,5 | 0,0 | 0,1 | 82,0 | 0,2 | 3,7 | 0,0 | 3,1 |
| 3.0 MPA | | | | | | | | | | |
| E97 | 360 | 99,7 | 4,3 | 0,2 | 0,7 | 55,3 | 5,2 | 9,2 | 0,3 | 5,9 |
| E98 | 330 | 100 | 1,0 | 0,0 | 0,2 | 84,5 | 0,6 | 2,8 | 0,0 | 2,1 |
| E99 | 300 | 100 | 0,3 | 0,0 | 0,1 | 93,8 | 0,1 | 0,9 | 0,0 | 0,6 |
| E100 | 270 | 99,6 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | 97,8 | 0,0 | 0,2 | 0,4 | 0,1 |

Tabella 10. Attività catalitica del catalizzatore contenente Pt (CAT1) in funzione di T e P [$V_{\text{cat}} = 6,0 \text{ cm}^3$, $W_{\text{cat}} = 2,36 \text{ g}$, $\text{LHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{THN} = 10 \text{ mol/mol}$], [CAS = cicloalcani (ciclopentani e cicloesani) sostituiti; ACB = alchilbenzeni; DeHN = decaidronaftalene o decalina; NaPH = naftalene].

CAT1 presenta un'elevata conversione a tutte le temperature investigate (Tabella 10 e Fig. 51-53), associata ad una modesta attività di cracking, ad eccezione della prova effettuata a 5,0 MPa e 360 °C. Ad elevata temperatura e pressione (360 °C e 7,0 o 5,0 MPa) il catalizzatore esibisce una modesta capacità idrogenante, che aumenta notevolmente diminuendo la temperatura (aumento della produzione di DeHN). Nelle prove a più elevata temperatura (360-330 °C) si osserva anche una discreta produzione di paraffine lineari a lunga catena (paraffine C₁₀) e di cicloalcani sostituiti (CAS C₁₀) che scompaiono nella prova a 270 °C. Gli alchilbenzeni (prodotti pregiati ad elevato numero di cetano) sono sempre presenti nelle miscele dei prodotti, indipendente dalle condizioni di reazione; tuttavia, la loro quantità aumenta a bassa temperatura, in particolare nella prova a 270 °C e 3,0 MPa.

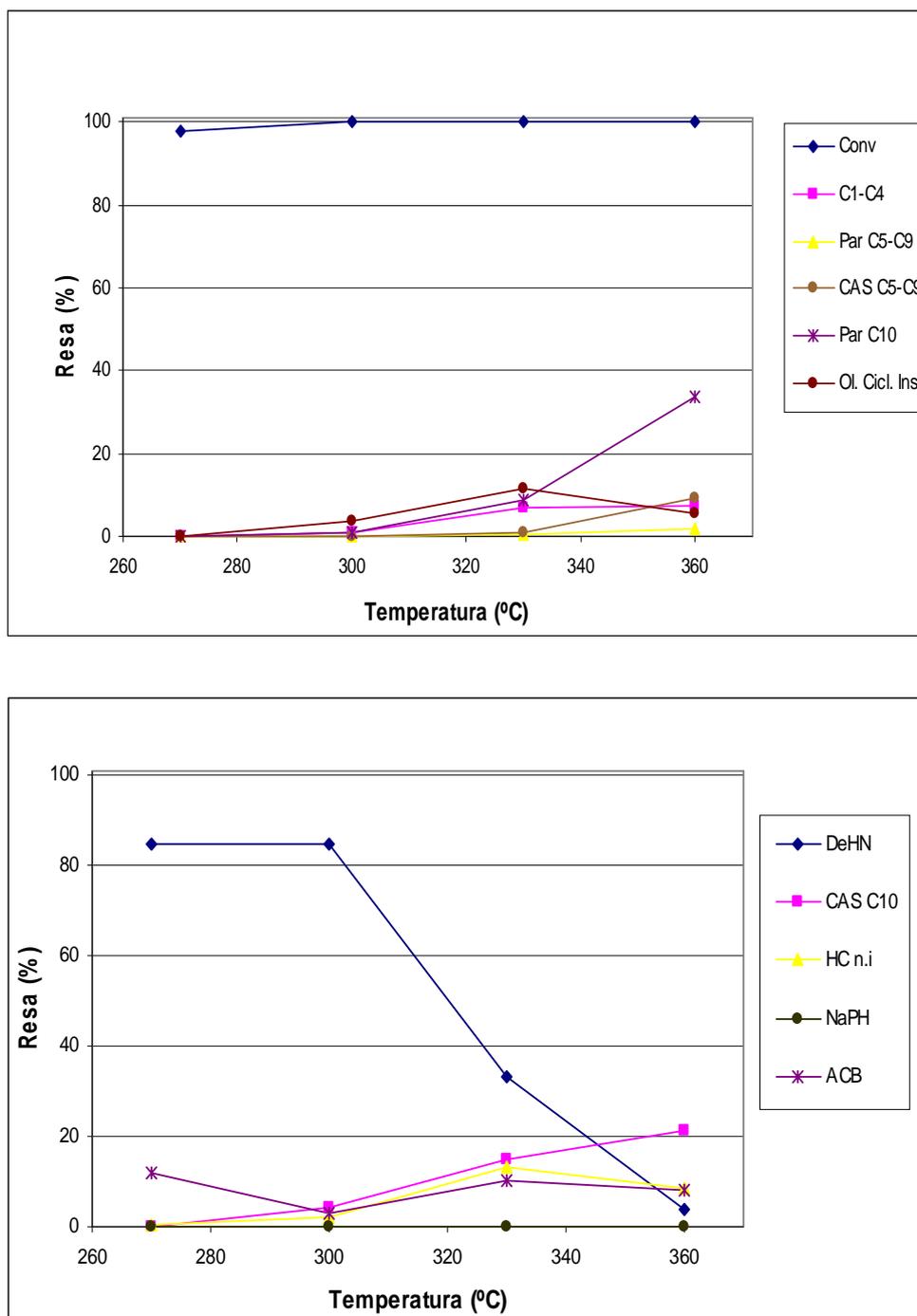


Fig. 51. Distribuzione dei prodotti di reazione in funzione della temperatura a 7,0 MPa per il catalizzatore contenente Pt (CAT1) [condizioni di reazione come in Tabella 10].

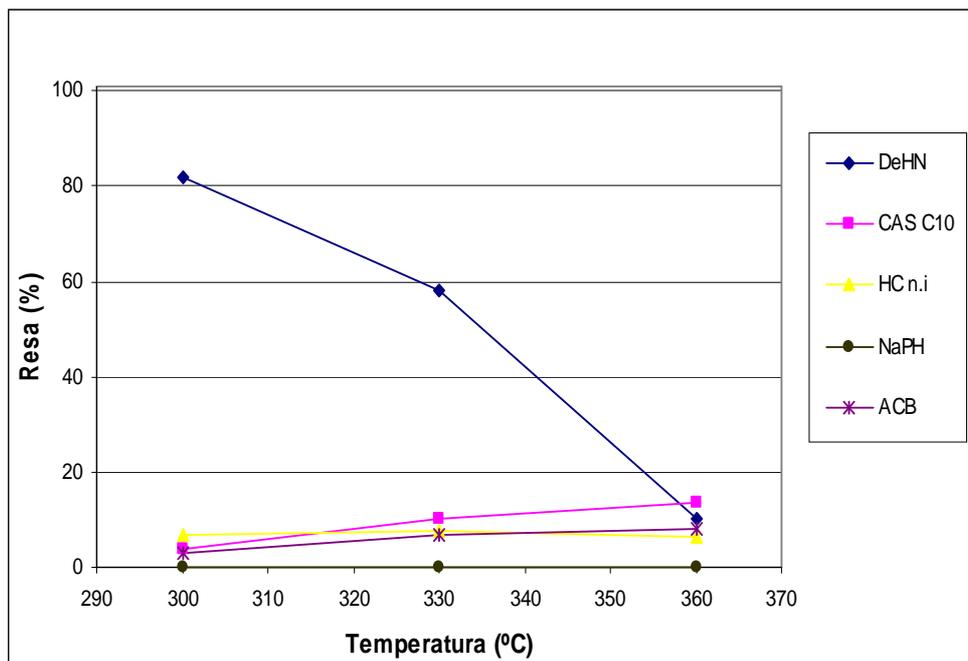
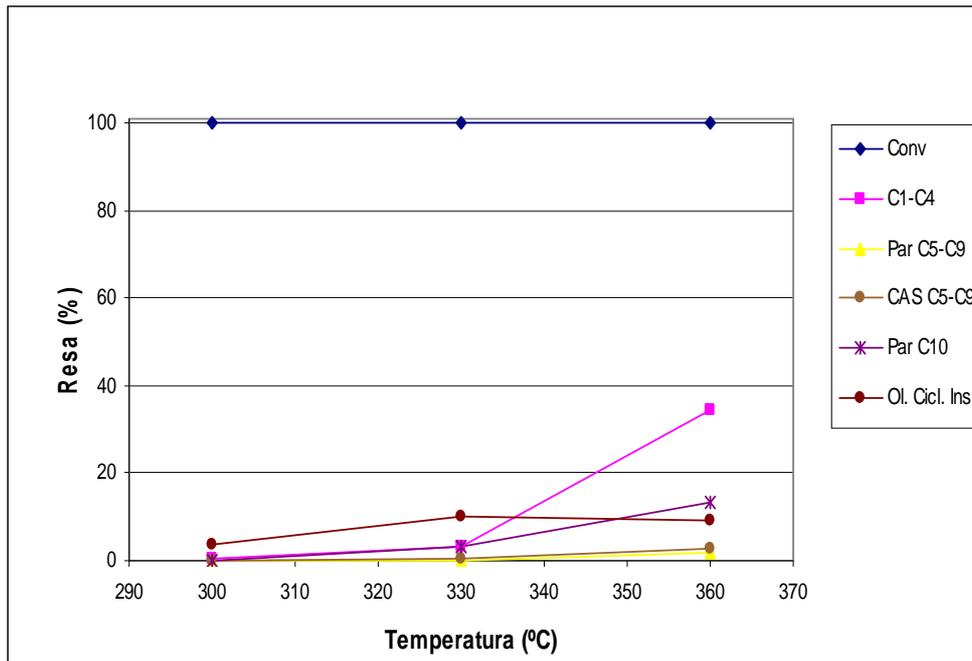


Fig. 52. Distribuzione dei prodotti di reazione in funzione della temperatura a 5,0 MPa per il catalizzatore contenente Pt (CAT1) [condizioni di reazione come in Tabella 10].

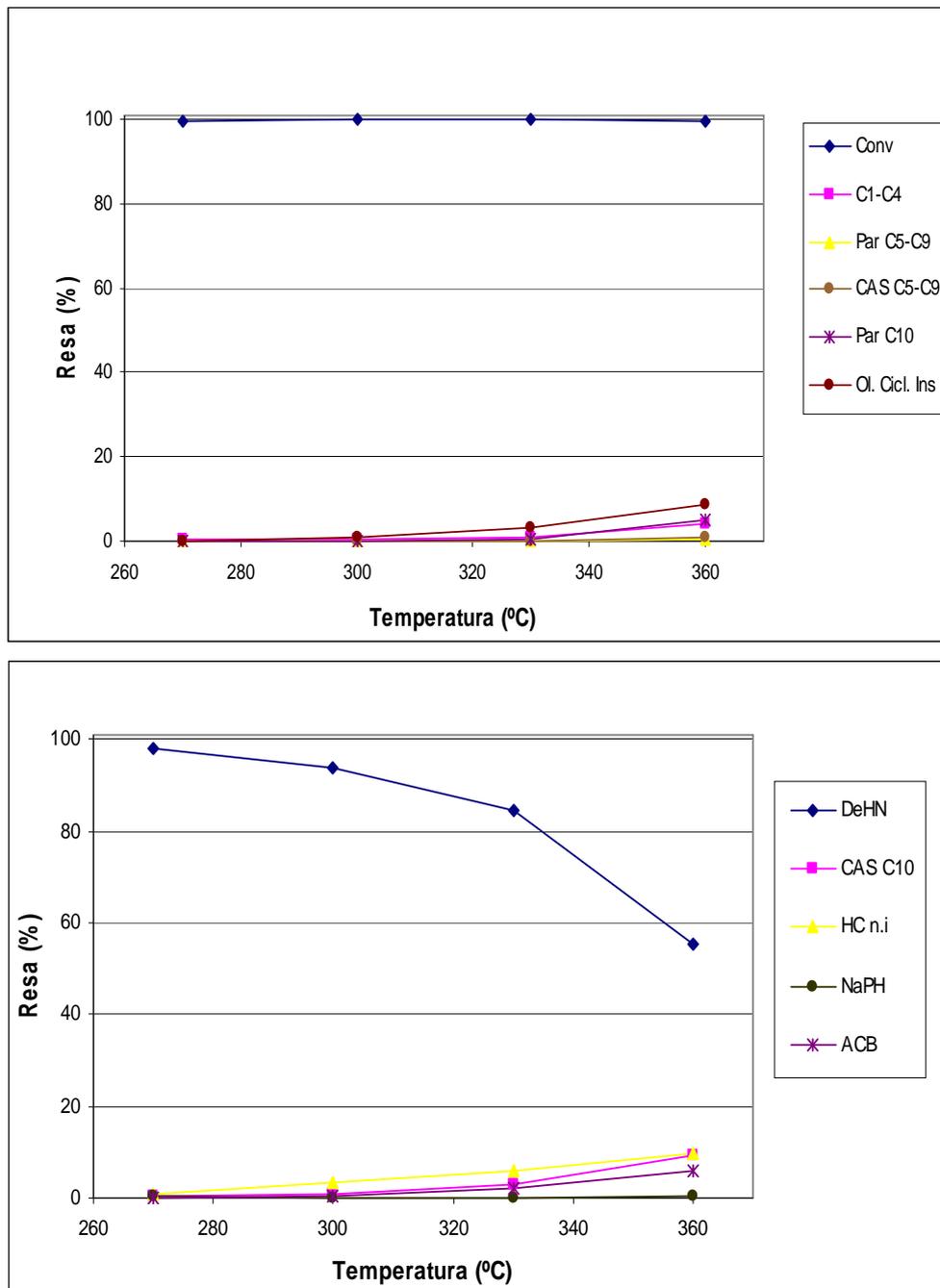


Fig 53. Distribuzione dei prodotti di reazione in funzione della temperatura a 3,0 MPa per il catalizzatore contenente Pt (CAT1) [condizioni di reazione come in Tabella 10].

Per verificare la stabilità del catalizzatore dopo il ciclo di prove catalitiche, è stata ripetuta la prova iniziale. CAT1 presenta ancora valori di conversione elevati, con un aumento dell'attività di cracking (prodotti C₁-C₄), di quella idrogenante (DeHN) e della produzione di ACB.

Diminuisce invece la quantità di paraffine C_{10} e quella di cicloalcani sostituiti (CAS C_5-C_9), mentre non si osserva mai la produzione di NaPH (Fig. 54), derivante dalla deidrogenazione della tetralina.

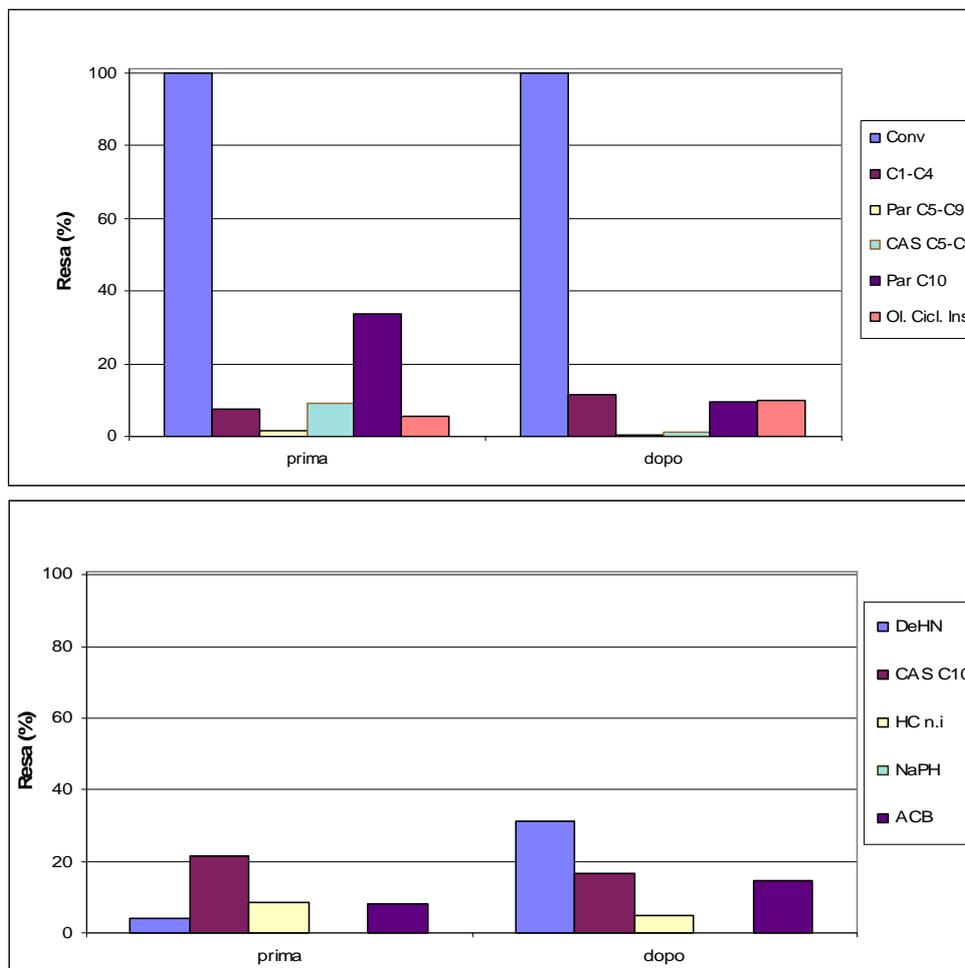


Fig. 54. Confronto delle attività catalitiche a 7,0 MPa e 360 °C prima e dopo il ciclo di prove catalitiche per il catalizzatore contenente Pt (CAT1) [condizioni di reazione come in Tabella 10].

4.1.2.2. Attività del catalizzatore contenente Ir (CAT2)

L'attività nell'idrogenazione e idrogenolisi/ring-opening del THN alle varie temperature e pressioni per il campione CAT2 è riportata nella Tabella 11 e nelle figure 55 – 57. All'aumentare della temperatura e della pressione si osserva un aumento della conversione, attribuibile principalmente ad una maggiore produzione di prodotti derivanti dal

cracking C₁-C₄. A temperature ≤ 300 °C diminuisce l'attività idrogenolitica, mentre aumenta quella idrogenante (produzione di DeHN) e la produzione di ACB. In particolare a bassa pressione (3,0 MPa) si osserva come il rapporto DeHN/ACB sia circa paritario. I prodotti di idrogenolisi/ring-opening derivanti da anelli saturi (CAS C10), mostrano un massimo nelle prove a 7,0 e 5,0 MPa, in particolare a 360 °C. A bassa temperatura è favorita al contrario l'idrogenazione completa del THN a DeHN. Il NaPH è totalmente assente sia a 5,0 che 7,0 MPa, mentre raggiunge il massimo a 3,0 MPa e 360 °C.

| Prova | T (°C) | Conv (%) | Cracking C1-C4 | Paraffine C5-C9 | CAS C5-C9 | DeHN trans+cis | Paraffine C10 | CAS C10 | NaPH | ACB |
|----------------|--------|----------|----------------|-----------------|-----------|----------------|---------------|---------|------|-----|
| 7.0 MPa | | | | | | | | | | |
| E80 | 360 | 100 | 3,4 | 1,7 | 6,8 | 9,5 | 32,0 | 22,6 | 0,0 | 5,8 |
| E81 | 330 | 100 | 3,0 | 0,4 | 2,3 | 37,5 | 16,7 | 19,1 | 0,0 | 4,5 |
| E82 | 300 | 100 | 2,1 | 0,1 | 0,3 | 81,4 | 1,5 | 6,0 | 0,2 | 2,6 |
| 5.0 MPa | | | | | | | | | | |
| E83 | 360 | 99,7 | 7,0 | 0,7 | 4,8 | 25,9 | 17,9 | 19,5 | 0,0 | 4,3 |
| E84 | 330 | 100 | 4,0 | 0,2 | 0,3 | 67,9 | 1,4 | 8,4 | 0,0 | 3,0 |
| E85 | 300 | 100 | 0,8 | 0,0 | 0,2 | 92,9 | 0,1 | 1,4 | 0,0 | 1,1 |
| 3.0 MPa | | | | | | | | | | |
| E86 | 360 | 35,5 | 7,1 | 0,2 | 0,6 | 11,5 | 2,0 | 2,1 | 4,1 | 3,7 |
| E87 | 330 | 39,2 | 2,1 | 0,0 | 0,5 | 28,5 | 0,1 | 1,2 | 1,2 | 1,2 |
| E88 | 300 | 59,2 | 1,0 | 0,0 | 0,1 | 52,3 | 0,0 | 0,6 | 0,2 | 0,6 |

Tabella 11. Attività catalitica del catalizzatore contenente Ir (CAT2) in funzione di T e P [$V_{\text{cat}} = 6,0 \text{ cm}^3$, $W_{\text{cat}} = 2,36 \text{ g}$, $LHSV = 1 \text{ h}^{-1}$, $H_2/\text{THN} = 10 \text{ mol/mol}$], [CAS = cicloalcani (ciclopentani e cicloesani) sostituiti; ACB = alchilbenzeni; DeHN = decaidronaftalene o decalina; NaPH = naftalene].

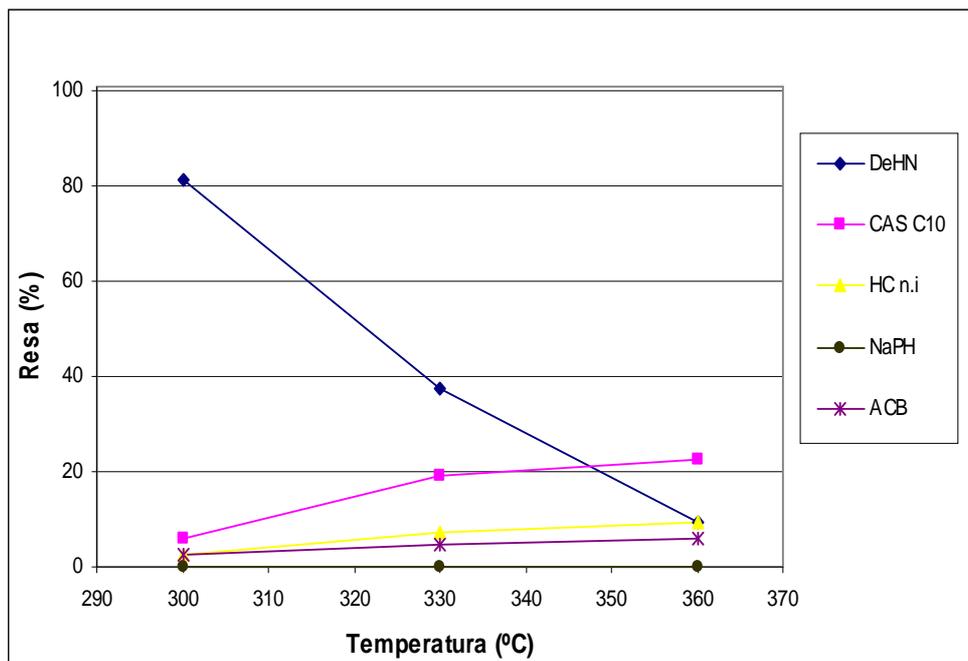
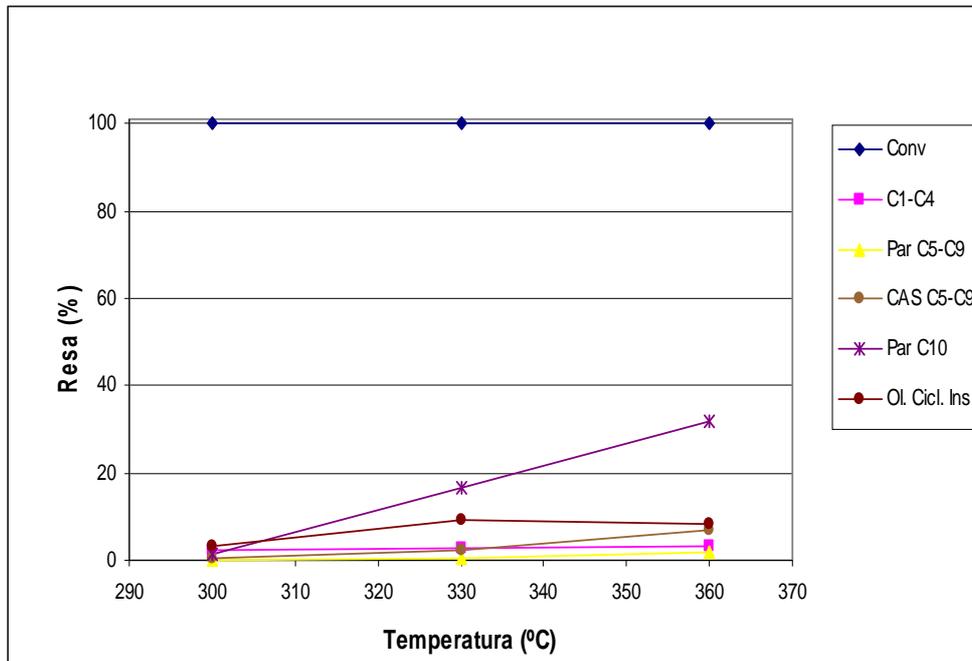


Fig. 55. Distribuzione dei prodotti di reazione in funzione della temperatura a 7,0 MPa per il catalizzatore contenente Ir (CAT2) [condizioni di reazione come in Tabella 11].

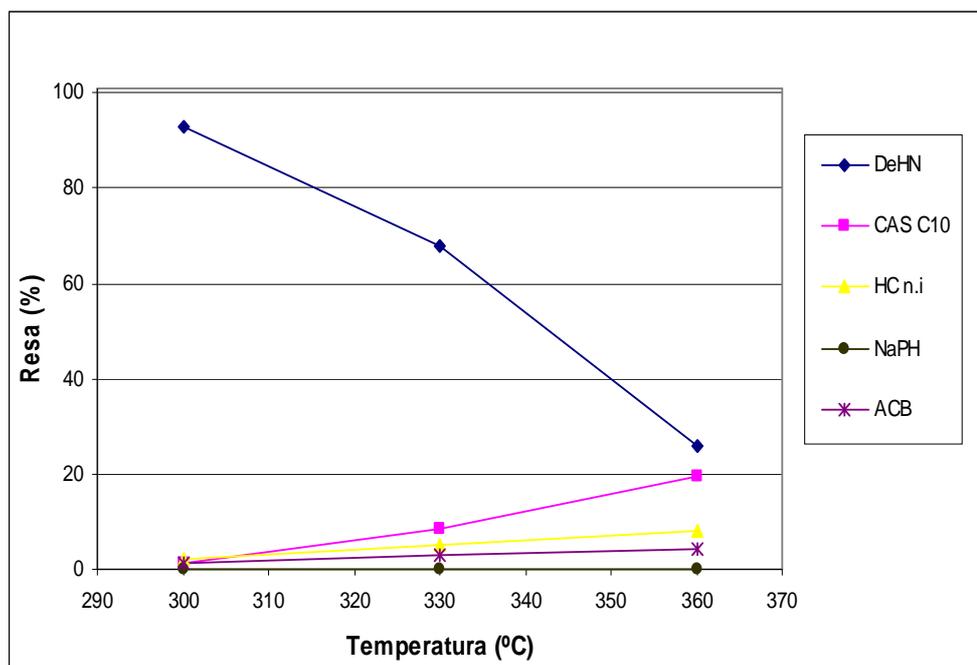
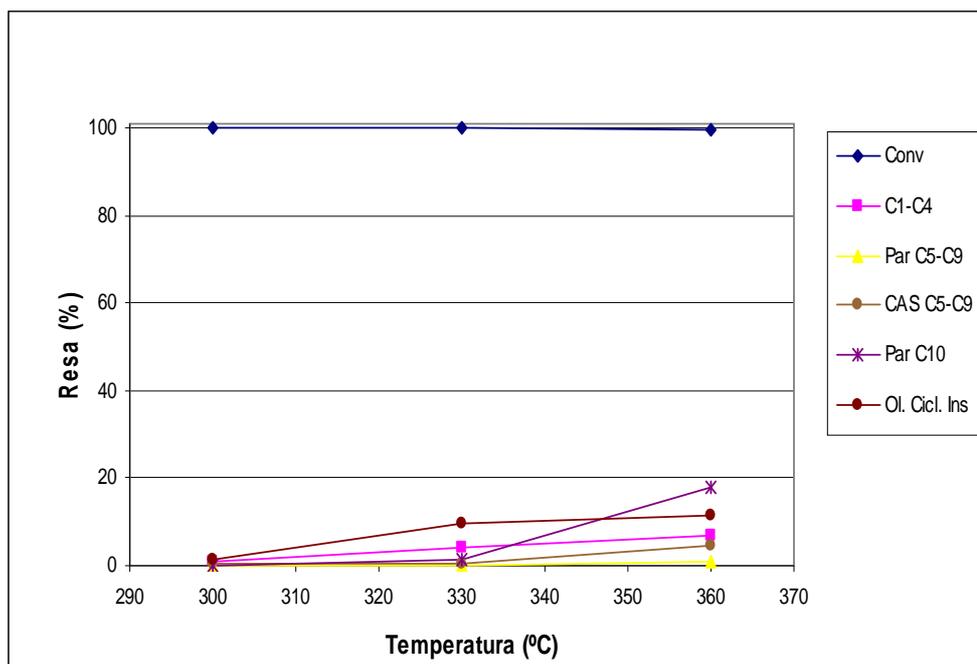


Fig. 56. Distribuzione dei prodotti di reazione in funzione della temperatura a 5,0 MPa per il catalizzatore contenente Ir (CAT2) [condizioni di reazione come in Tabella 11].

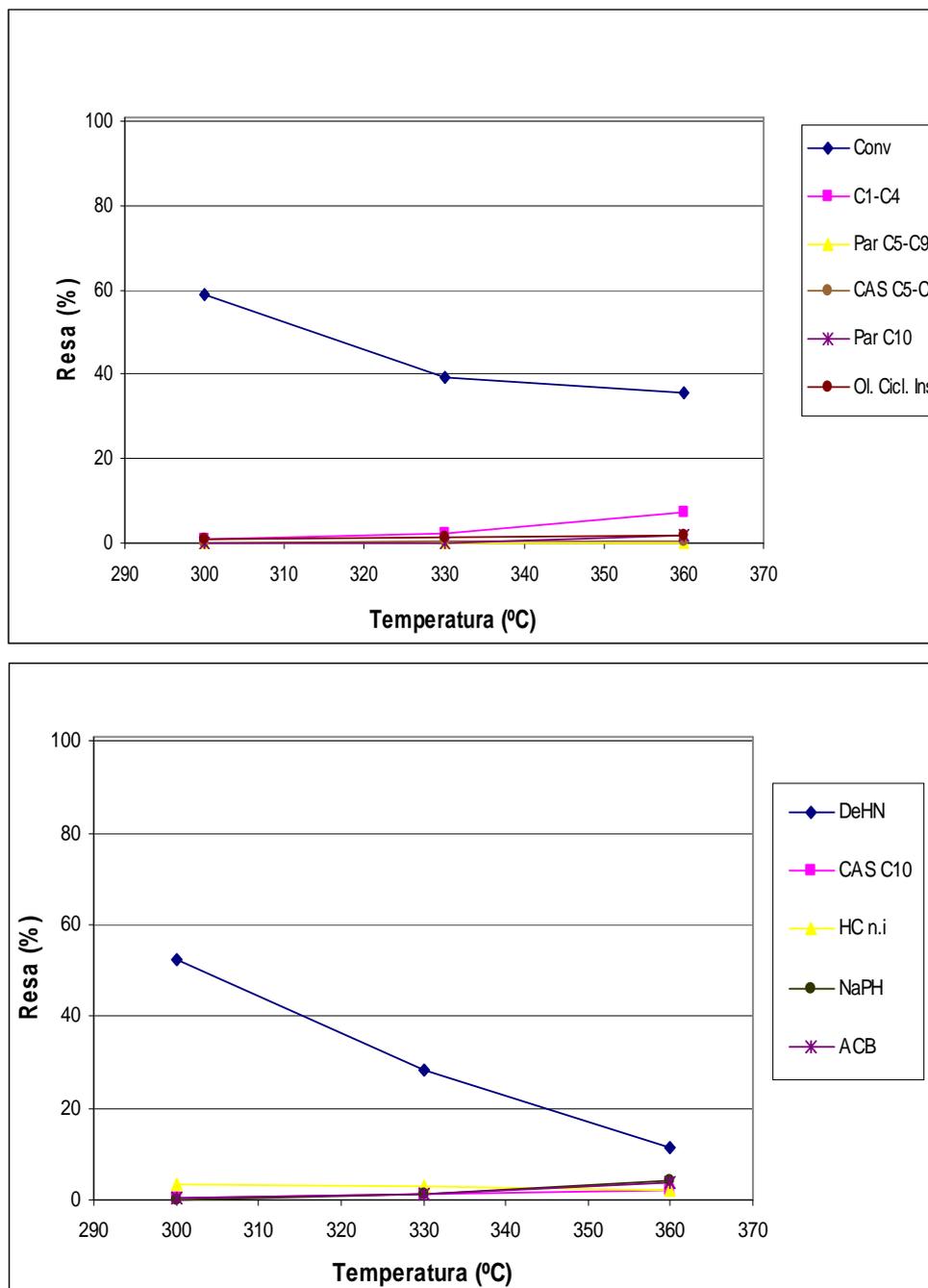


Fig. 57. Distribuzione dei prodotti di reazione in funzione della temperatura a 3,0 MPa per il catalizzatore contenente Ir (CAT2) [condizioni di reazione come in Tabella 11].

Ripetendo la prova iniziale dopo il ciclo catalitico (Fig. 58) si osserva un aumento dell'attività idrogenante (DeHN) a scapito di quella idrogenolitica (CAS C₁₀), della produzione di ACB e di quella dei prodotti di cracking. Diminuisce inoltre la produzione di paraffine a

lunga catena derivanti dall'apertura totale degli anelli (Paraffine C₁₀), in particolare del DeHN. CAT2 mostra inoltre una attività molto bassa nella reazione di deidrogenazione del THN a NaPH.

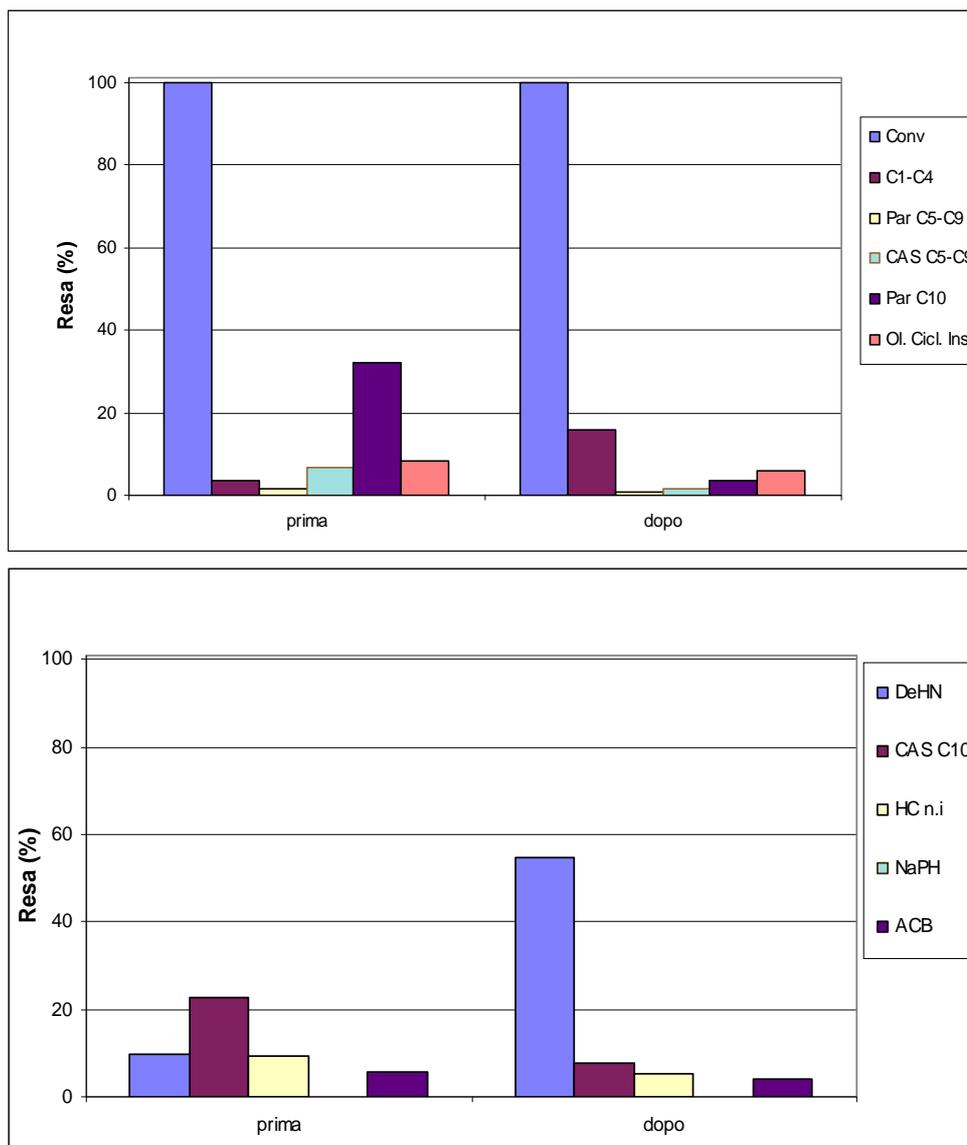


Fig. 58. Confronto delle attività catalitiche a 7,0 MPa e 360 °C per il catalizzatore contenente Ir (CAT2) prima e dopo il ciclo delle prove catalitiche [condizioni di reazione come in Tabella 11].

4.1.2.3. Attività del catalizzatore contenente Rh (CAT3)

L'attività nell'idrogenazione e idrogenolisi/ring-opening del THN in funzione della temperatura e della pressione per CAT3 è riportata nella

Tabella 12 e nelle figure 59-61. Il campione analizzato presenta un'elevata conversione solo a 5,0 e 7,0 MPa, mentre nelle prove a 3,0 MPa questa è inferiore al 35 %. Il cracking a prodotti leggeri C₁-C₄ diminuisce diminuendo la temperatura, anche se si osserva un'elevata produzione di prodotti leggeri nelle prove a 270 °C, indice di una parziale disattivazione dei centri idrogenanti. La produzione di DeHN aumenta diminuendo la temperatura in particolare nelle prove a 7,0 – 5,0 MPa il catalizzatore esibisce un'elevata capacità idrogenante. Nelle prove effettuate ad alta temperatura (360 – 330 °C) si osserva inoltre una discreta produzione di paraffine a lunga catena (paraffine C₁₀) e di cicloalcani sostituiti (CAS C₁₀) che sono invece assenti nella prova a 270 °C. Gli ACB sono presenti nella miscela dei prodotti in tutte le prove, tuttavia la loro quantità aumenta notevolmente diminuendo la temperatura, in particolare a 270 °C.

| Prova | T (°C) | Conv (%) | Cracking C1-C4 | Paraffine C5-C9 | CAS C5-C9 | DeHN trans+cis | Paraffine C10 | CAS C10 | NaPH | ACB |
|----------------|--------|----------|----------------|-----------------|-----------|----------------|---------------|---------|------|-----|
| 7.0 MPa | | | | | | | | | | |
| E66 | 360 | 100 | 1,7 | 0,2 | 2,2 | 43,0 | 11,0 | 16,9 | 0,0 | 3,3 |
| E67 | 330 | 100 | 2,1 | 0,0 | 0,2 | 75,6 | 1,2 | 4,5 | 0,0 | 2,0 |
| E68 | 300 | 100 | 0,7 | 0,0 | 0,1 | 90,3 | 0,5 | 1,3 | 0,1 | 1,0 |
| E77 | 270 | 99,8 | 0,3 | 0,0 | 0,0 | 95,7 | 0,0 | 0,2 | 0,0 | 0,7 |
| 5.0 MPa | | | | | | | | | | |
| E69 | 360 | 82,3 | 8,1 | 0,7 | 2,2 | 40,6 | 5,8 | 6,4 | 0,0 | 4,9 |
| E70 | 330 | 88,6 | 2,3 | 0,0 | 0,2 | 71,4 | 1,0 | 2,4 | 0,0 | 2,3 |
| E71 | 300 | 95,9 | 1,9 | 0,0 | 0,3 | 82,8 | 0,7 | 2,0 | 0,0 | 2,3 |
| E79 | 270 | 9,4 | 1,7 | 0,0 | 0,0 | 84,8 | 0,0 | 0,5 | 0,3 | 0,3 |
| 3.0 MPa | | | | | | | | | | |
| E73 | 360 | 35,5 | 3,2 | 0,0 | 0,6 | 6,5 | 13,3 | 2,2 | 3,7 | 2,6 |
| E74 | 330 | 33,9 | 2,6 | 0,2 | 0,1 | 22,9 | 0,1 | 0,5 | 2,4 | 1,0 |
| E75 | 300 | 38,7 | 1,0 | 0,0 | 0,0 | 33,1 | 0,2 | 0,3 | 0,6 | 0,4 |

Tabella 12. Attività catalitica del catalizzatore contenente Rh (CAT3) in funzione di T e P [$V_{\text{cat}} = 6,0 \text{ cm}^3$, $W_{\text{cat}} = 2,36 \text{ g}$, $\text{LHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{THN} = 10 \text{ mol/mol}$], [CAS = cicloalcani (ciclopentani e cicloesani) sostituiti; ACB = alchilbenzeni; DeHN = decaidronaftalene o decalina; NaPH = naftalene].

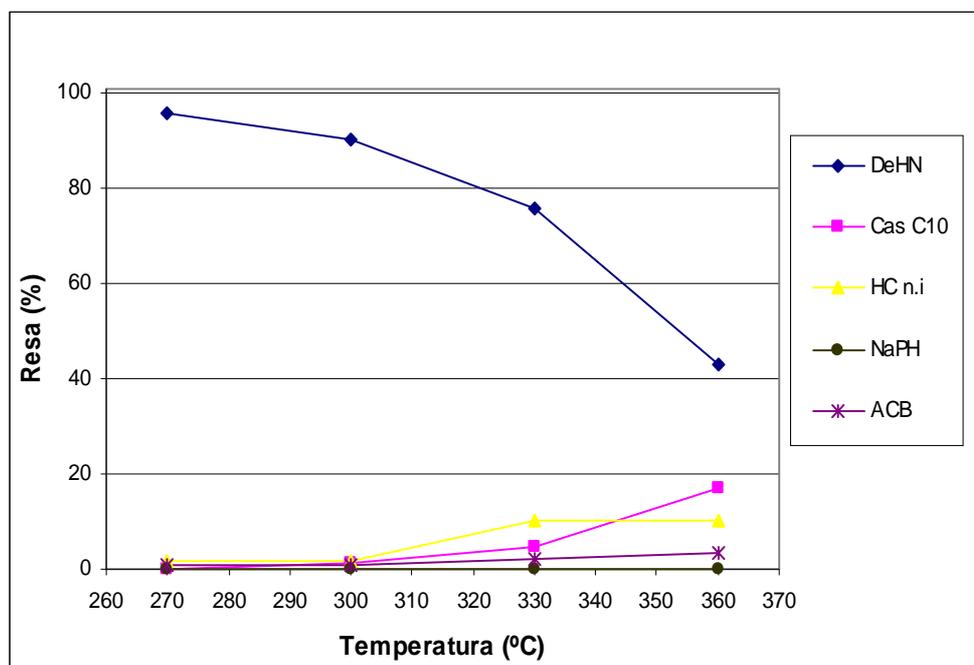
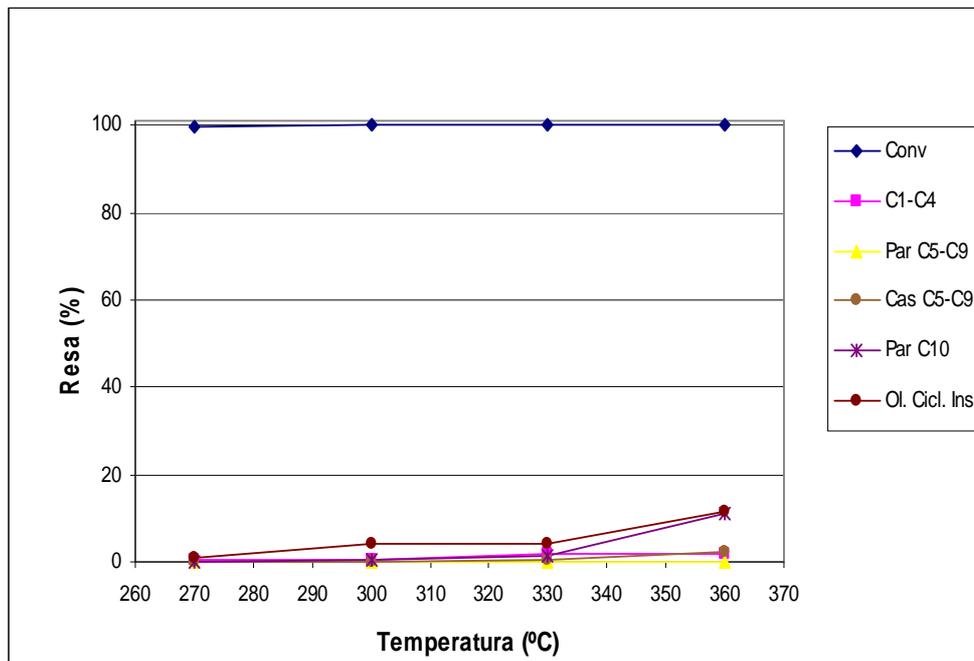


Fig. 59. Distribuzione dei prodotti di reazione in funzione della temperatura a 7,0 MPa per il catalizzatore contenente Rh (CAT3) [condizioni di reazione come in Tabella 12].

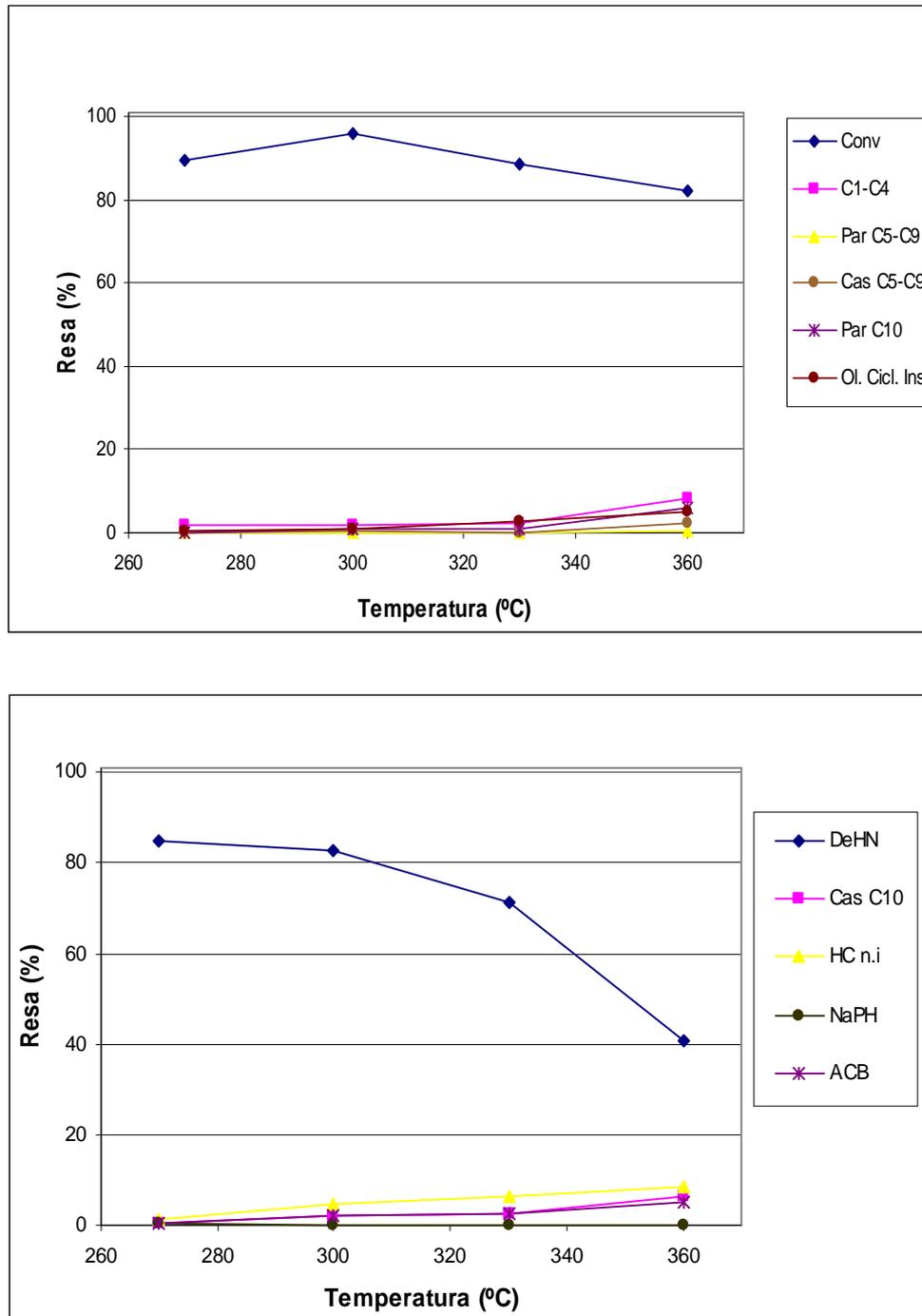


Fig. 60. Distribuzione dei prodotti di reazione in funzione della temperatura a 5,0 MPa per il catalizzatore contenente Rh (CAT3) [condizioni di reazione come in Tabella 12].

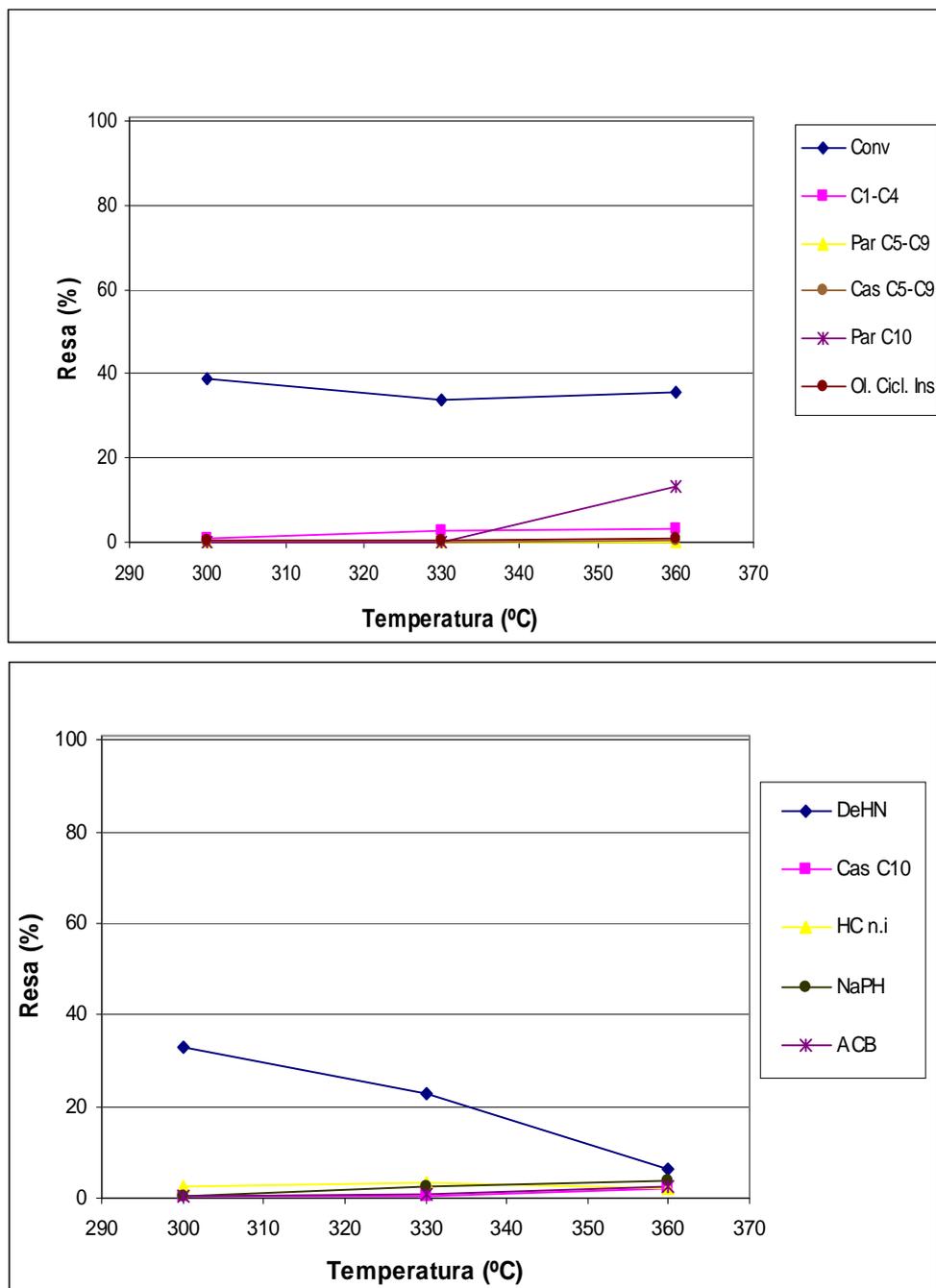


Fig. 61. Distribuzione dei prodotti di reazione in funzione della temperatura a 3,0 MPa per il catalizzatore contenente Rh (CAT3) [condizioni di reazione come in Tabella 12].

Ripetendo la prova iniziale dopo il ciclo catalitico (Fig. 62), il catalizzatore presenta ancora valori di conversione elevati con un aumento dell'attività di cracking (prodotti C_1 - C_4), di quella idrogenante

(DeHN) e della produzione di ACB. Diminuiscono invece le quantità di paraffine C₁₀ e di CAS. In entrambe le prove non si osserva produzione di naftalene. In conclusione, il catalizzatore contenente Rh presenta un'interessante e stabile attività nella reazione di idrogenolisi/ring-opening con formazione di elevate quantità di ACB.

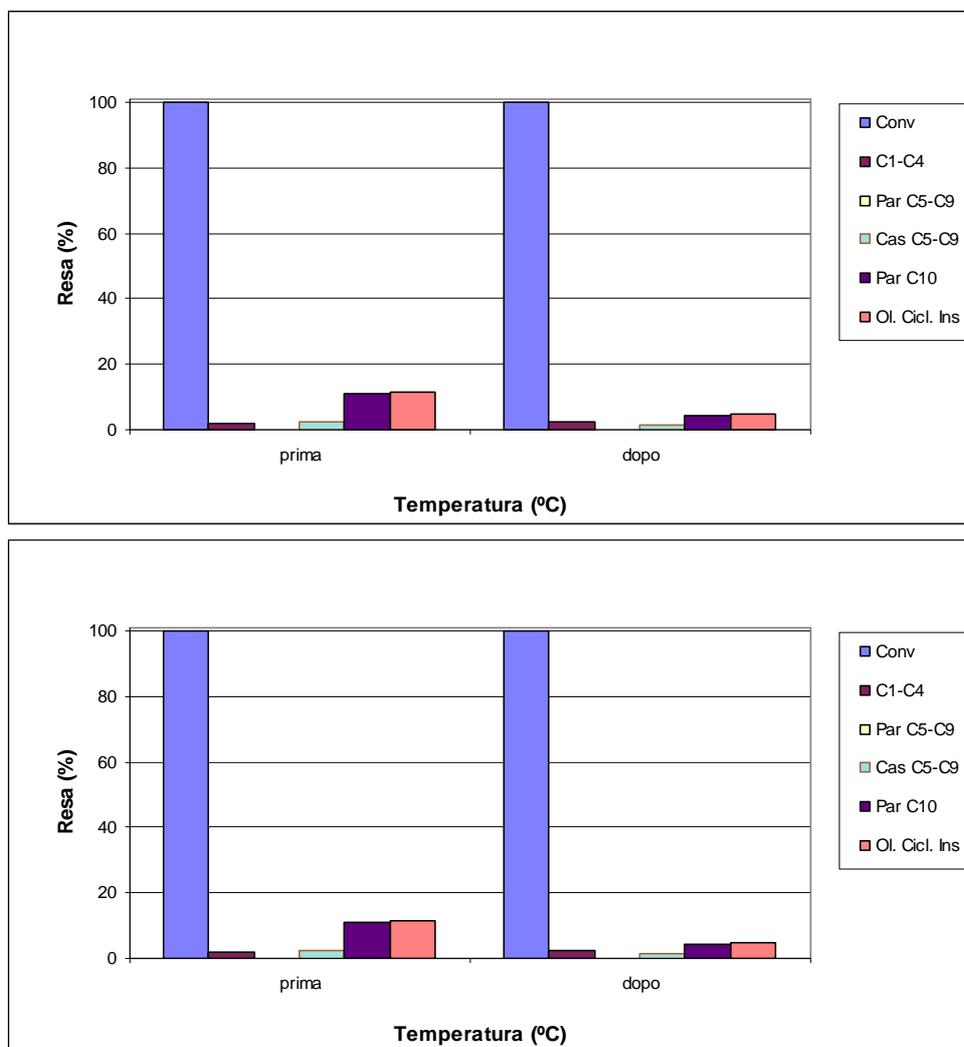


Fig. 62. Confronto delle attività catalitiche a 7,0 MPa e 360 °C per il catalizzatore contenente Rh (CAT3) prima e dopo il ciclo di prove catalitiche [condizioni di reazione come in Tabella 12].

4.1.2.4. Attività del catalizzatore contenente Re (CAT4)

L'attività nell'idrogenazione e idrogenolisi/ring-opening del THN alle varie temperature e pressioni per CAT4 è riportata nella Tabella 13 e

nelle figure 63 – 65. Il catalizzatore presenta una bassa attività a tutte le temperature investigate con valori di conversione inferiori al 25 % ca, in accordo con la modesta dispersione metallica osservata. I principali prodotti sono sempre il DeHN ed i prodotti di idrogenolisi/ring-opening (ACB).

Poichè per un problema tecnico nella maggioranza delle prove non è stato possibile effettuare l'analisi dei gas in uscita, si è ipotizzato per la prova E52 un comportamento analogo a quello nelle medesime condizioni del catalizzatore contenente Ru (CAT5) utilizzandone i dati relativi all'analisi dei gas. La Tabella 14 non mostra significative differenze di comportamento in funzione di questo parametro.

| Prova | T (°C) | Conv (%) | Cracking C1-C4 | Paraffine C5-C9 | CAS C5-C9 | DeHN trans+cis | Paraffine C10 | CAS C10 | NaPH | ACB |
|----------------|--------|----------|----------------|-----------------|-----------|----------------|---------------|---------|------|-----|
| 7.0 MPA | | | | | | | | | | |
| E52 | 360 | 50,7 | 0,0 | 0,0 | 0,3 | 30,0 | 0,2 | 2,5 | 0,3 | 2,9 |
| E51 | 330 | 21,4 | 4,2 | 0,4 | 0,3 | 4,9 | 0,0 | 1,1 | 0,1 | 7,9 |
| E56 | 300 | 15,4 | 0,1 | 0,3 | 0,0 | 12,4 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,2 |
| 5.0 MPA | | | | | | | | | | |
| E49 | 360 | 68,2 | 0,0 | 1,1 | 0,1 | 9,3 | 0,2 | 0,3 | 0,1 | 0,8 |
| E48 | 330 | 21,0 | 6,6 | 0,0 | 0,3 | 10,3 | 0,0 | 0,2 | 0,2 | 0,3 |
| E47 | 300 | 18,5 | 0,1 | 0,0 | 0,3 | 16,4 | 0,0 | 0,2 | 0,2 | 0,3 |
| 3.0 MPA | | | | | | | | | | |
| E53 | 360 | 13,0 | 0,0 | 1,5 | 0,2 | 7,9 | 0,0 | 0,2 | 0,3 | 0,4 |
| E50 | 330 | 6,0 | 0,2 | 0,6 | 0,0 | 3,8 | 0,0 | 0,1 | 0,1 | 0,3 |

Tabella 13. Attività catalitica del catalizzatore contenente Re (CAT4) in funzione di T e P [$V_{\text{cat}} = 6,0 \text{ cm}^3$, $W_{\text{cat}} = 2,36 \text{ g}$, $\text{LHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{THN} = 10 \text{ mol/mol}$], [CAS = cicloalcani (ciclopentani e cicloesani) sostituiti; ACB = alchilbenzeni; DeHN = decaidronaftalene o decalina; NaPH = naftalene].

| Prova | T (°C) | Conv (%) | Cracking C1-C4 | Paraffine C5-C9 | CAS C5-C9 | DeHN trans+cis | Paraffine C10 | CAS C10 | NaPH | ACB |
|-------|--------|----------|----------------|-----------------|-----------|----------------|---------------|---------|------|-----|
| E52♣ | 360 | 50,7 | 0,0 | 0,0 | 0,3 | 30,0 | 0,2 | 2,5 | 0,3 | 2,9 |
| E52♦ | 360 | 51,7 | 2,1 | 0,0 | 0,3 | 29,4 | 0,2 | 2,5 | 0,3 | 2,9 |

Tabella 14. Attività catalitica per il catalizzatore contenente Re (CAT4) con (♣) e senza (♦) analisi dei gas [CAS = cicloalcani (ciclopentani e cicloesani) sostituiti; ACB = alchilbenzeni; DeHN = decaidronaftalene o decalina; NaPH = naftalene; condizioni di reazione come in Tabella 13].

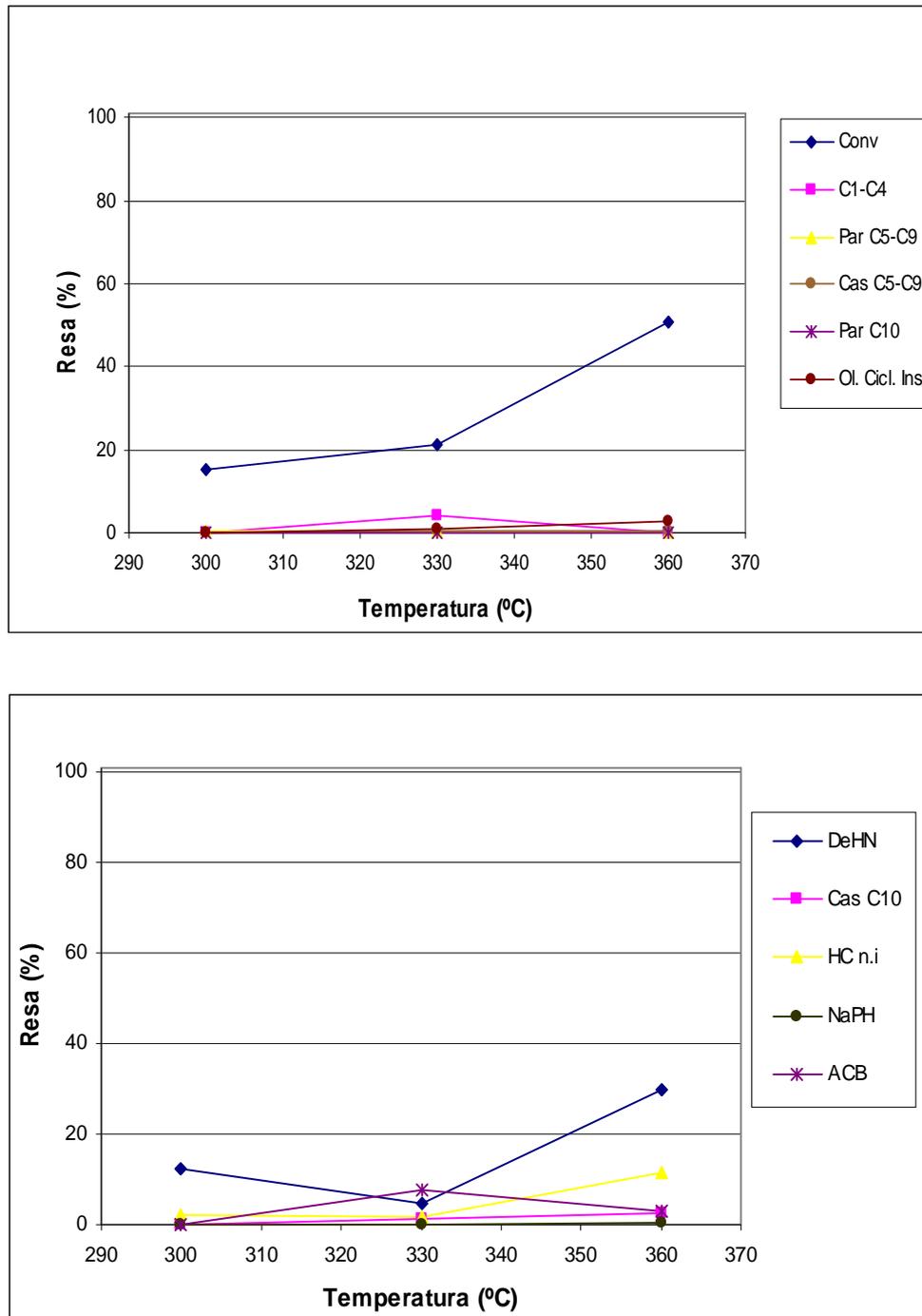


Fig. 63. Distribuzione dei prodotti di reazione in funzione della temperatura a 7,0 MPa per il catalizzatore contenente Re (CAT4) [condizioni di reazione come in Tabella 13].

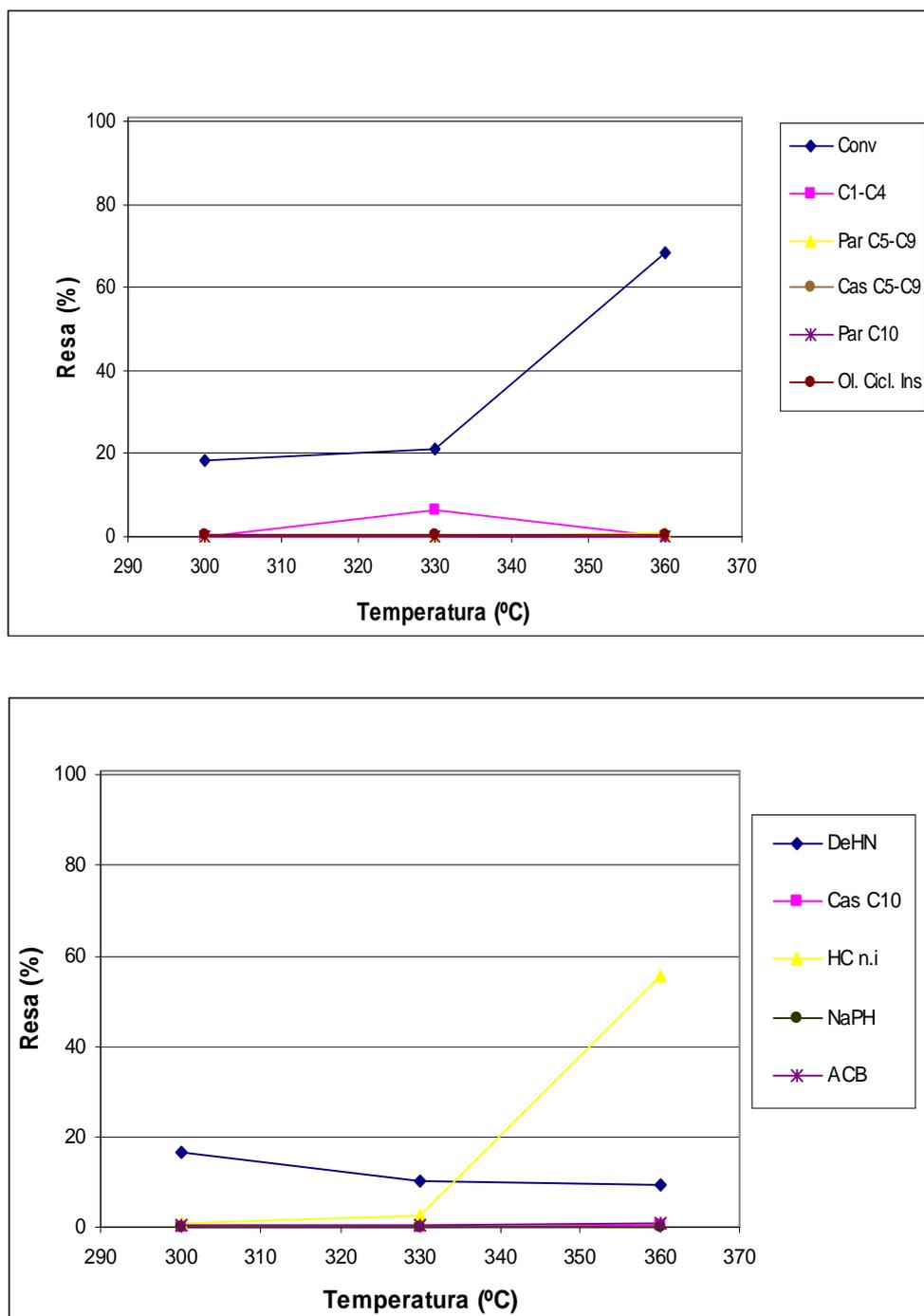


Fig. 64. Distribuzione dei prodotti di reazione in funzione della temperatura a 5,0 MPa per il catalizzatore contenente Re (CAT4) [condizioni di reazione come in Tabella 13].

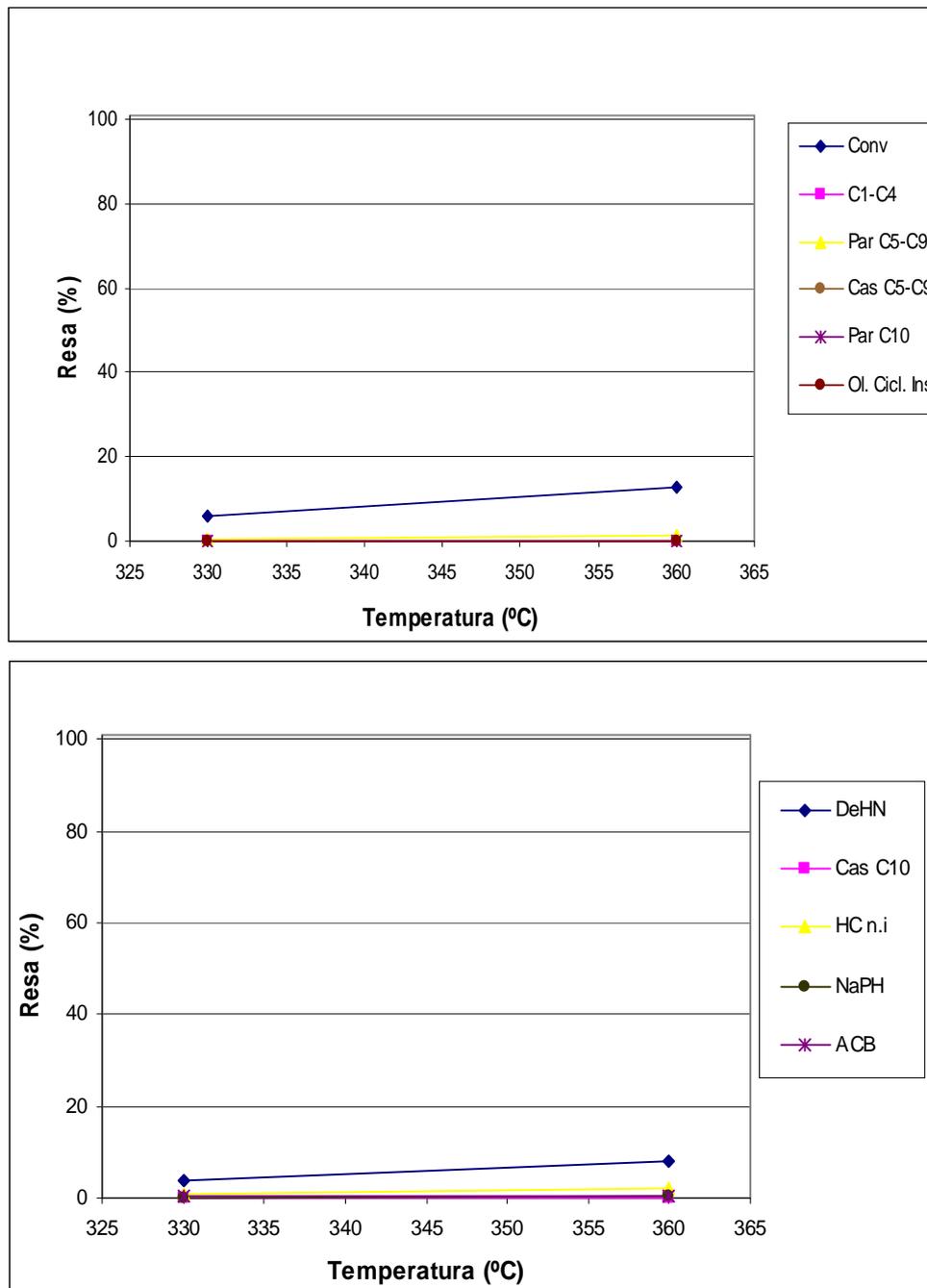


Fig. 65. Distribuzione dei prodotti di reazione in funzione della temperatura a 3,0 MPa per il catalizzatore contenente Re (CAT4) [condizioni di reazione come in Tabella 13].

4.1.2.5. Attività del catalizzatore contenente Ru (CAT5)

L'attività nell'idrogenazione della tetralina (THN) a differenti temperature e pressioni per il campione CAT5 è riportata nella Tabella

17 e, rispettivamente, nelle Figure 66-68. Si noti come anche questo campione presenti modesta attività, non superando mai la conversione il 55 %. All'aumentare della temperatura e della pressione si osserva un aumento della conversione, maggiori attività di cracking (C₁-C₄) ed idrogenazione [decalina ed idrocarburi saturi ciclici C₅-C₉], mentre diminuisce la resa in naftalene. I prodotti di idrogenolisi/ring-opening (alchilbenzeni o ACB) raggiungono il massimo a 360 °C sia a 7,0 MPa che 5,0 MPa. Tuttavia a questa temperatura vi è anche una maggior produzione di prodotti derivanti DeHN, per parziale o completa apertura degli anelli (CAS C₁₀ e Paraffine C₁₀).

| Prova | T (°C) | conv (%) | Cracking C1-C4 | Paraffine C5-C9 | CAS C5-C9 | DeHN trans+cis | Paraffine C10 | CAS C10 | NaPH | ACB |
|----------------|--------|----------|----------------|-----------------|-----------|----------------|---------------|---------|------|------|
| 7.0 MPA | | | | | | | | | | |
| E57 | 360 | 53,9 | 4,6 | 0,3 | 3,2 | 12,5 | 6,4 | 4,6 | 0,9 | 9,3 |
| E58 | 330 | 29,7 | 6,2 | 0,0 | 0,9 | 13,8 | 1,1 | 1,3 | 0,3 | 1,5 |
| E59 | 300 | 33,2 | 5,1 | 0,0 | 0,3 | 21,4 | 0,1 | 0,9 | 0,1 | 1,7 |
| 5.0 MPA | | | | | | | | | | |
| E60 | 360 | 53,9 | 2,9 | 0,3 | 1,5 | 9,3 | 4,4 | 2,5 | 10,0 | 13,7 |
| E61 | 330 | 11,5 | 4,1 | 0,0 | 0,2 | 3,5 | 0,0 | 0,4 | 0,7 | 1,0 |
| E62 | 300 | 47,4 | 4,2 | 0,0 | 0,5 | 26,4 | 0,6 | 1,3 | 0,9 | 2,0 |
| 3.0 MPA | | | | | | | | | | |
| E63 | 360 | 40,6 | 4,1 | 0,0 | 0,3 | 2,3 | 1,2 | 0,5 | 21,6 | 7,2 |
| E64 | 330 | 9,7 | 3,2 | 0,0 | 0,1 | 1,3 | 0,2 | 0,2 | 3,2 | 0,8 |
| E65 | 300 | 12,9 | 2,2 | 0,0 | 0,1 | 2,0 | 0,0 | 0,2 | 2,2 | 4,2 |

Tabella 15. Attività catalitica per il catalizzatore contenente Ru (CAT5) in funzione della P e T [$V_{\text{cat}} = 6,0 \text{ cm}^3$, $W_{\text{cat}} = 2,36 \text{ g}$, $\text{LHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{THN} = 10 \text{ mol/mol}$], [CAS = cicloalcani (ciclopentani e cicloesani) sostituiti; ACB = alchilbenzeni; DeHN = decaidronaftalene o decalina; NaPH = naftalene].

L'anomala, ma ripetuta flessione a 330 °C, può essere attribuita ad una non ottimale stabilizzazione del campione o ad una variazione del meccanismo di reazione. Per escludere che questa discontinuità fosse dovuta ad un errore analitico, è stata ripetuta la prova E61 ottenendo valori con differenze inferiori all'8% (Tab. 18).

| Prova | T (°C) | Conv (%) | Cracking C ₁ -C ₄ | Paraffine C ₅ -C ₉ | CAS C ₅ -C ₉ | DeHN trans+cis | Paraffine C ₁₀ | CAS C ₁₀ | NAPH | ACB |
|--------|--------|----------|---|--|------------------------------------|----------------|---------------------------|---------------------|------|-----|
| E61 | 330 | 11,5 | 4,1 | 0,0 | 0,2 | 3,5 | 0,0 | 0,4 | 0,7 | 1,0 |
| E61bis | 330 | 11,7 | 4,3 | 0,1 | 0,2 | 1,4 | 0,0 | 0,3 | 0,7 | 3,1 |

Tabella 16. Confronto delle attività catalitiche per il catalizzatore contenente Ru (CAT5) per le prove E61 ed E61bis [CAS = cicloalcani (ciclopentani e cicloesani) sostituiti; ACB = alchilbenzeni; DeHN = decaidronaftalene o decalina; NaPH = naftalene; condizioni di reazione come riportate in Tabella 15].

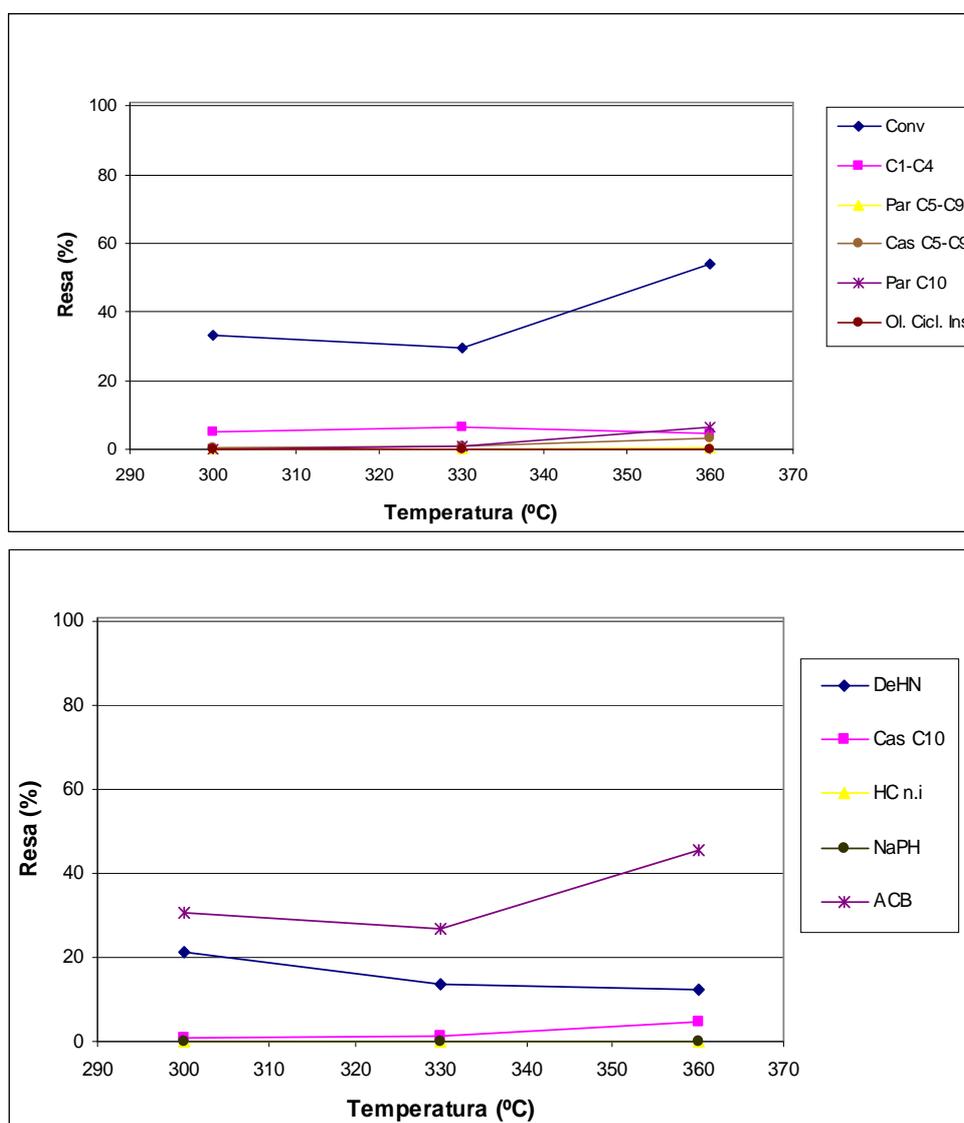


Fig. 66. Distribuzione dei prodotti di reazione in funzione della temperatura a 7,0 MPa per per il catalizzatore contenente Ru (CAT5) [condizioni di reazione come riportate in Tabella 15].

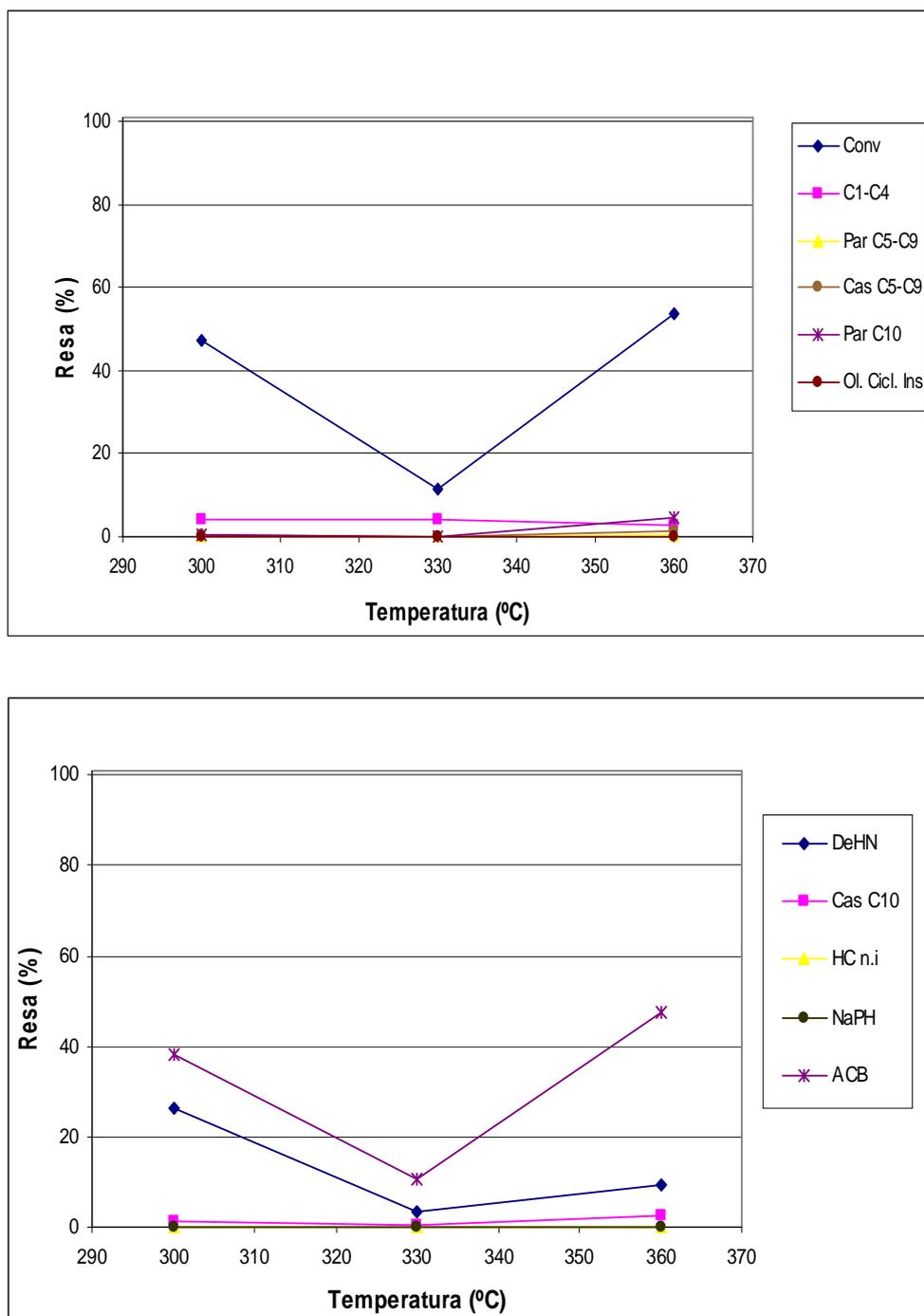


Fig. 67. Distribuzione dei prodotti di reazione in funzione della temperatura a 5,0 MPa per il catalizzatore contenente Ru (CAT5) [condizioni di reazione come riportate in Tabella 15].

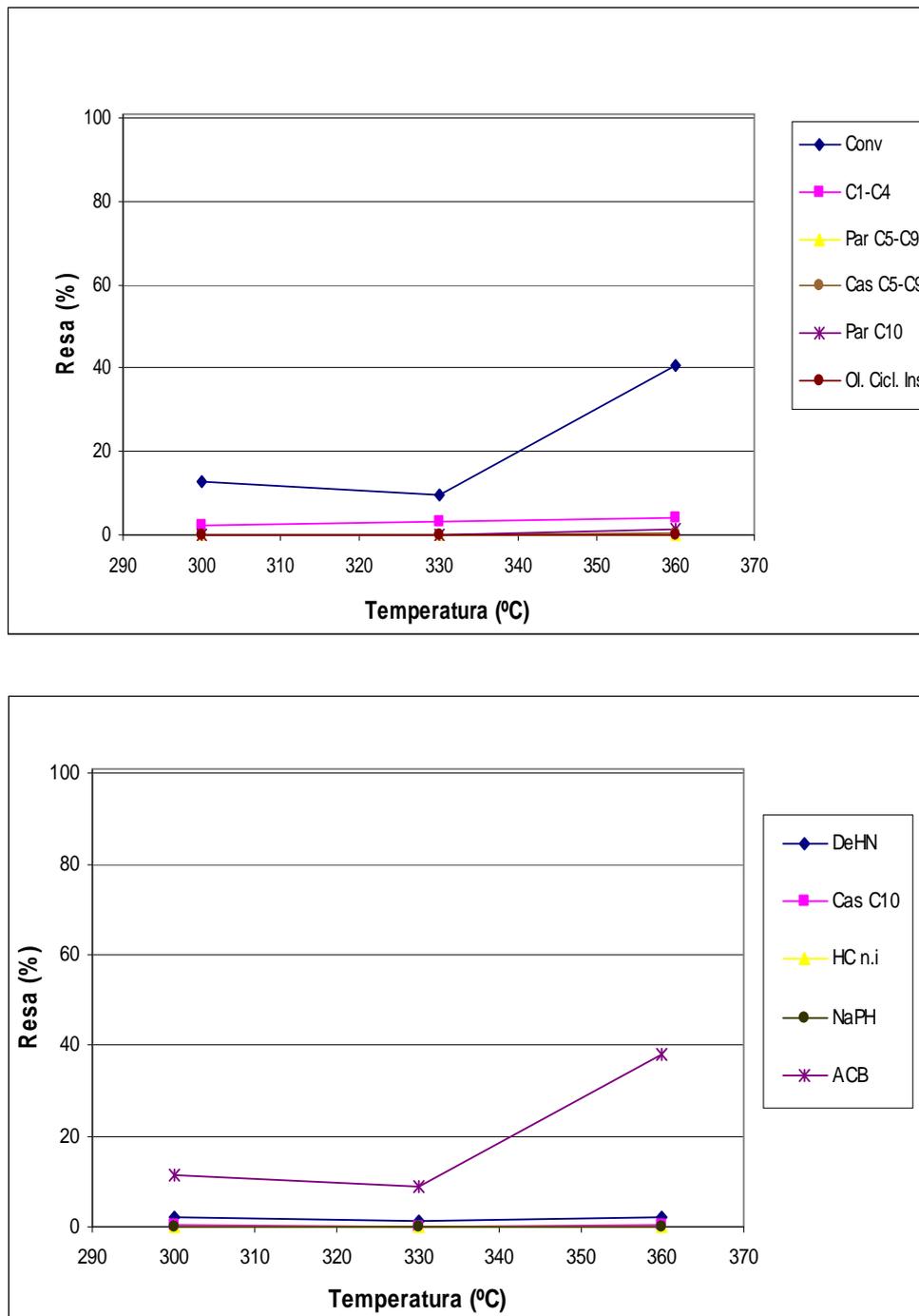


Fig. 68. Distribuzione dei prodotti di reazione in funzione della temperatura a 3,0 MPa per il catalizzatore contenente Ru (CAT5) [condizioni di reazione come riportate in Tabella 15].

4.1.3 Confronto fra le attività dei catalizzatori monometallici

Dal confronto delle attività dei catalizzatori studiati nelle differenti condizioni si è osservata principalmente la modesta attività dei catalizzatori a base di Ru e Re. Quest'ultimo dato, nettamente in contrasto con la nota attività d'idrogenolisi/ring-opening del Re, potrebbe essere attribuito ad una preparazione non ottimale che ha portato alla dispersione praticamente nulla del metallo.

I catalizzatori a base di Pt (CAT1), Ir (CAT2) e Rh (CAT3) presentano una elevata attività in tutte le condizioni con formazione prevalente di declina. Il Rh (CAT3) presenta un'attività inferiore con conversione non completa già a 5,0 MPa. Questo catalizzatore, tuttavia, presenta interessanti valori di resa in alchilbenzeni operando a 300 °C sia a 7,0 MPa che a 5,0 MPa. Il catalizzatore a base di Ir (CAT2) presenta le migliori rese in alchilbenzeni a pressioni d' $H_2 \leq 5,0$ MPa. In particolare, operando a 3,0 MPa e 300 °C si osserva la formazione di quantità di alchilbenzeni superiori a quelle degli altri prodotti più idrogenati, seppure con solo una conversione parziale della tetralina. Infine, il catalizzatore a base di Pt (CAT1), pur risultando il sistema più reattivo, non è di particolare interesse formando prevalentemente decalina, cioè il prodotto meno pregiato dal punto di vista del CN.

4.2. CATALIZZATORI BIMETALLICI

4.2.1 Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori bimetallici su Si/Al mesoporosa

I risultati della caratterizzazione chimico-fisica condotta sui catalizzatori bimetallici a base di Ir supportati su MSA sono riassunti in Tabella 17, dov'è riportato anche il peso ed il volume di campione utilizzato nelle prove catalitiche (il volume era sempre di 6 cm³). Con l'eccezione di CAT6 (quantità doppia di Ir), tutti i catalizzatori contenevano l'1% p/p di Ir, mentre la quantità del secondo metallo era dello 0,5 % p/p.

| Campione | | Area superficiale (m ² /g) | Volume dei pori (cm ³ /g) | Dispersione del metallo (%) | Dimensione particelle metalliche (nm) | Area del metallo (m ² /g metallo) | Peso catalizzatore (g/6 cm ³) |
|------------------|--------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|--|---|
| CAT6 Ir(x2) | <i>prima</i> | 389 | 0,687 | 61% | 1,8 | 134,7 | 2,32 |
| | <i>dopo</i> | 308 | 0,673 | | | | |
| CAT7 (Ir\Pt) | <i>prima</i> | 291 | 0,734 | 51% | 1,2 | 124,4 | 2,32 |
| | <i>dopo</i> | 269 | 0,666 | | | | |
| CAT8 (Ir\Pd) | <i>prima</i> | 343 | 0,697 | 72% | 1,0 | 356,4 | 2,43 |
| | <i>dopo</i> | 244 | 0,632 | | | | |
| CAT9 (Ir\Co) | <i>prima</i> | 348 | 0,757 | 31% | 3,6 | 119,2 | 2,24 |
| | <i>dopo</i> | 328 | 0,689 | | | | |
| CAT10 (Ir\Rh) | <i>prima</i> | 380 | 0,752 | 50% | 2,2 | 153,4 | 2,26 |
| | <i>dopo</i> | 326 | 0,680 | | | | |

Tabella 19. Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori bimetallici.

Per tutti i campioni, dopo la reazione si osserva in una diminuzione dell'area superficiale (5 – 30% circa) attribuibile alla deposizione di prodotti policondensati sulla superficie, considerando che i risultati dell'analisi XRD (riportati di seguito) che escludono significativi fenomeni di sinterizzazione. I valori di dispersione metallica sono buoni (> 45%), ad eccezione di CAT9 (Ir/Co) che presenta una dispersione inferiore, legata probabilmente ad una non ottimale preparazione del catalizzatore per incipient wetness impregnation.

L'analisi porosimetrica mediante adsorbimento di N₂ evidenzia per tutti i catalizzatori una distribuzione bimodale della porosità, di tipo mesoporosa (20-500 Å), tipica del supporto utilizzato (Fig. 69). In particolare la spalla a 70 Å può essere attribuita dell'allumina utilizzata come legante, mentre il primo picco a circa 38 Å è caratteristica della MSA utilizzata come supporto. Le dimensioni dei pori del supporto sono tali da consentire al THN (Fig. 70) di interagire con il metallo presente all'interno dei pori, escludendo così fenomeni di shape-selectivity. Dopo reazione, i campioni non mostrano variazioni significative della distribuzione dei pori, evidenziando l'ottima resistenza meccanica del supporto e confermando l'assenza di fenomeni di shape-selectivity durante le prove catalitiche. Viceversa il volume totale dei pori (Tabella 17) mostra una diminuzione media del 10 % dopo reazione, in accordo

con l'andamento dell'area superficiale, confermando la deposizione di prodotti policondensati.

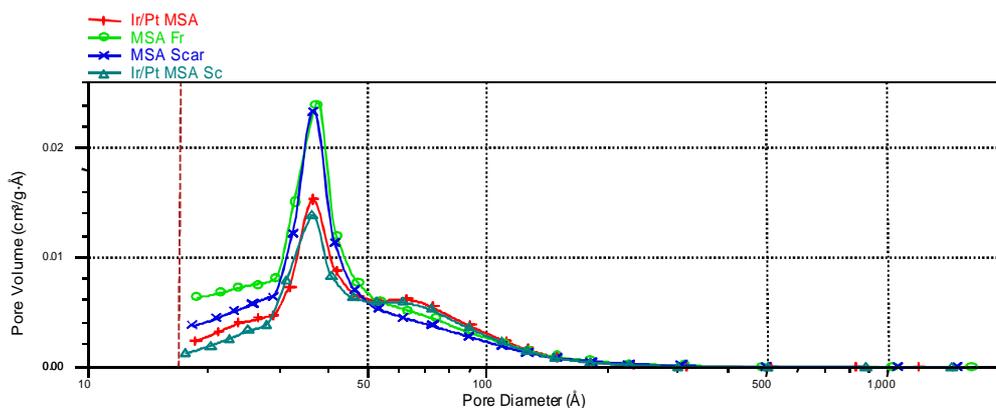


Fig. 69. Distribuzione differenziale della porosità nel campione CAT7 (Ir/Pt).

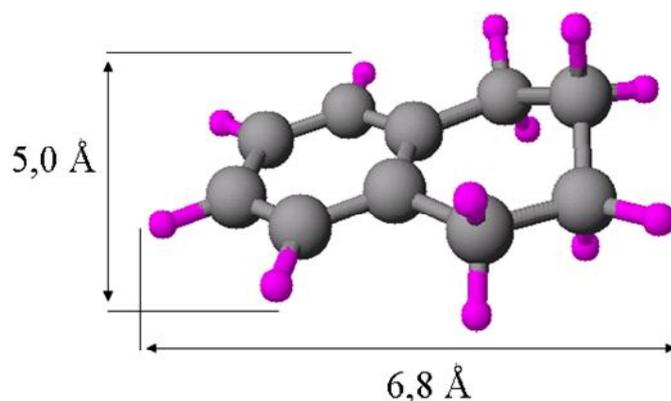


Fig. 70. Rappresentazione grafica e dimensioni del THN [176].

Gli spettri XRD di CAT7 (Ir/Pt) evidenziano come il campione prima delle prove catalitiche presenti unicamente i riflessi del supporto, mentre dopo le prove si notano anche i riflessi del Pt metallico, nonostante il suo modesto quantitativo, oltre ad un incremento della cristallinità del supporto (Fig. 71). Gli spettri XRD dei restanti campioni mostrano sia prima che dopo le prove catalitiche solo i riflessi del supporto, con anche in questi casi una maggiore cristallinità di quest'ultimo al termine del ciclo catalitico. È interessante osservare come anche lo spettro XRD di CAT6 (quantità doppia di Ir) non presenti alcun riflesso dell'Ir, evidenziando un'ottima dispersione del metallo, indipendentemente dal quantitativo presente (Fig. 72).

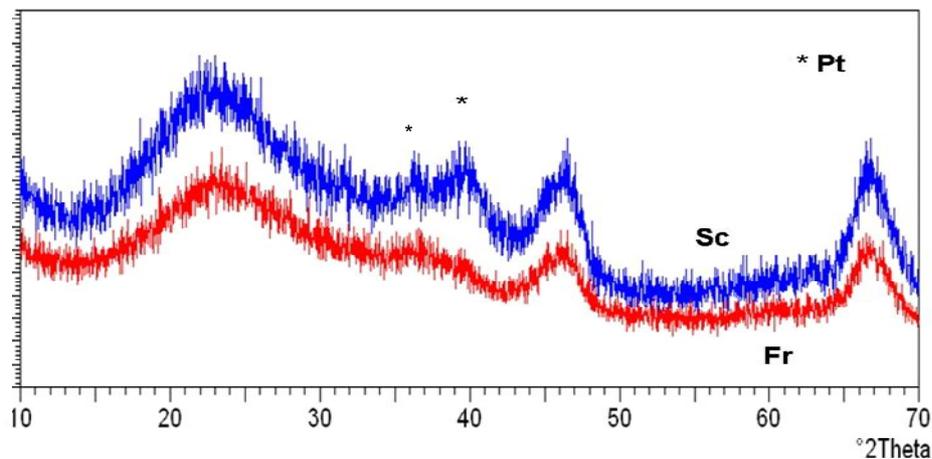


Fig. 71. Spettri XRD del campione CAT7 prima (FR) e dopo reazione (SC).

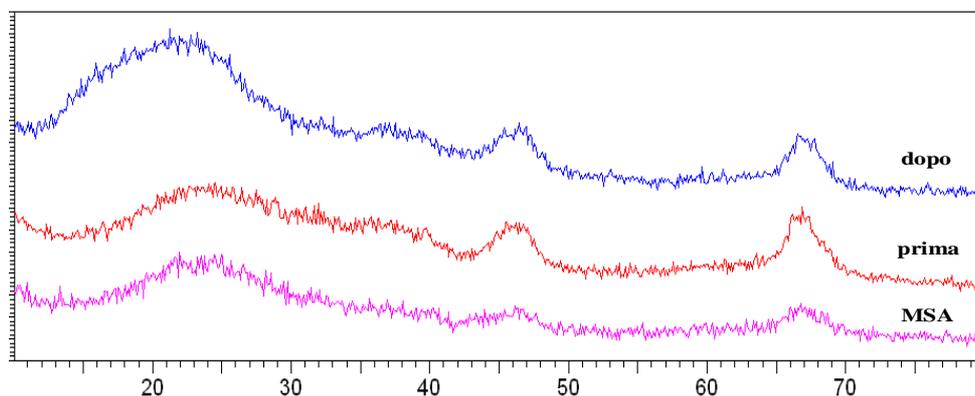


Fig. 72. Diffratogramma RX del supporto MSA e CAT10 (Ir/Rh) prima e dopo le prove catalitiche; per confronto viene riportato anche lo spettro XRD del supporto.

L'analisi TPR dei campioni a base di Ir prima delle prove catalitiche evidenzia la presenza di due picchi indipendentemente dal contenuto di Ir (Fig. 73): il primo a circa 200 °C attribuibile alla reazione dell'idrogeno con l'ossigeno legato alla superficie del supporto, mentre il secondo a 400°C è attribuibile alla riduzione dell' Ir_2O_3 [177].

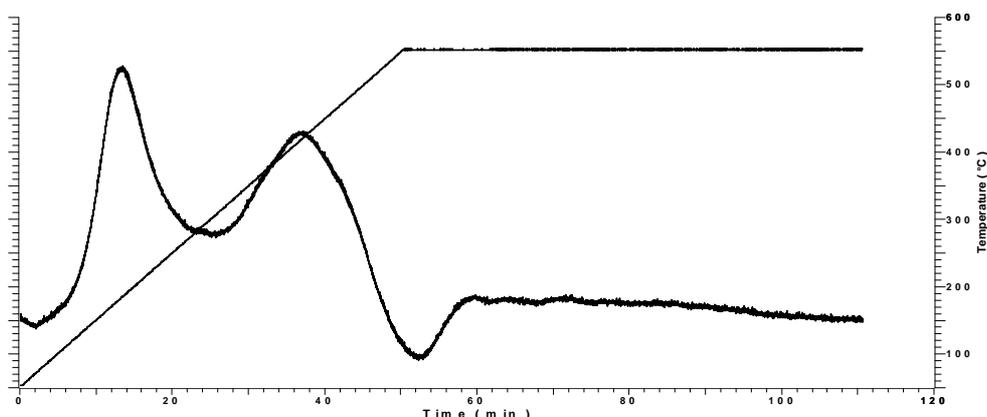


Fig. 73. Riduzione in programmata di temperatura di CAT6 (Ir x 2) prima della reazione.

L'aggiunta di un secondo metallo, determina l'allargamento del picco a più elevata temperatura nel caso dei campioni contenenti Co e Pd. In particolare, nel caso del CAT9 (Ir/Co) (Fig. 74) il secondo picco, attribuibile alla somma dei contributi dovuti alla riduzione degli ossidi di Ir e di Co, evidenzia una tendenza alla riduzione a temperature più elevate tipica della reazione $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}$ [178]. Questo spostamento della temperatura di riduzione potrebbe anche essere legato all'incremento delle dimensioni delle particelle (Tabella 17) con conseguenti limitazioni diffusionali [179], incremento però non evidenziato dall'analisi XRD.

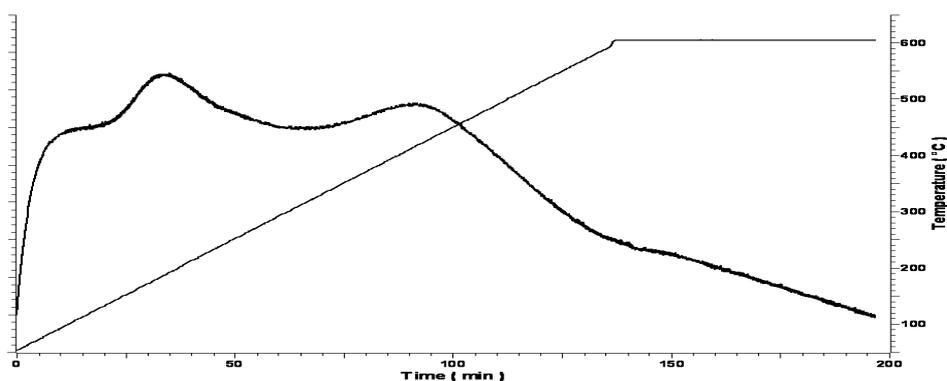


Fig. 74. Riduzione in programmata di temperatura di CAT9 (Ir/Co) prima della reazione.

Al contrario, aggiungendo Pt (CAT7) (Fig. 75) o Rh (CAT10) (Fig. 76), si osserva lo shift del secondo picco a temperature inferiori (300°C) con una riduzione continua fino alla temperatura osservata nel caso del solo Ir. Si può ipotizzare nel caso di CAT7 la presenza di una lega bimetallica Ir/Pt,

con una temperatura di riduzione inferiore rispetto all'Ir monometallico, separata da cluster di Ir [180]. Nel caso di CAT10 il secondo picco inizia in corrispondenza della riduzione delle specie Rh_2O_3 e termina dopo la riduzione dei cluster di Ir [181].

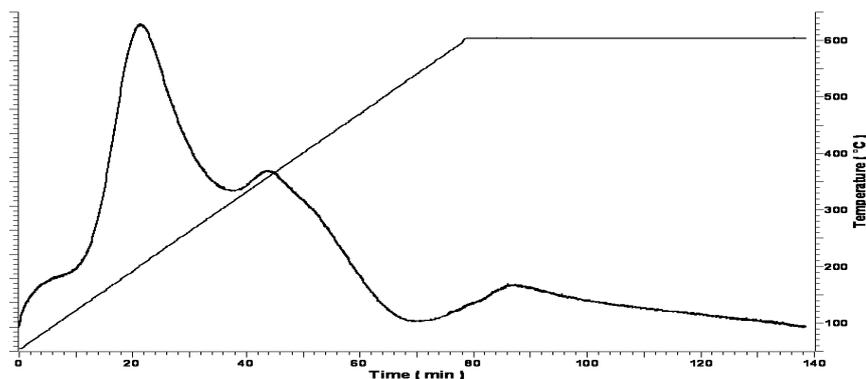


Fig. 75. Riduzione in programmata di temperatura per CAT7 (Ir/Pt) prima della reazione.

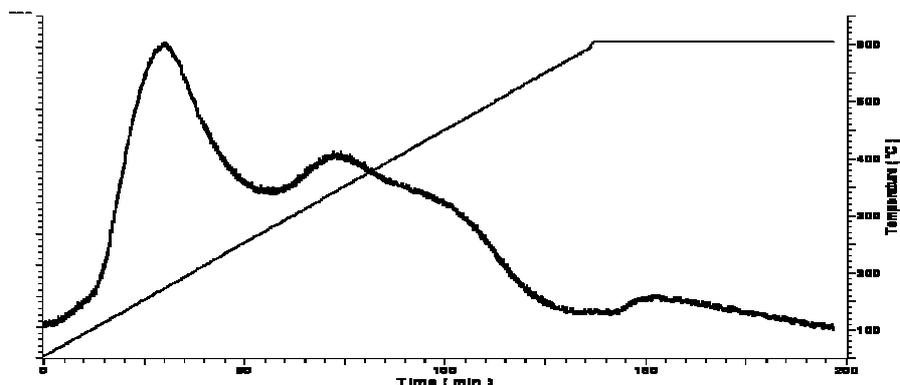


Fig. 76. Riduzione in programmata di temperatura per CAT10 (Ir/Rh) prima della reazione.

4.2.2. Studio dell'attività catalitica

Lo studio svolto in precedenza sui sistemi monometallici aveva permesso di identificare l'Ir ed il Rh come i metalli più interessanti per la produzione di ACB. Tuttavia, nell'ottica di una futura applicazione industriale e, considerando quindi anche il costo del catalizzatore, si è focalizzata l'attenzione sull'Ir, meno costoso del Rh. Per evidenziare un'eventuale correlazione tra quantitativo di Ir presente e resa in ACB, si è studiata dapprima l'effetto di un quantitativo doppio di Ir (CAT6).

4.2.2.1. Attività del campione CAT6 (Ir x 2)

L'attività del catalizzatore con contenuto doppio di Ir (CAT6) nell'idrogenazione della THN in funzione della temperatura e della pressione è riportata in Tabella 18 e nelle figure 77 – 79.

| Prova | T (°C) | Conv (%) | Idroc. C1-C4 | Paraffine C5-C9 | CAS C5-C9 | DeHN trans+cis | Paraffine C10 | CAS C10 | NaPH | ACB |
|----------------|--------|----------|--------------|-----------------|-----------|----------------|---------------|---------|------|------|
| <i>7.0 MPa</i> | | | | | | | | | | |
| E119 | 360 | 100 | 62,0 | 6,8 | 4,5 | 1,6 | 19,0 | 3,2 | 0,0 | 1,6 |
| E120 | 330 | 100 | 2,0 | 3,6 | 8,0 | 6,9 | 41,1 | 21,3 | 0,0 | 8,0 |
| E121 | 300 | 100 | 10,4 | 0,4 | 1,3 | 54,8 | 8,8 | 6,6 | 0,0 | 12,4 |
| <i>5.0 MPa</i> | | | | | | | | | | |
| E123 | 360 | 100 | 59,6 | 2,5 | 3,0 | 8,8 | 8,5 | 8,1 | 0,0 | 4,3 |
| E124 | 330 | 100 | 8,2 | 0,3 | 1,5 | 55,9 | 3,4 | 8,0 | 0,1 | 14,1 |
| E125 | 300 | 100 | 1,7 | 0,0 | 0,1 | 68,6 | 0,1 | 1,9 | 0,0 | 24,7 |
| <i>3.0 MPa</i> | | | | | | | | | | |
| E126 | 360 | 62,5 | 30,2 | 0,5 | 1,2 | 11,3 | 2,3 | 2,2 | 3,8 | 6,7 |
| E127 | 330 | 57,1 | 8,0 | 0,1 | 0,2 | 26,7 | 0,6 | 1,4 | 1,5 | 15,9 |
| E128 | 300 | 84,2 | 2,0 | 0,0 | 0,1 | 39,0 | 0,0 | 0,7 | 0,3 | 39,5 |

Tabella 18. Attività catalitica per il catalizzatore CAT6 in funzione della P e T [$V_{\text{cat}} = 6,0 \text{ cm}^3$, $W_{\text{cat}} = 2,36 \text{ g}$, $\text{LHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{THN} = 10 \text{ mol/mol}$], [Idroc. C1-C4 = idrocarburi derivanti dal cracking; Par = paraffine; Ol. Cicl. in. = olefine cicliche insature; CAS = cicloalcani (ciclopentani e cicloesani) sostituiti; ACB = alchilbenzeni; DeHN = decaidronaftalene o decalina; NaPH = naftalene].

Anche CAT6 presenta conversione completa solo ad alta pressione (7,0 e 5,0 MPa), mentre a 3,0 MPa l'attività aumenta al diminuire della temperatura, raggiungendo un valore più elevato (84 %) rispetto a CAT1. Le reazioni di cracking con formazione di idrocarburi C₁-C₄ diminuiscono sia al diminuire della pressione che della temperatura, mentre la produzione di DeHN (completa idrogenazione) aumenta notevolmente diminuendo la temperatura, in particolare nelle prove a 5,0 MPa. Nella prova a 330 °C e 7,0 MPa si osserva una discreta produzione di CAS C₁₀ e Paraffine C₁₀, che scompare nella prova a bassa temperatura e pressione (300 °C e 3,0 MPa). Gli ACB sono sempre presenti nella miscela dei prodotti e la loro quantità aumenta notevolmente al diminuire della temperatura, con un valore di resa particolarmente interessante a 300 °C e 3,0 MPa. Infine, il catalizzatore

presenta una modesta attività deidrogenante della THN a NaPH, che si ottiene in quantità significativa solo a 3,0 MPa e 360°C.

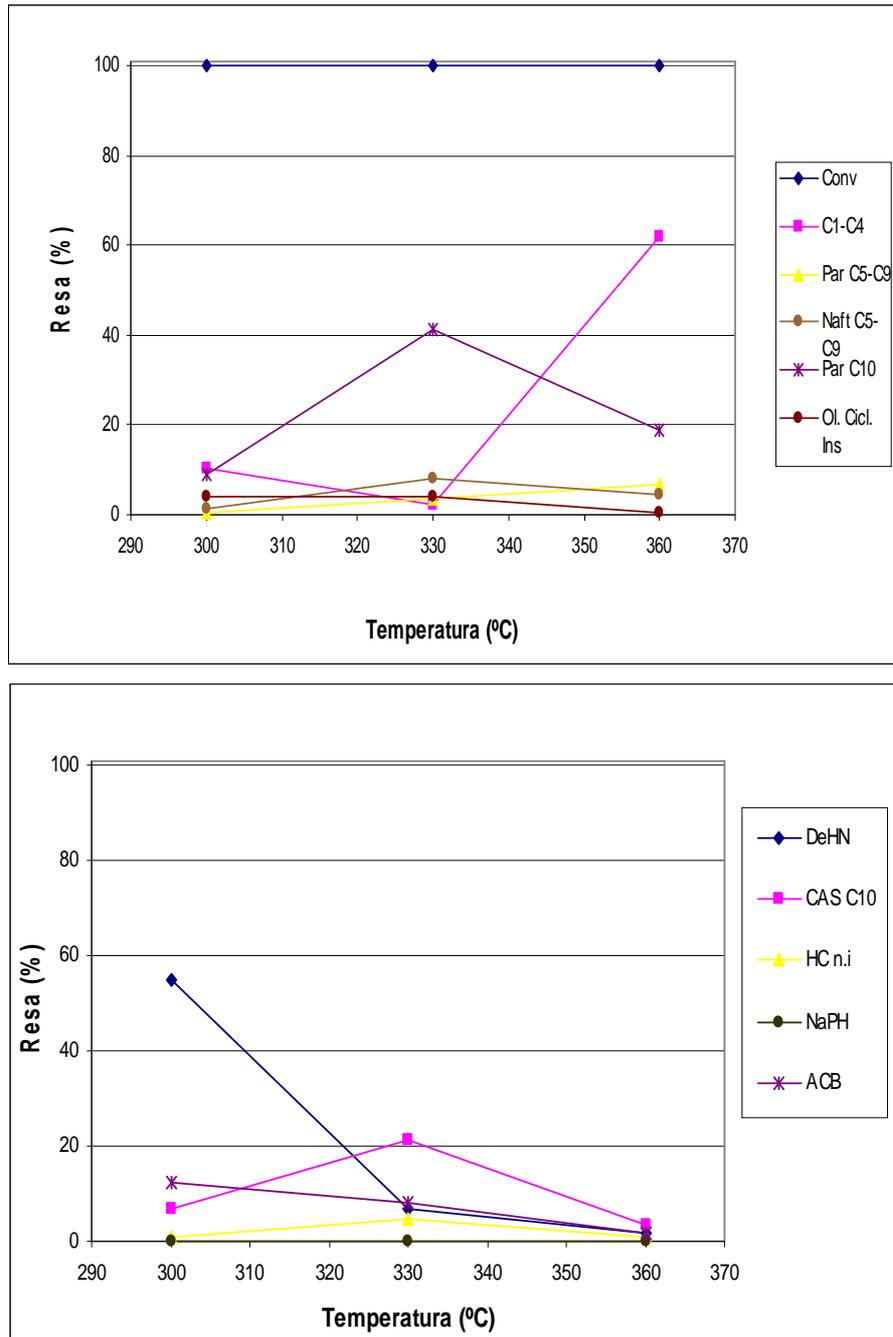


Fig. 77. Rese nei prodotti di reazione per CAT6 in funzione della temperatura a 7,0 MPa [condizioni di reazione come in Tabella 18].

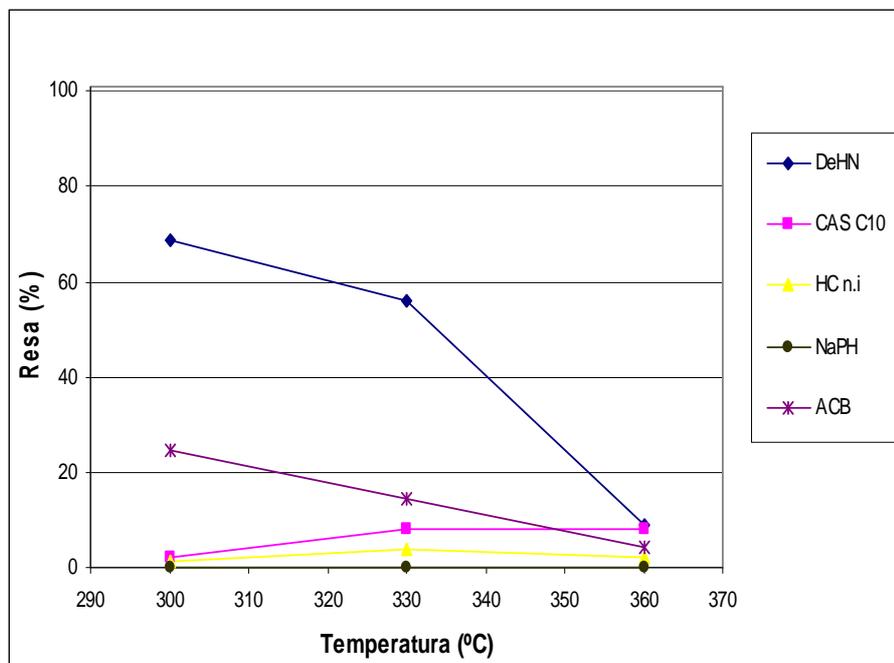
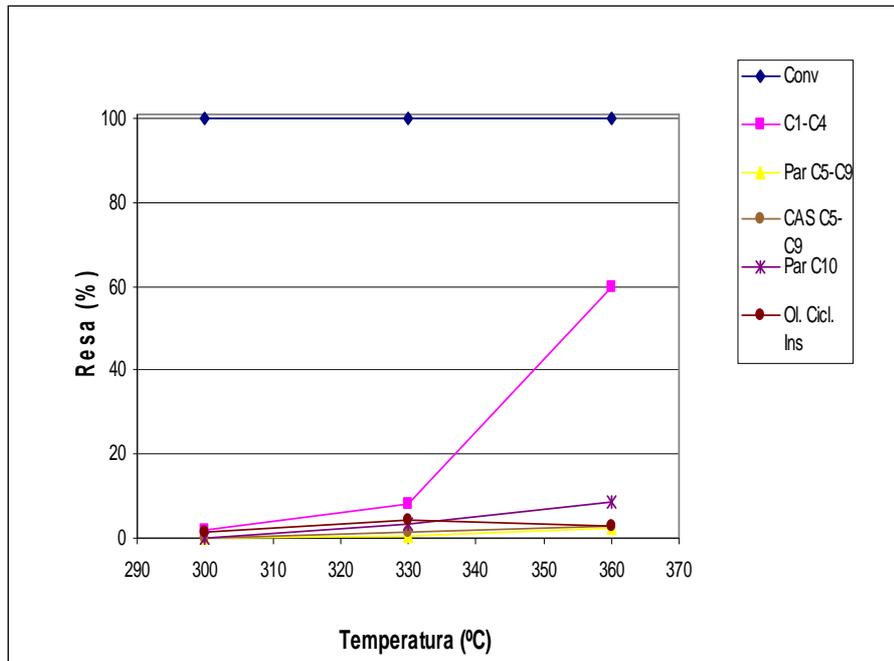


Fig. 78. Rese nei prodotti di reazione per CAT6 in funzione della temperatura a 5,0 MPa [condizioni di reazione come in Tabella 18].

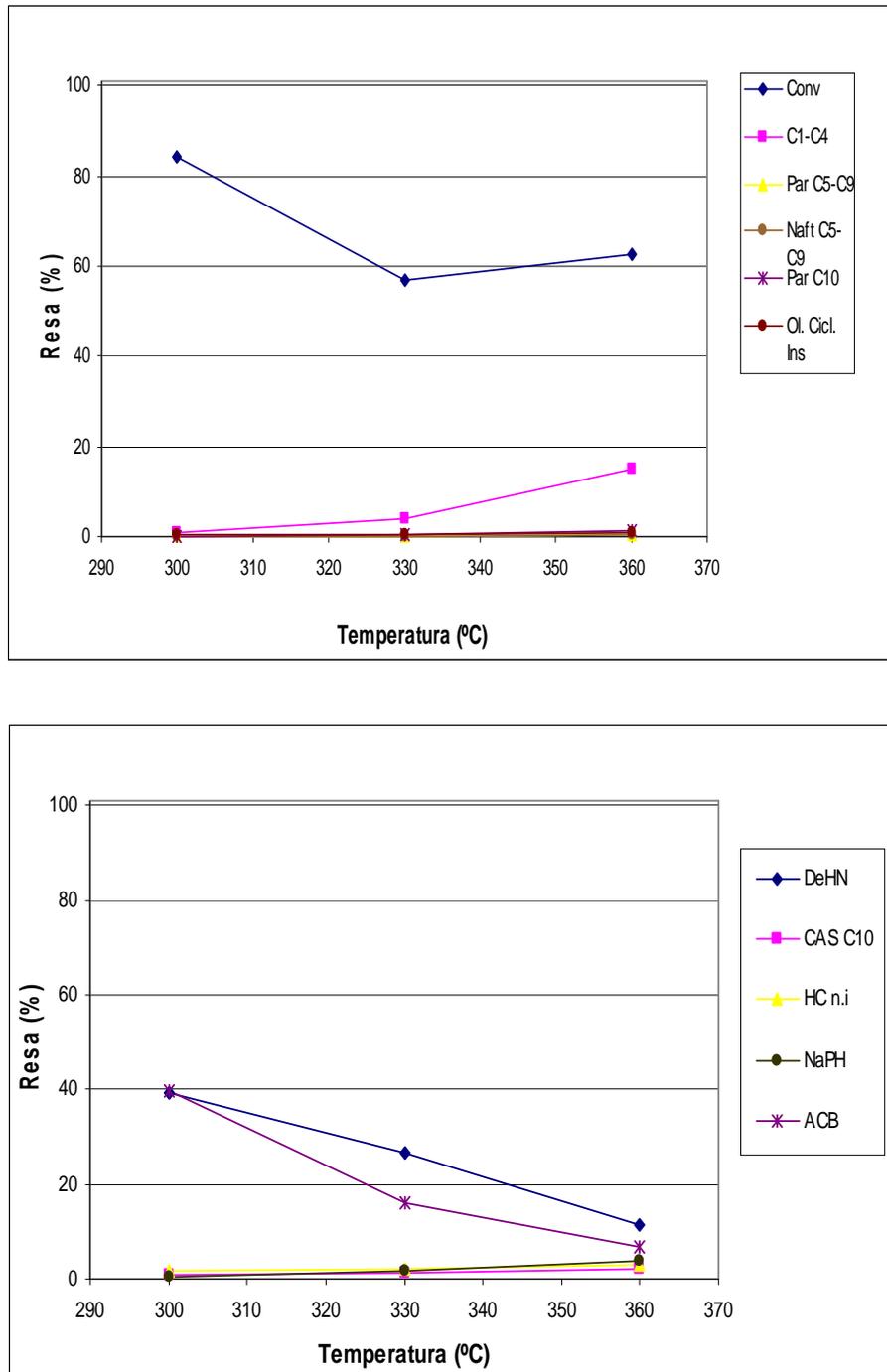


Fig. 79. Rese nei prodotti di reazione per CAT6 in funzione della temperatura a 3,0 MPa [condizioni di reazione come in Tabella 18].

Dopo il ciclo di prove catalitiche CAT6 presenta ancora valori elevati di conversione (Fig. 80), con la diminuzione dell'attività di cracking (idrocarburi C₁-C₄), mentre aumenta notevolmente quella idrogenante (DeHN) e la produzione di ACB. Diminuisce al contrario la quantità di Paraffine C₁₀, mentre aumenta quella di CAS C₁₀ derivanti dall'idrogenolisi del DeHN. Dopo il ciclo catalitico si osservano solo tracce di NaPH.

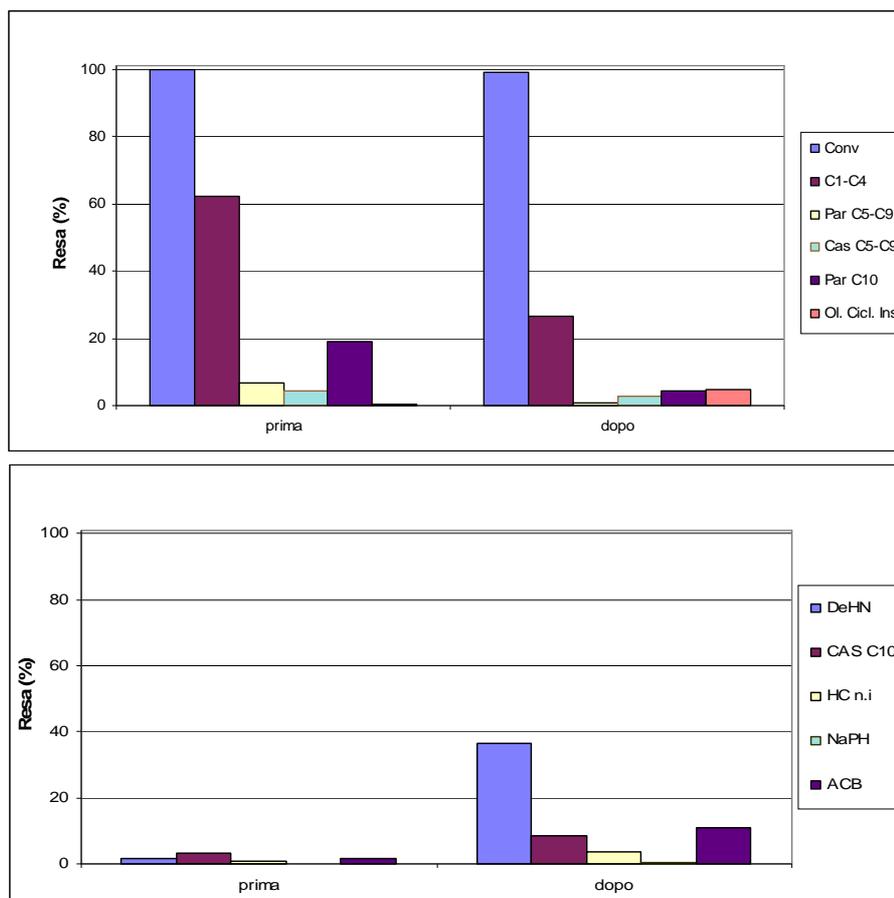


Fig. 80. Attività catalitica a 7,0 MPa e 360°C per il catalizzatore CAT6 prima e dopo il ciclo di prove catalitiche [condizioni di reazione come in Tabella 18].

4.2.2.2. Attività catalitica in funzione del contenuto di Ir

Nella Tabella 19 è riportato il confronto fra le attività catalitiche di CAT1 (1% p/p di Ir) e CAT6 (2% p/p di Ir) in funzione della pressione, normalizzati rispetto al contenuto di metallo. Si può osservare come entrambi i campioni presentino un andamento simile della conversione,

con conversione completa solo a 7,0 e 5,0 MPa. Tuttavia, il maggiore contenuto di Ir in CAT6 porta ad un incremento della conversione (20 % circa) nelle prove a 3,0 MPa e provoca un incremento della formazione di prodotti di cracking C₁-C₄ nelle prove a 360°C. CAT6 esibisce una minore attività di idrogenolisi/ring-opening con formazione di prodotti ad elevato peso molecolare (HMW = CAS₁₀ + Paraffine C₁₀) ad alta temperatura e pressione (360°C e 7,0 e 5,0 MPa) con inoltre una notevole diminuzione dell'attività idrogenante a DeHN in tutte le prove. CAT6 presenta una rilevante attività di ring-opening parziale dell'anello saturo del THN, con conseguenti interessanti valori di resa in ACB, in particolare nelle prove a temperatura ≤ 330°C e pressione ≤ 5MPa.

Esiste quindi una correlazione diretta fra la quantità di ACB prodotti e quella di Ir presente nel catalizzatore, con un ulteriore effetto positivo legato alla minore attività idrogenante a DeHN. Questi risultati positivi sono solo parzialmente inficiati da una maggiore attività di cracking. Occorre però considerare che raddoppiare la quantità di Ir comporta un incremento sensibile del costo del catalizzatore, critico per i processi di raffinaria. Pertanto si è studiata la possibilità di sostituire parte dell'Ir con un secondo metallo, per sfruttare eventuali effetti sinergici. Tuttavia, per non inficiare le prestazioni specifiche dell'Ir, il secondo metallo è stato aggiunto in quantità inferiore (50 % p/p dell'Ir).

| Ir | | | | | | Ir x 2 | | | | | |
|----------------|----------|--------------|----------------|------|-----|----------------|----------|--------------|----------------|------|------|
| T (°C) | Conv (%) | Idroc. C1-C4 | DeHN trans+cis | HMW | ACB | T (°C) | Conv (%) | Idroc. C1-C4 | DeHN trans+cis | HMW | ACB |
| 7.0 MPa | | | | | | 7.0 MPa | | | | | |
| 360 | 100 | 3,4 | 9,5 | 54,6 | 5,8 | 360 | 100 | 62,0 | 1,6 | 22,2 | 1,6 |
| 330 | 100 | 3,0 | 37,5 | 35,8 | 4,5 | 330 | 100 | 2,0 | 6,9 | 62,4 | 8,0 |
| 300 | 100 | 2,5 | 81,4 | 7,5 | 2,6 | 300 | 100 | 10,4 | 54,8 | 15,4 | 12,4 |
| 5.0 MPa | | | | | | 5.0 MPa | | | | | |
| 360 | 100 | 7,0 | 25,9 | 30,3 | 4,3 | 360 | 100 | 59,6 | 8,8 | 16,6 | 4,3 |
| 330 | 100 | 4,0 | 67,9 | 9,8 | 3,0 | 330 | 100 | 8,2 | 55,9 | 11,4 | 14,1 |
| 300 | 100 | 0,8 | 92,9 | 1,5 | 1,1 | 300 | 100 | 1,7 | 68,6 | 2,0 | 24,7 |
| 3.0 MPa | | | | | | 3.0 MPa | | | | | |
| 360 | 35,5 | 7,1 | 11,5 | 9,5 | 3,7 | 360 | 62,5 | 30,2 | 11,3 | 4,5 | 6,7 |
| 330 | 39,2 | 2,1 | 28,5 | 1,3 | 1,2 | 330 | 57,1 | 8,0 | 26,7 | 2,0 | 15,9 |
| 300 | 59,2 | 1,0 | 52,3 | 0,6 | 0,6 | 300 | 84,2 | 2,0 | 39,0 | 0,7 | 39,5 |

Tabella 19. Rese nei prodotti di reazione per CAT1 (1% p/p Ir) e CAT6 (2% p/p Ir) [HMW = paraffine C₁₀ + cicloalcani sostituiti C₁₀; ACB = alchilbenzeni; condizioni di reazione come in Tabella 18].

4.2.2.3. Attività del catalizzatore CAT7 (Ir\Pt)

L'attività nell'idrogenazione e idrogenolisi/ring-opening del THN alle diverse temperature e pressioni per il campione CAT3 (Ir\Pt) è riportata nella Tabella 20 e nelle figure 81 – 83.

| Prova | T (°C) | Conv (%) | Idroc. C1-C4 | Paraffine C5-C9 | CAS C5-C9 | DeHN trans+cis | Paraffine C10 | CAS C10 | NaPH | A CB |
|----------------|--------|----------|--------------|-----------------|-----------|----------------|---------------|---------|------|------|
| <i>7.0 MPa</i> | | | | | | | | | | |
| E130 | 360 | 100 | 22,1 | 1,2 | 3,0 | 23,6 | 13,2 | 14,8 | 0,0 | 7,1 |
| E131 | 330 | 100 | 1,2 | 0,2 | 1,2 | 73,9 | 3,0 | 7,3 | 0,0 | 3,1 |
| E132 | 300 | 100 | 0,9 | 0,0 | 0,1 | 92,3 | 0,7 | 1,7 | 0,0 | 1,4 |
| <i>5.0 MPa</i> | | | | | | | | | | |
| E133 | 360 | 100 | 22,0 | 1,3 | 5,3 | 26,5 | 13,2 | 16,9 | 0,0 | 2,9 |
| E134 | 330 | 100 | 1,8 | 0,1 | 0,2 | 84,4 | 1,0 | 3,8 | 0,0 | 2,6 |
| E135 | 300 | 100 | 0,5 | 0,0 | 0,1 | 94,9 | 0,0 | 0,9 | 0,2 | 0,8 |
| <i>3.0 MPa</i> | | | | | | | | | | |
| E136 | 360 | 63,2 | 1,7 | 0,1 | 1,2 | 34,9 | 2,7 | 3,9 | 2,3 | 2,1 |
| E137 | 330 | 79,1 | 1,0 | 0,1 | 0,1 | 69,6 | 0,1 | 1,3 | 0,3 | 1,1 |
| E138 | 300 | 100 | 0,7 | 0,0 | 0,3 | 94,4 | 0,0 | 0,6 | 0,0 | 0,4 |

Tabella 20. Attività del campione CAT7 (Ir\Pt) in funzione della P e T [$V_{\text{cat}} = 6,0 \text{ cm}^3$, $W_{\text{cat}} = 2,36 \text{ g}$, $\text{LHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{THN} = 10 \text{ mol/mol}$], [Idroc. C1-C4 = idrocarburi derivanti dal cracking; Par = paraffine; Ol. Cicl. in. = olefine cicliche insature; HC n.i. = idrocarburi non identificati; CAS = cicloalcani (ciclopentani e cicloesani) sostituiti; ACB = alchilbenzeni; DeHN = decaidronaftalene o decalina; NaPH = naftalene].

CAT7 presenta una conversione completa solo ad alta pressione (7,0 e 5,0 MPa), mentre nelle prove a 3,0 MPa l'attività aumenta al diminuire della temperatura. L'attività di cracking è elevata solo a 360 °C e 7,0 e 5,0 MPa. La quantità di DeHN (attività idrogenante) aumenta notevolmente al diminuire della temperatura: in particolare a 300 °C il DeHN è praticamente l'unico prodotto di reazione presente in quantità significativa. Nelle prove effettuate ad alta temperatura e pressione (360°C, 7,0 e 5,0 MPa) si osserva una discreta produzione di CAS C₁₀ e di Paraffine C₁₀ (ottenuti per idrogenolisi\ring-opening del DeHN), che diminuisce considerevolmente nelle prove a 300 °C. Gli ACB sono presenti nella miscela dei prodotti in tutte le condizioni, anche se in quantità modeste (7% massimo a 360 °C e 7,0 MPa). Infine, il catalizzatore presenta una modesta attività deidrogenante (produzione di NaPH) solo a 3,0 MPa, in particolare nella prova 360 °C.

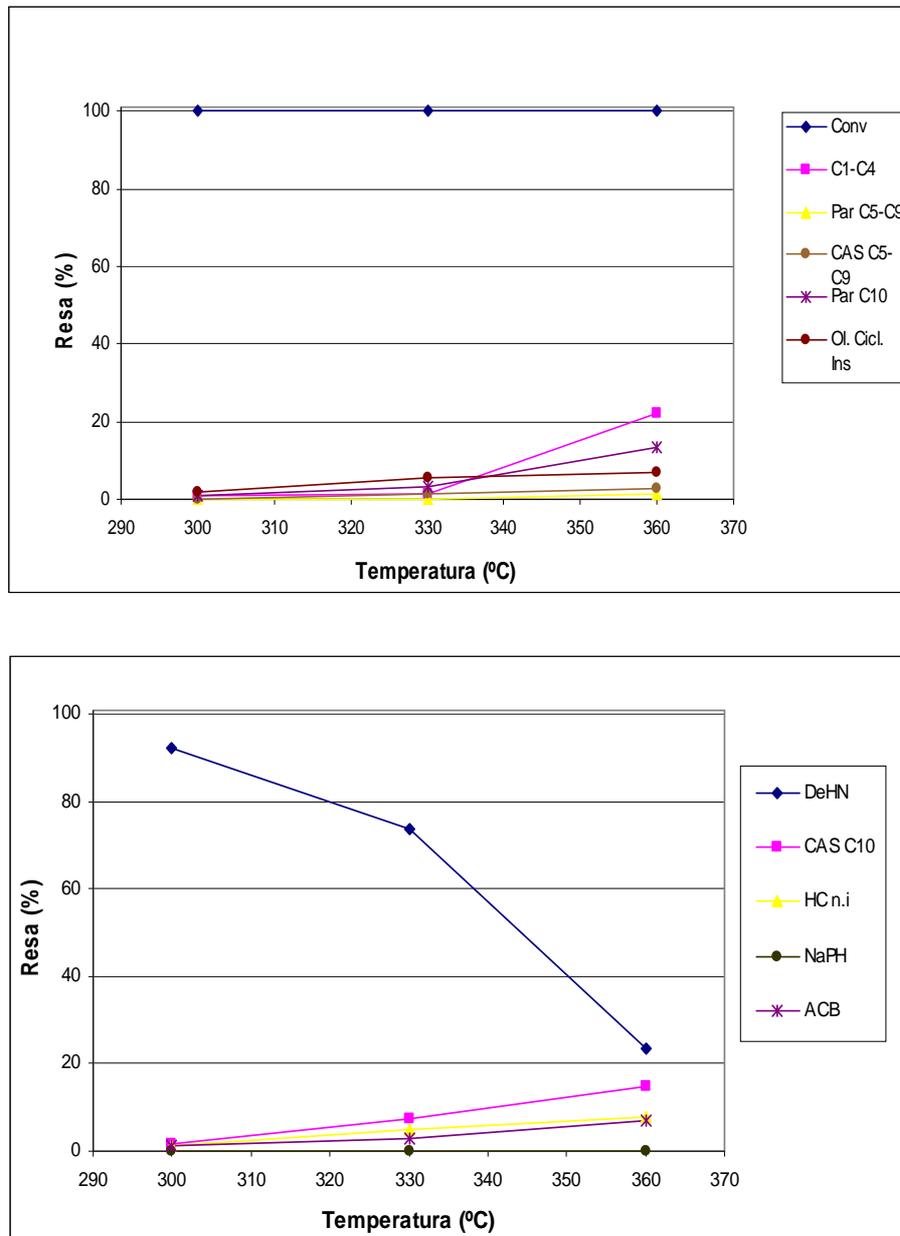


Fig. 81. Rese nei principali prodotti di reazione per CAT7 (Ir/Pt) in funzione della temperatura a 7,0 MPa [condizioni di reazione come in Tabella 20].

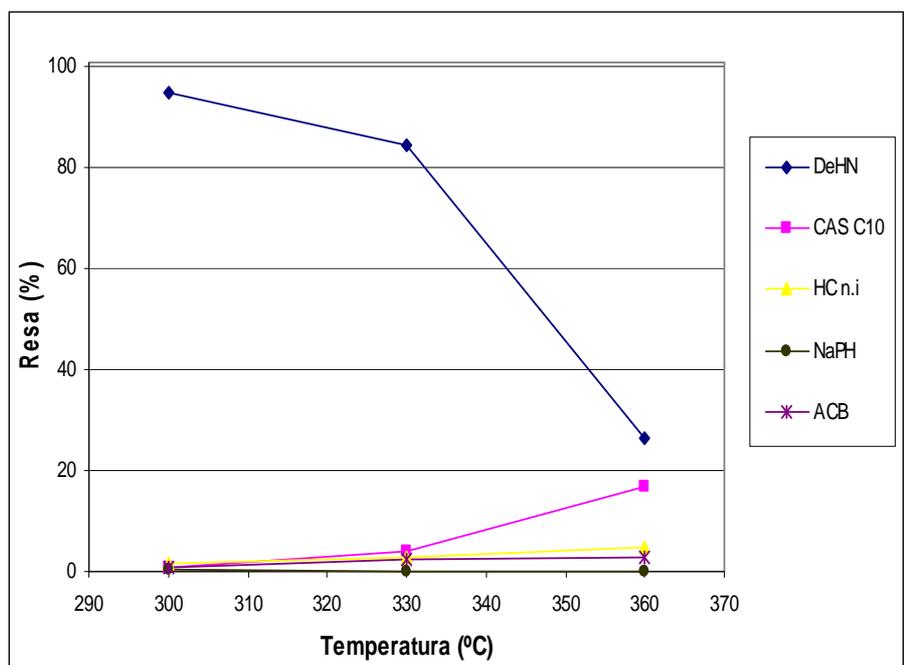
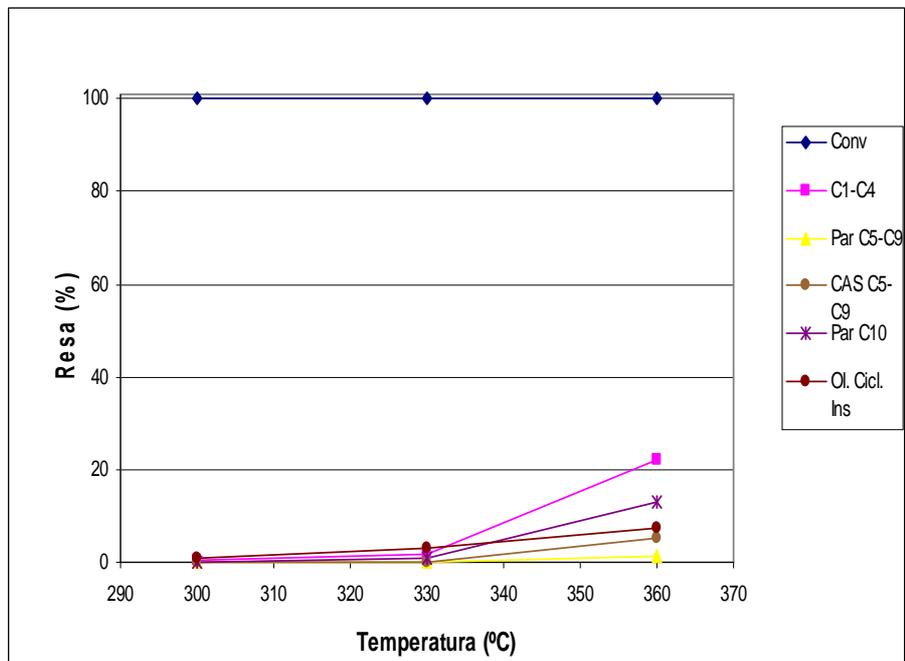


Fig. 82. Rese nei principali prodotti di reazione per CAT7 (Ir/Pt) in funzione della temperatura a 5,0 MPa [condizioni di reazione come in Tabella 20].

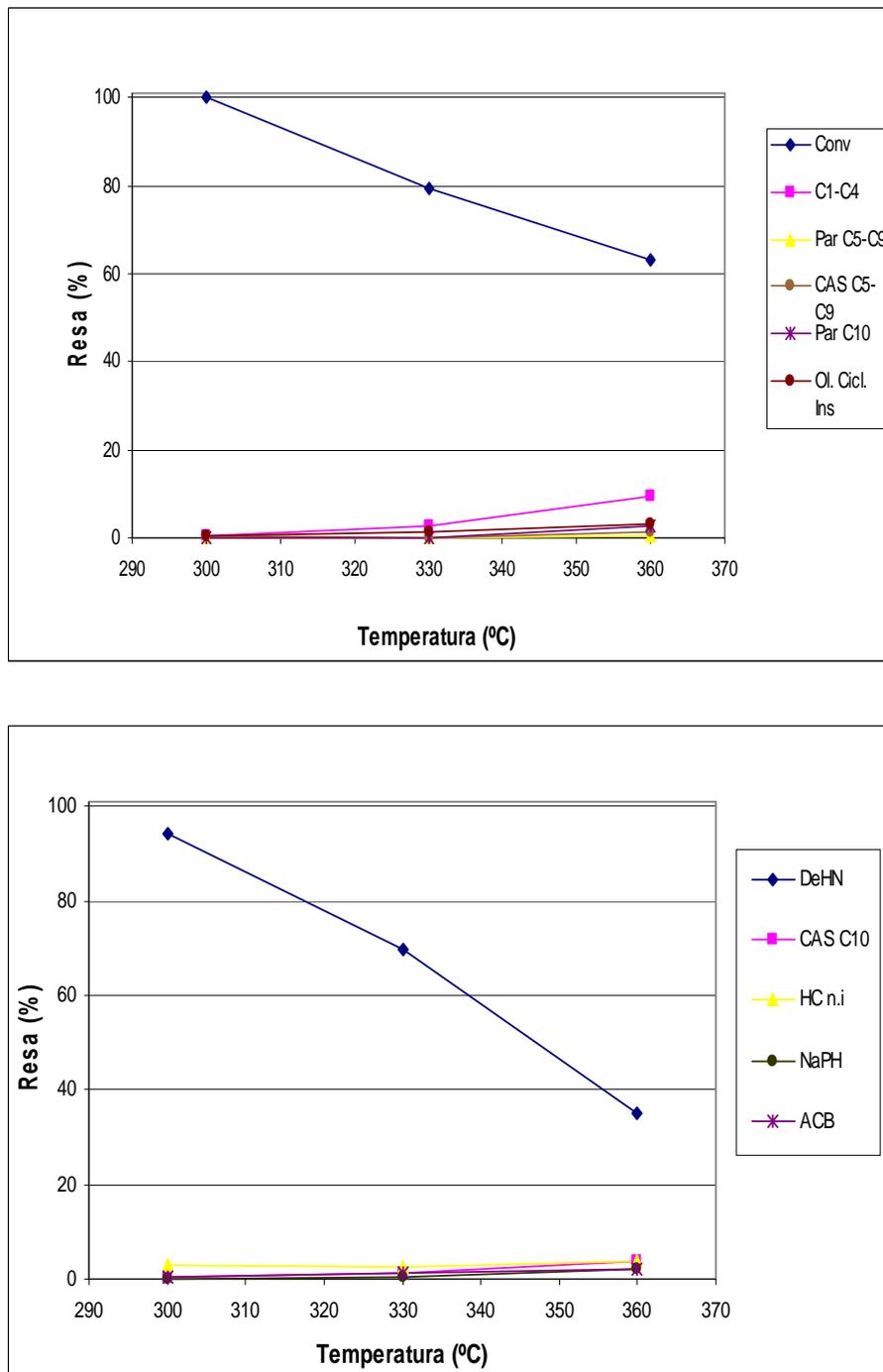


Fig. 83. Rese nei principali prodotti di reazione per CAT3 (Ir/Pt) in funzione della temperatura a 3,0 MPa [condizioni di reazione come in Tabella 20].

Dopo il ciclo catalitico (Fig. 84) il catalizzatore presenta ancora valori di conversione elevati, con una diminuzione notevole dell'attività di

cracking (idrocarburi C_1-C_4). Aumenta notevolmente l'attività idrogenante (DeHN) a scapito di quella idrogenolitica sia nei confronti del DeHN (Paraffine C_{10} e CAS C_{10}) che verso il THN, con il dimezzamento della resa in ACB. Pertanto questo catalizzatore evidenzia dopo il ciclo di prove una significativa diminuzione dell'attività di tutti i siti acidi, sia quelli forti (cracking) che quelli medio-deboli (idrogenolisi/ring-opening).

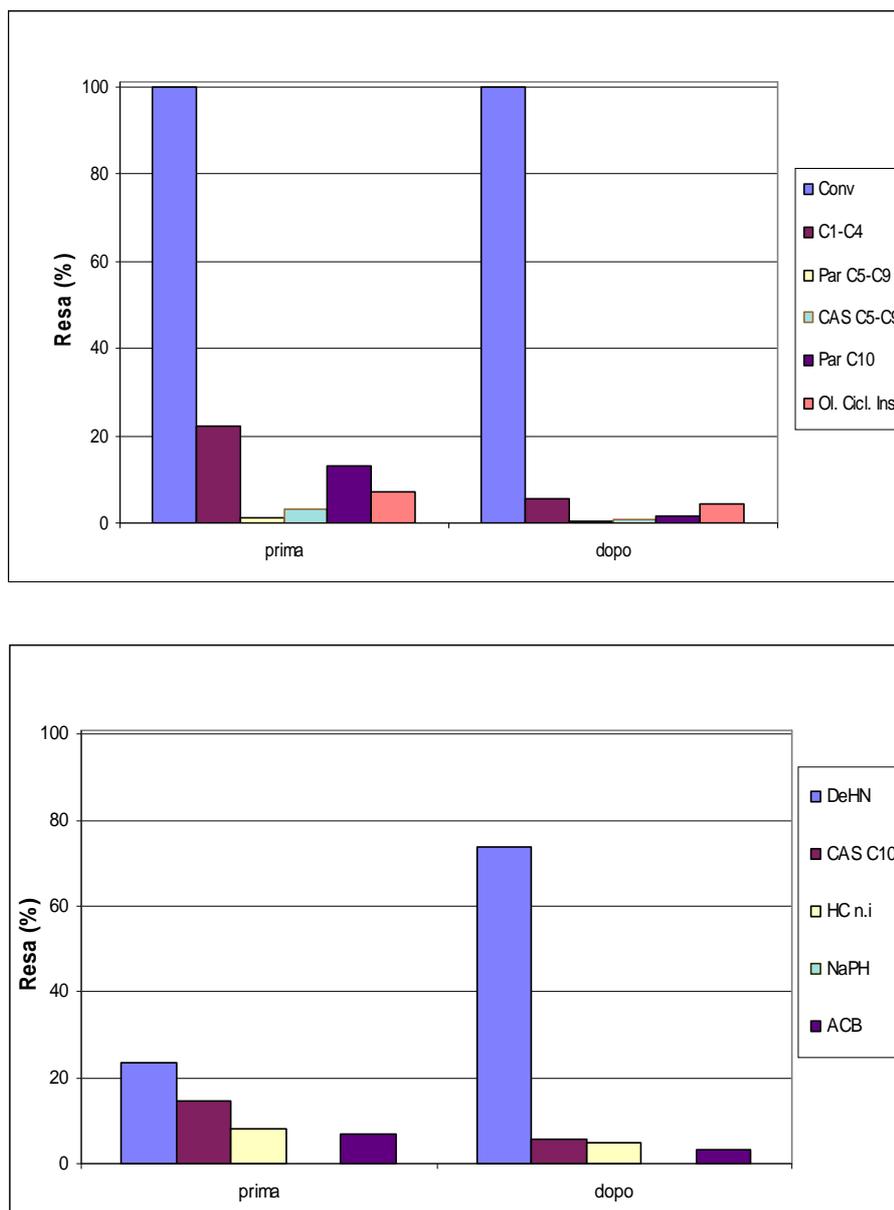


Fig. 84. Attività catalitica a 7,0 MPa e 360°C per il campione CAT7 (IrPt), prima e dopo il ciclo di prove catalitiche [condizioni di reazione come in Tabella 20].

4.2.2.4. Attività del catalizzatore CAT8 (Ir\Pd)

Nella Tabella 21 e nelle figure 85 – 87 sono riportati i dati relativi al campione CAT8 (Ir\Pd) nell'idrogenazione e idrogenolisi/ring-opening del THN.

| Prova | T (°C) | Conv (%) | Idroc. C1-C4 | Paraffine C5-C9 | CAS C5-C9 | DeHN trans+cis | Paraffine C10 | CAS C10 | NaPH | ACB |
|----------------|--------|----------|--------------|-----------------|-----------|----------------|---------------|---------|------|-----|
| <i>7.0 MPa</i> | | | | | | | | | | |
| E153 | 360 | 97,6 | 21,4 | 1,2 | 3,7 | 37,2 | 7,6 | 6,5 | 0,1 | 3,0 |
| E154 | 330 | 100 | 3,1 | 0,1 | 0,5 | 73,9 | 1,7 | 4,6 | 0,2 | 2,6 |
| E155 | 300 | 100 | 0,8 | 0,0 | 0,1 | 87,5 | 0,5 | 1,9 | 0,1 | 1,2 |
| <i>5.0 MPa</i> | | | | | | | | | | |
| E156 | 360 | 59,5 | 12,5 | 0,5 | 1,0 | 10,7 | 0,5 | 4,3 | 1,0 | 3,6 |
| E157 | 330 | 62,0 | 2,2 | 0,2 | 0,2 | 47,1 | 0,6 | 2,3 | 0,4 | 2,2 |
| E158 | 300 | 73,9 | 0,6 | 0,0 | 0,1 | 65,7 | 0,1 | 1,1 | 0,1 | 0,8 |
| <i>3.0 MPa</i> | | | | | | | | | | |
| E159 | 360 | 23,1 | 4,1 | 0,2 | 0,2 | 5,5 | 1,0 | 0,8 | 6,1 | 1,9 |
| E160 | 330 | 62,9 | 4,7 | 0,0 | 2,3 | 35,8 | 0,2 | 2,0 | 6,1 | 2,2 |
| E161 | 300 | 20,2 | 0,3 | 0,0 | 0,0 | 16,0 | 0,0 | 0,3 | 0,7 | 0,3 |

Tabella 21. Attività del campione CAT8 (Ir\Pd) in funzione della P e T [$V_{\text{cat}} = 6,0 \text{ cm}^3$, $W_{\text{cat}} = 2,36 \text{ g}$, $\text{LHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{THN} = 10 \text{ mol/mol}$], [Idroc. C1-C4 = idrocarburi derivanti dal cracking; Par = paraffine; Ol. Cicl. in. = olefine cicliche insature; HC n.i. = idrocarburi non identificati; CAS = cicloalcani (ciclopentani e cicloesani) sostituiti; ACB = alchilbenzeni; DeHN = decaidronaftalene o decalina; NaPH = naftalene].

CAT8 evidenzia una conversione totale solo a 7,0 MPa; a 5,0 MPa la conversione aumenta con la temperatura, mentre a 3,0 MPa l'attività è generalmente bassa, con un anomalo flesso a 330°C. L'attività di cracking è elevata nelle prove a 360 °C e diminuisce sensibilmente diminuendo la pressione. La quantità di DeHN aumenta notevolmente diminuendo la temperatura, in particolare nelle prove a 7,0 e 5,0 MPa. Nelle prove effettuate ad elevata temperatura e pressione (360 °C e 7,0 MPa) si osserva una discreta produzione di CAS C₁₀ e di Paraffine C₁₀; questi prodotti diminuiscono considerevolmente diminuendo pressione e temperatura, risultando presenti solo in tracce a 300 °C e 3,0 MPa. Gli ACB sono ottenuti in quantità modesta non superando il 4% neppure nelle prove ad alta temperatura e pressione. Infine, il catalizzatore presenta una modesta attività deidrogenante (produzione di NaPH) solo a bassa pressione.

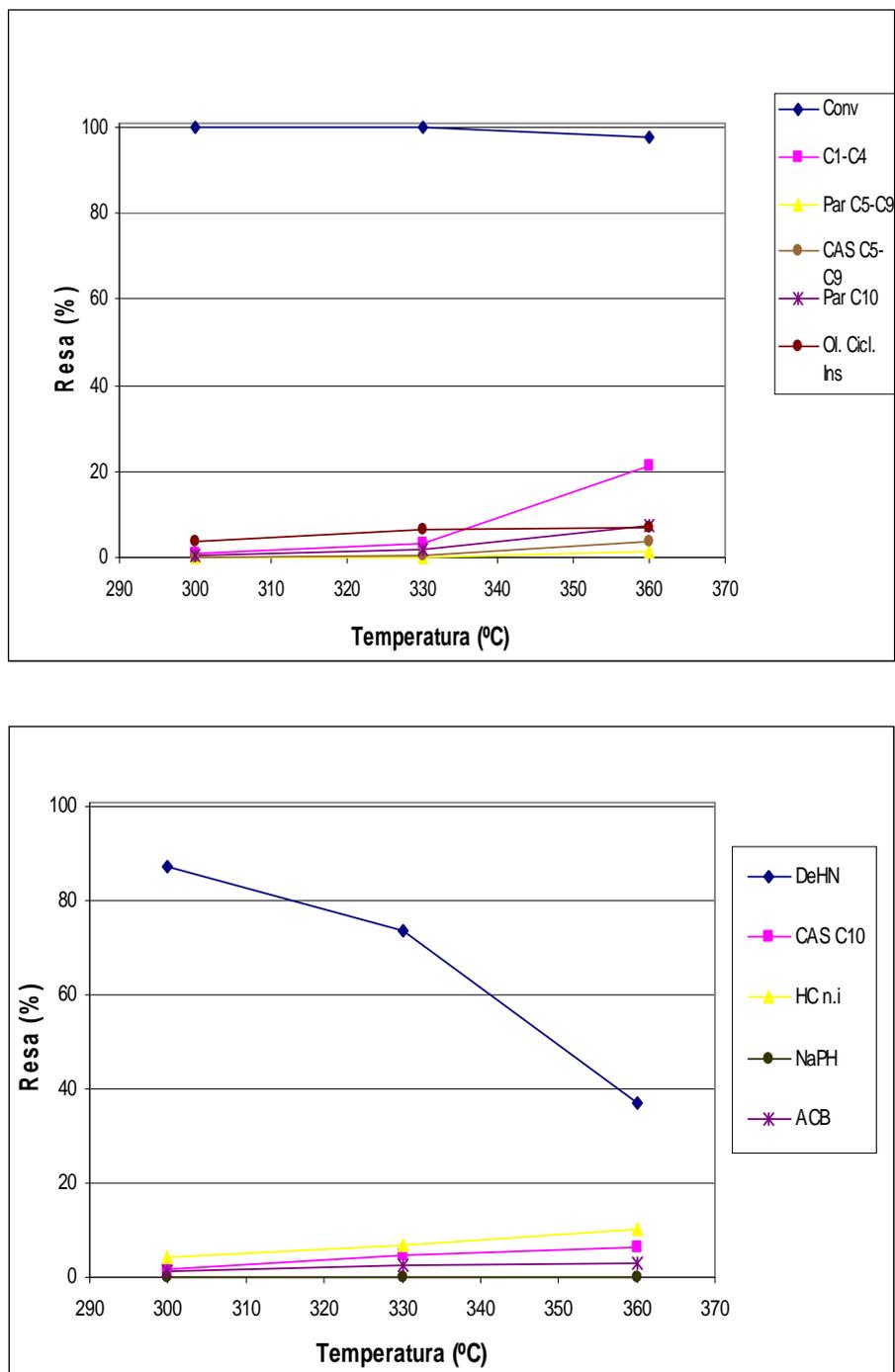


Fig. 85. Rese nei principali prodotti di reazione per CAT8 (Ir/Pd) in funzione della temperatura a 7,0 MPa [condizioni di reazione come in Tabella 21].

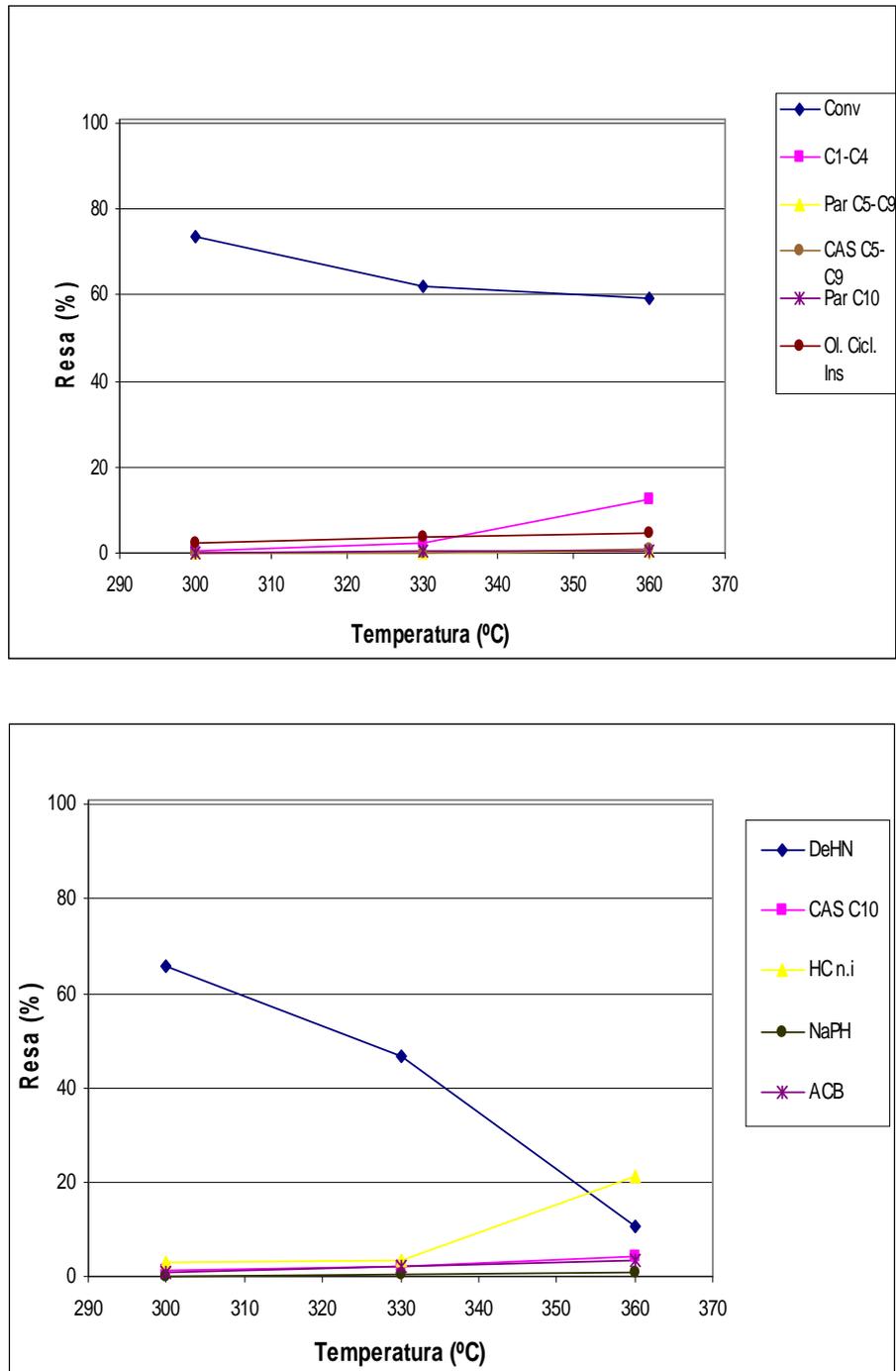


Fig. 86. Rese nei principali prodotti di reazione per CAT8 (Ir/Pd) in funzione della temperatura a 5,0 MPa [condizioni di reazione come in Tabella 21].

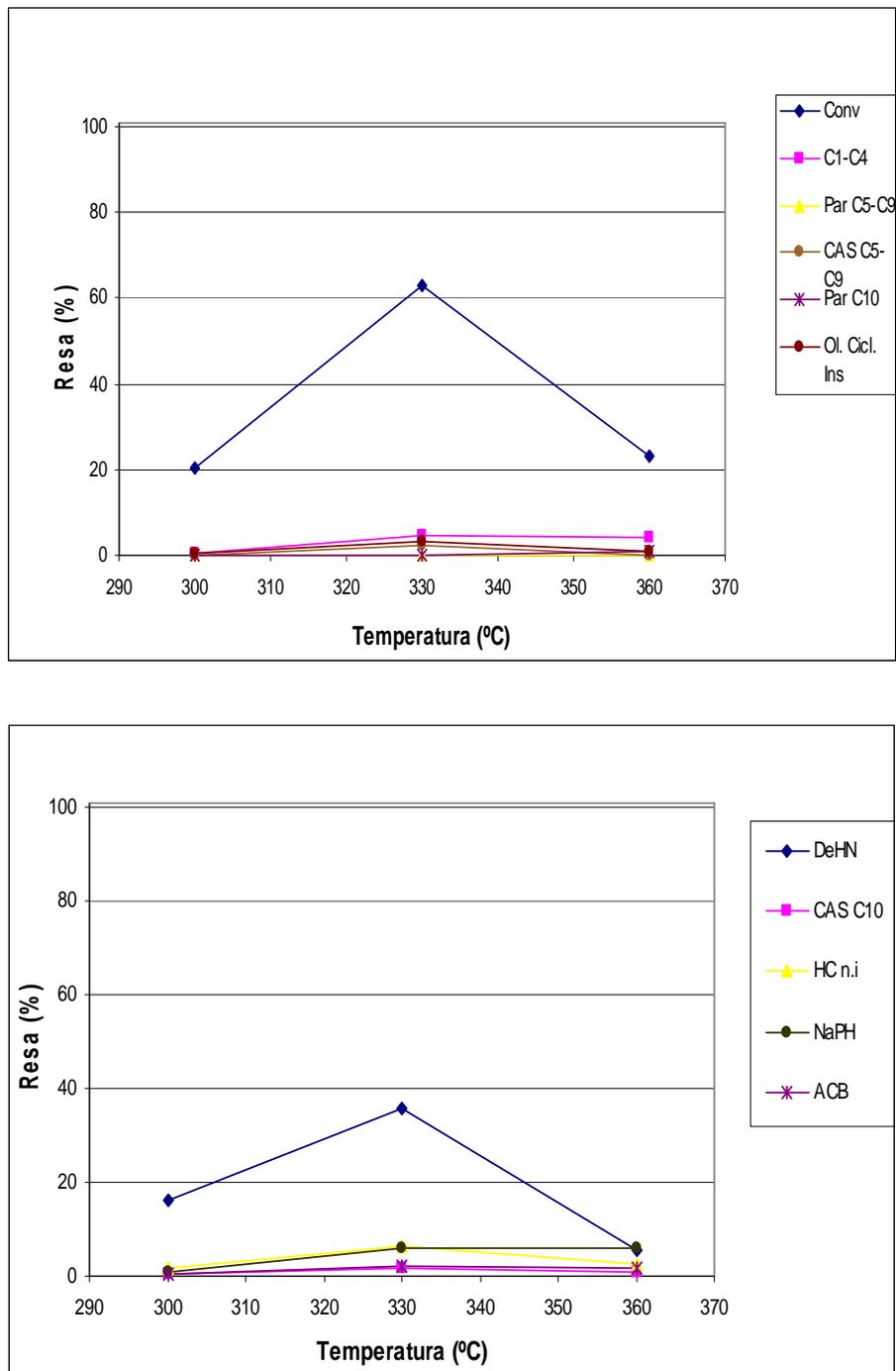


Fig. 87. Rese nei principali prodotti di reazione per CAT8 (Ir/Pd) in funzione della temperatura a 3,0 MPa [condizioni di reazione come in Tabella 21].

Per verificare la stabilità del catalizzatore, è stata ripetuta la prova a 360 °C e 7,0 MPa dopo il ciclo di prove catalitiche (Fig. 88), osservando

una significativa diminuzione della conversione, associata ad una notevole diminuzione dell'attività di cracking (prodotti C₁-C₄). Viceversa, aumenta l'attività idrogenante con formazione di DeHN a scapito dell'attività idrogenolitica a carico della stessa con diminuzione della produzione delle Paraffine C₁₀. La produzione di ACB rimane invariata mentre aumenta quella di NaPH.

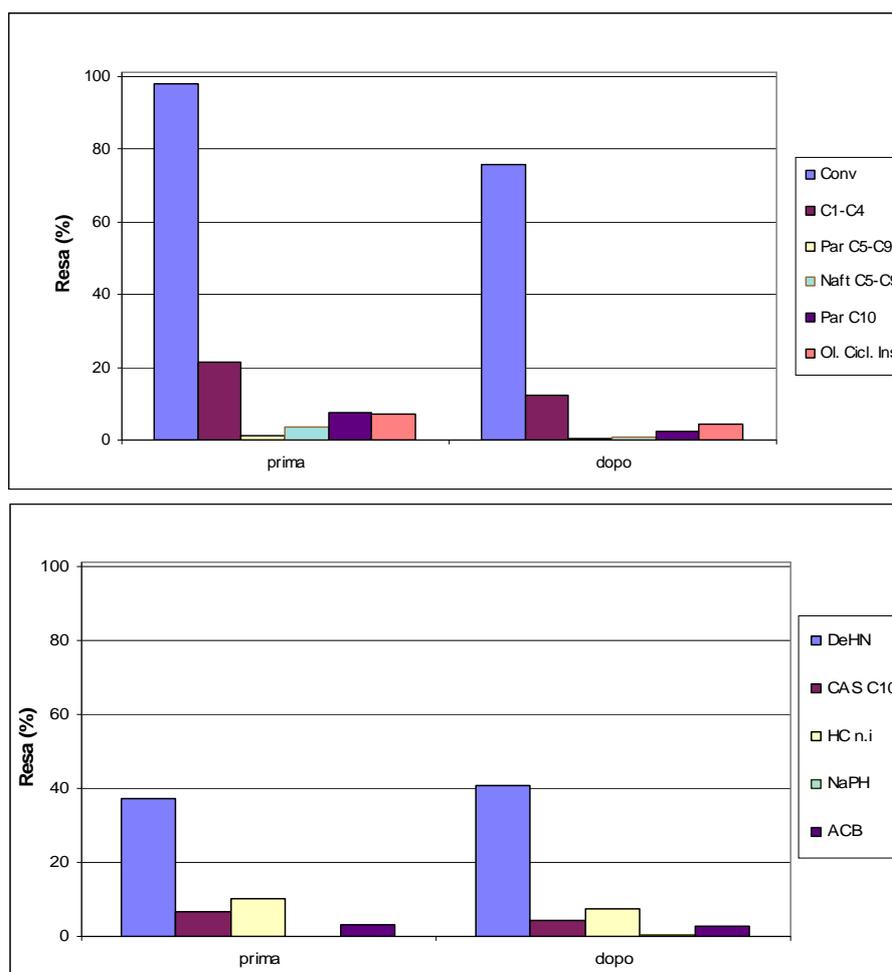


Fig. 88. Attività catalitica a 7,0 MPa e 360°C per il campione CAT4 (Ir/Pd), prima e dopo il ciclo di prove catalitiche [condizioni di reazione come in tabella 21].

4.2.2.5. Attività del catalizzatore CAT9 (Ir/Co)

L'attività nell'idrogenazione e idrogenolisi/ring-opening del THN alle varie temperature e pressioni per il campione CAT9 (Ir/Co) è riportata in dettaglio in Tabella 22 e nelle figure 89 – 91.

| Prova | T (°C) | Conv (%) | Idroc. C1-C4 | Paraffine C5-C9 | CAS C5-C9 | DeHN trans+cis | Paraffine C10 | CAS C10 | NaPH | ACB |
|----------------|------------|----------|--------------|-----------------|-----------|----------------|---------------|---------|------|-----|
| <i>7.0 MPa</i> | | | | | | | | | | |
| E163 | 360 | 100 | 72,7 | 5,5 | 1,2 | 3,5 | 6,6 | 3,9 | 0,0 | 1,5 |
| E164 | 330 | 100 | 15,6 | 0,6 | 1,0 | 43,5 | 6,4 | 8,8 | 0,0 | 4,7 |
| E165 | 300 | 100 | 9,3 | 0,2 | 1,7 | 48,0 | 7,8 | 10,0 | 0,0 | 5,7 |
| <i>5.0 MPa</i> | | | | | | | | | | |
| E166 | 360 | 82,9 | 13,9 | 1,1 | 2,1 | 25,9 | 10,1 | 7,9 | 0,3 | 4,1 |
| E167 | 330 | 70,7 | 3,8 | 0,2 | 0,8 | 45,6 | 2,3 | 2,8 | 0,2 | 2,0 |
| E168 | 300 | 84,6 | 14,8 | 0,2 | 7,8 | 54,9 | 0,9 | 1,4 | 0,0 | 1,0 |
| <i>3.0 MPa</i> | | | | | | | | | | |
| E169 | 360 | 36,8 | 7,4 | 0,4 | 0,8 | 11,8 | 2,1 | 1,8 | 3,7 | 2,8 |
| E170 | 330 | 27,0 | 6,5 | 0,0 | 0,6 | 13,1 | 0,5 | 0,6 | 1,2 | 2,1 |
| E171 | 300 | 30,5 | 7,5 | 0,1 | 0,3 | 16,2 | 0,7 | 0,5 | 0,3 | 2,1 |

Tabella 22. Attività del campione CAT9 (Ir\Co) in funzione della P e T [$V_{\text{cat}} = 6,0 \text{ cm}^3$, $W_{\text{cat}} = 2,36 \text{ g}$, $\text{LHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{THN} = 10 \text{ mol/mol}$] [Idroc. C1-C4 = idrocarburi derivanti dal cracking; Par = paraffine; Ol. Cicl. in. = olefine cicliche insature; HC n.i. = idrocarburi non identificati; CAS = cicloalcani (ciclopentani e cicloesani) sostituiti; ACB = alchilbenzeni; DeHN = decaidronaftalene o decalina; NaPH = naftalene].

CAT9 presenta una conversione completa solo a 7,0 MPa, con un andamento simile a quella di CAT8 (Ir\Pd), rispetto al quale però mostra una maggiore attività. L'attività di cracking è molto elevata nella prova a 360 °C e 7,0 MPa, diminuendo con la temperatura e la pressione, anche se nelle prove a 5,0 e 3,0 MPa raggiunge valori significativi (15% e 7% rispettivamente). La quantità di DeHN aumenta notevolmente al diminuire della temperatura, in particolare nelle prove a 7,0 e 5,0 MPa. A 7,0 MPa i CAS C₁₀ e le Paraffine C₁₀ aumentano diminuendo la temperatura, mentre diminuendo la pressione si osserva un andamento opposto. Questo comportamento è riscontrabile anche per gli ACB, la cui quantità è sempre modesta, indipendentemente dalle condizioni di reazione. Infine CAT9 presenta una modesta attività deidrogenante (produzione di NaPH) solo nelle prove a 3,0 MPa, in particolare a 360 °C.

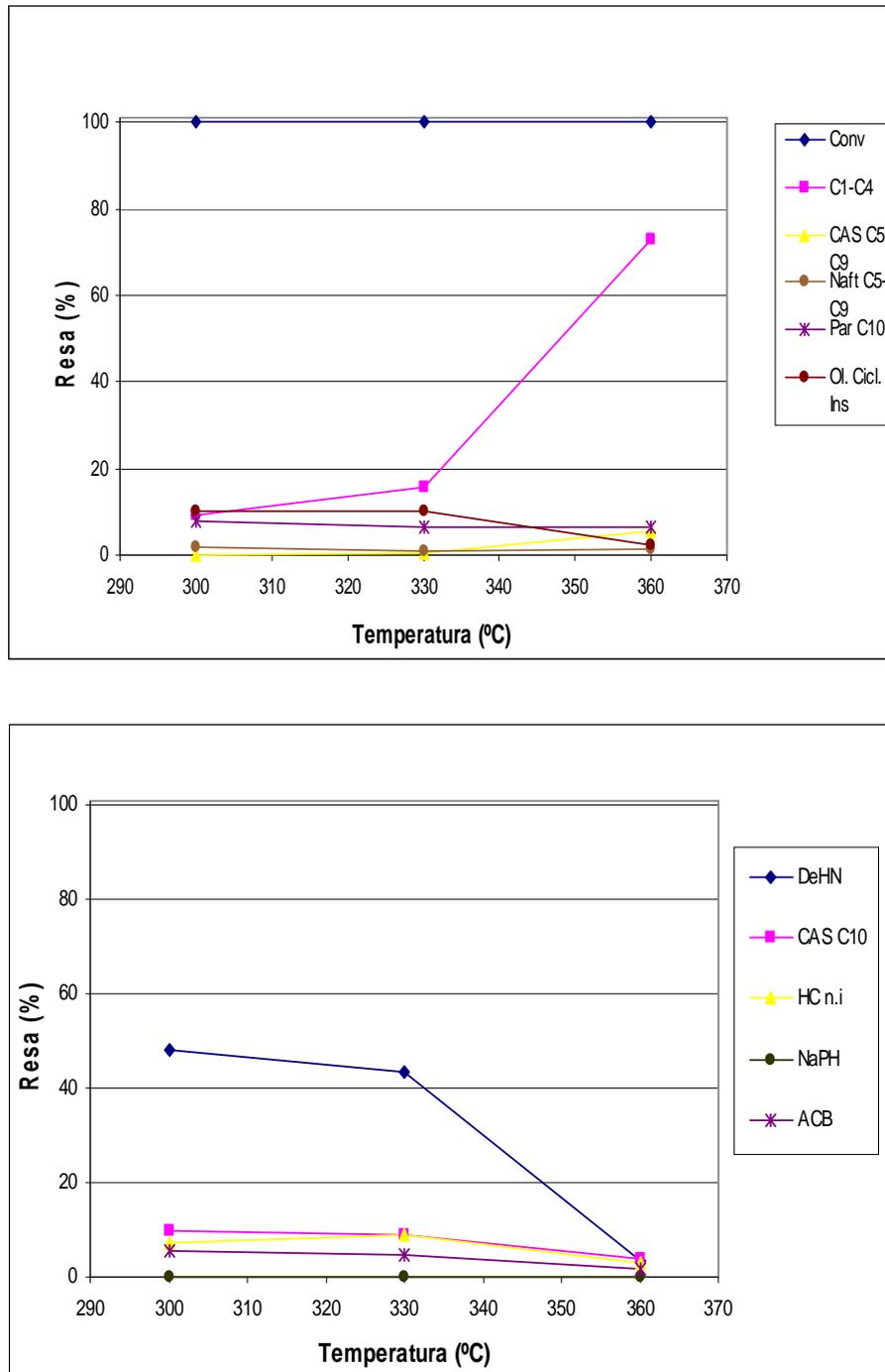


Fig. 89. Rese nei principali prodotti di reazione per CAT9 (Ir/Co) in funzione della temperatura a 7,0 MPa [condizioni di reazione come in Tabella 22].

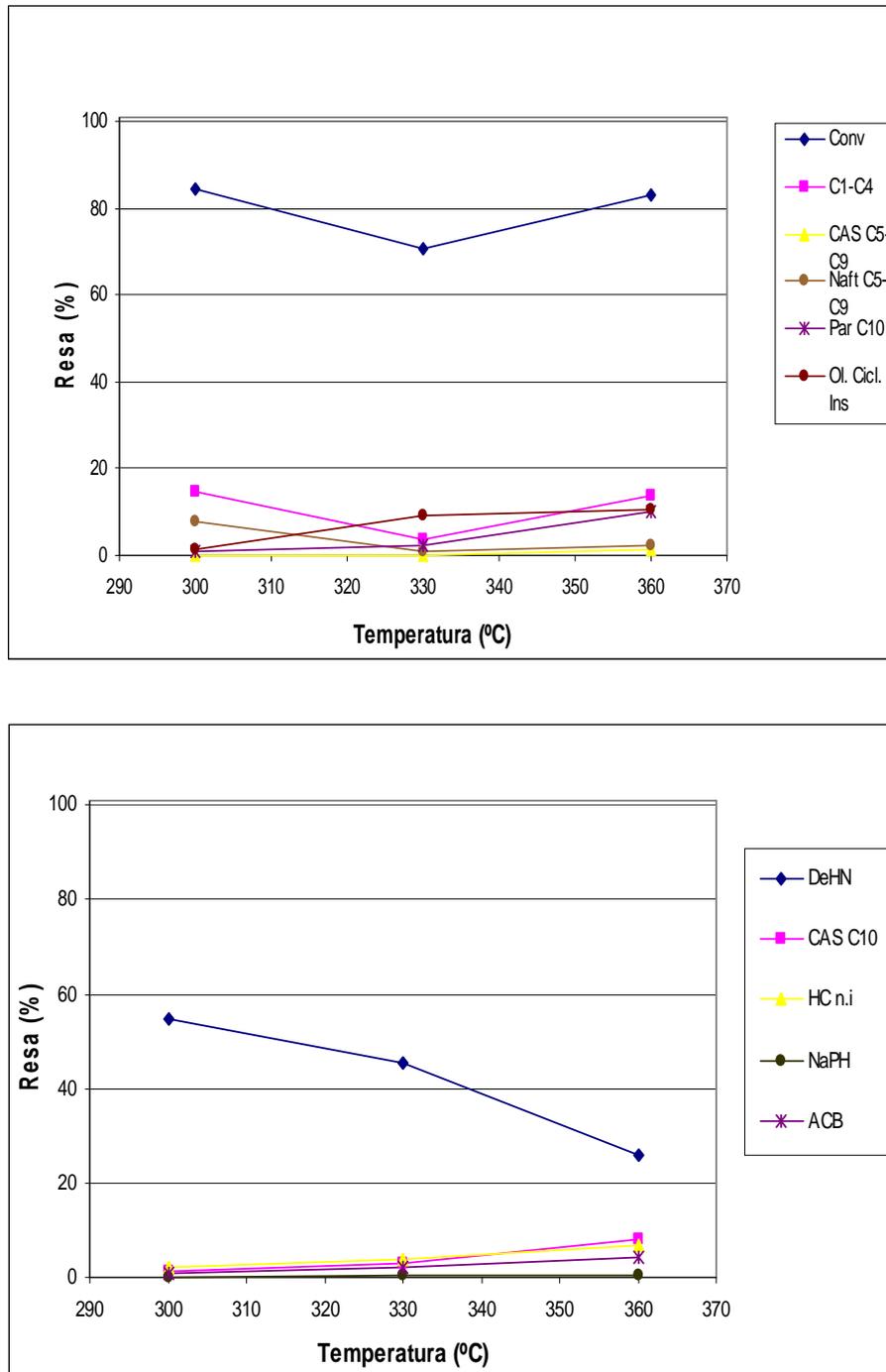


Fig. 90. Rese nei principali prodotti di reazione per CAT9 (Ir/Co) in funzione della temperatura a 5,0 MPa [condizioni di reazione come in Tabella 22].

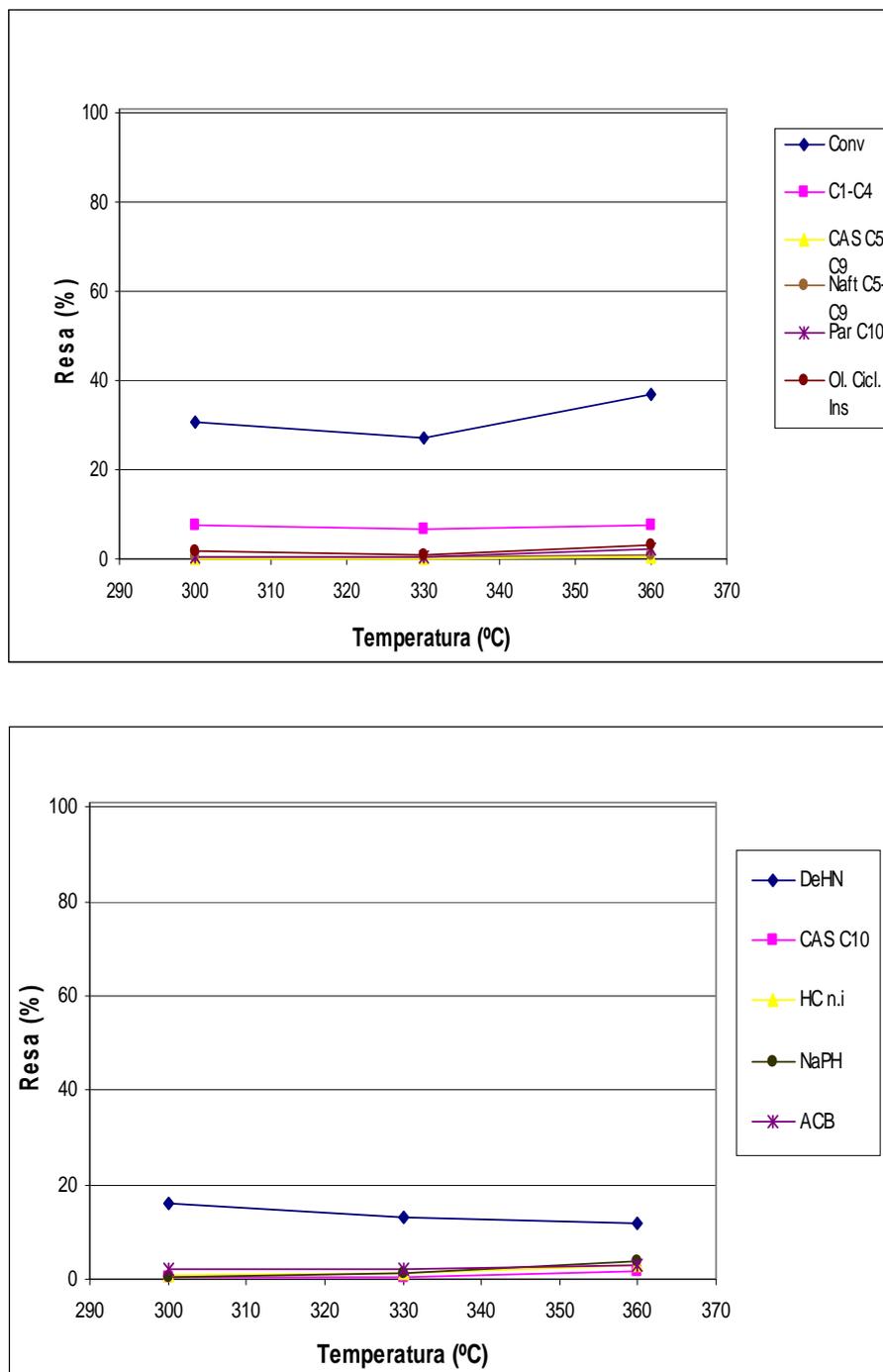


Fig. 91. Rese nei principali prodotti di reazione per CAT9 (Ir/Co) in funzione della temperatura a 3,0 MPa [condizioni di reazione come in Tabella 22].

La stabilità del catalizzatore, è stata verificata ripetendo la prova a 360 °C e 7,0 MPa dopo il ciclo di prove catalitiche (Fig. 92). Il catalizzatore

presenta un valore di conversione inferiore rispetto alla prova iniziale, associato ad una notevole diminuzione dell'attività di cracking a prodotti leggeri C₁-C₄. L'attività idrogenante (DeHN) aumenta notevolmente mentre quella idrogenolitica sia sul DeHN (CAS C₁₀ e Paraffine C₁₀) che sul THN (ACB) aumenta in maniera modesta.

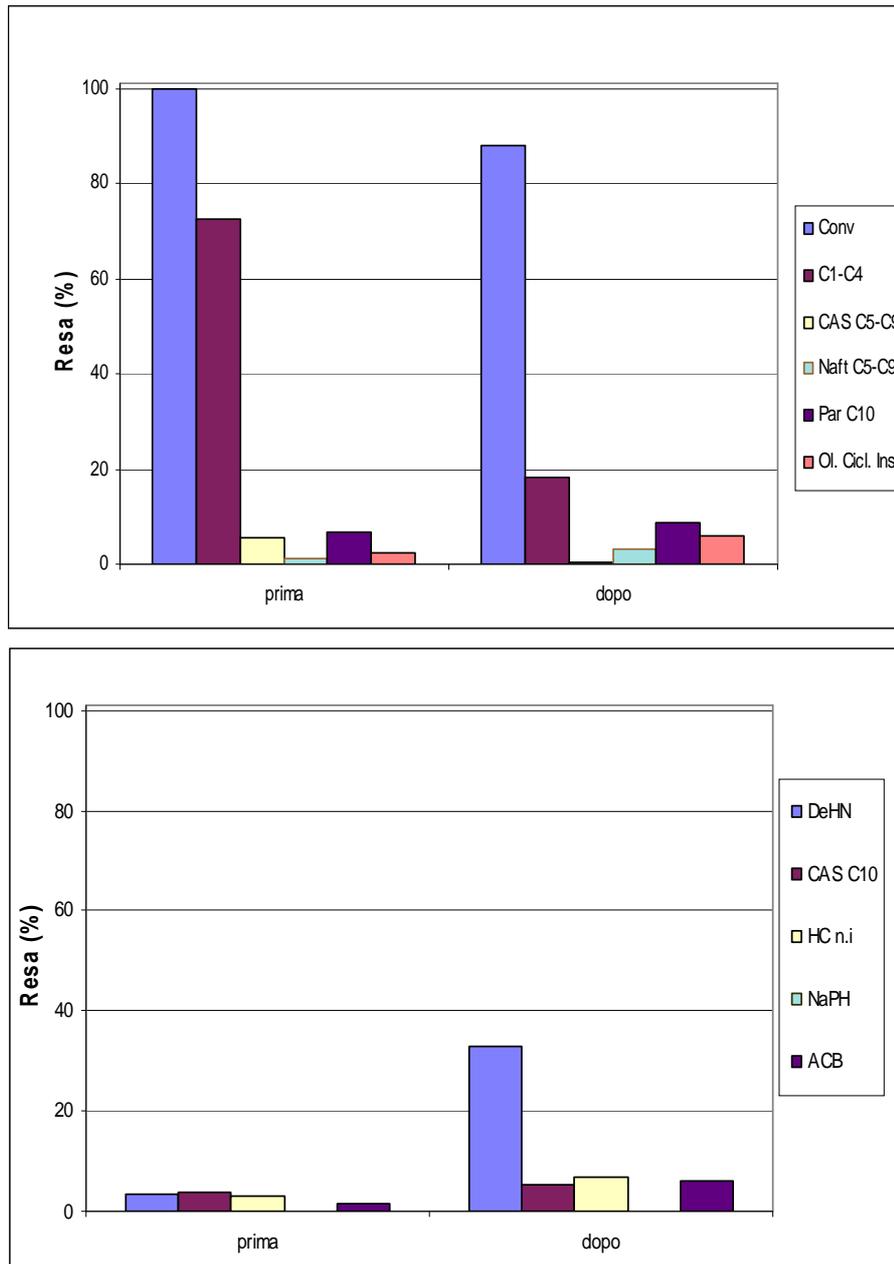


Fig. 92. Attività catalitica a 7,0 MPa e 360°C per il catalizzatore CAT9 (Ir/Co) prima e dopo il ciclo delle prove catalitiche [condizioni di reazione come in Tabella 22].

4.2.2.6. Attività del catalizzatore CAT10 (Ir/Rh)

L'attività nell'idrogenazione e idrogenolisi/ring-opening del THN alle varie temperature e pressioni per il campione CAT10 (Ir/Rh) è riportata in dettaglio in Tabella 23 e nelle figure 93 – 95.

| Prova | T (°C) | Conv (%) | Idroc. C1-C4 | Paraffine C5-C9 | CAS C5-C9 | DeHN trans+cis | Paraffine C10 | CAS C10 | NaPH | ACB |
|----------------|--------|----------|--------------|-----------------|-----------|----------------|---------------|---------|------|-----|
| <i>7.0 MPa</i> | | | | | | | | | | |
| E173 | 360 | 100 | 24,9 | 5,1 | 19,9 | 1,7 | 34,3 | 8,1 | 0,0 | 2,2 |
| E174 | 330 | 100 | 5,2 | 0,7 | 8,5 | 33,5 | 23,2 | 14,6 | 0,0 | 5,5 |
| E175 | 300 | 100 | 0,0 | 0,1 | 1,7 | 71,8 | 5,0 | 6,0 | 0,0 | 4,9 |
| <i>5.0 MPa</i> | | | | | | | | | | |
| E176 | 360 | 100 | 24,5 | 2,3 | 5,5 | 8,1 | 22,9 | 16,0 | 0,0 | 7,4 |
| E177 | 330 | 100 | 2,2 | 0,5 | 14,5 | 36,0 | 9,3 | 13,0 | 0,0 | 7,6 |
| E178 | 300 | 100 | 1,5 | 0,2 | 0,7 | 76,6 | 1,3 | 6,5 | 0,0 | 5,8 |
| <i>3.0 MPa</i> | | | | | | | | | | |
| E179 | 360 | 42,0 | 5,5 | 0,4 | 0,5 | 16,2 | 0,8 | 2,7 | 5,2 | 4,4 |
| E180 | 330 | 37,8 | 2,5 | 0,0 | 0,6 | 25,3 | 0,3 | 1,1 | 1,6 | 1,8 |
| E181 | 300 | 51,4 | 0,2 | 0,1 | 0,2 | 46,1 | 0,2 | 0,6 | 0,3 | 1,2 |

Tabella 23. Attività del campione CAT10 (Ir/Rh) in funzione della P e T [$V_{\text{cat}} = 6,0 \text{ cm}^3$, $W_{\text{cat}} = 2,36 \text{ g}$, $\text{LHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{THN} = 10 \text{ mol/mol}$], [Idroc. C1-C4 = idrocarburi derivanti dal cracking; Par = paraffine; Ol. Cicl. in. = olefine cicliche insature; HC n.i. = idrocarburi non identificati; CAS = cicloalcani (ciclopentani e cicloesani) sostituiti; ACB = alchilbenzeni; DeHN = decaidronaftalene o decalina; NaPH = naftalene].

Il campione presenta una conversione totale solo a 7,0 e 5,0 MPa, che diminuisce a 3,0 MPa al 40-50% circa. Il cracking è elevato a 360 °C e diminuisce sensibilmente alle temperature inferiori. La quantità di DeHN è modesta nelle prove a 360°C, mentre aumenta notevolmente diminuendo la temperatura, in particolare a 7,0 e 5,0 MPa. Nelle prove a 7,0 e 5,0 MPa, le quantità di CAS C₁₀ e di Paraffine C₁₀ diminuiscono con la temperatura mentre a 3,0 MPa il loro quantitativo è trascurabile. La quantità di ACB è sempre modesta (<8%), inoltre il loro quantitativo diminuisce con la temperatura, in particolare nelle prove a 3,0 MPa.

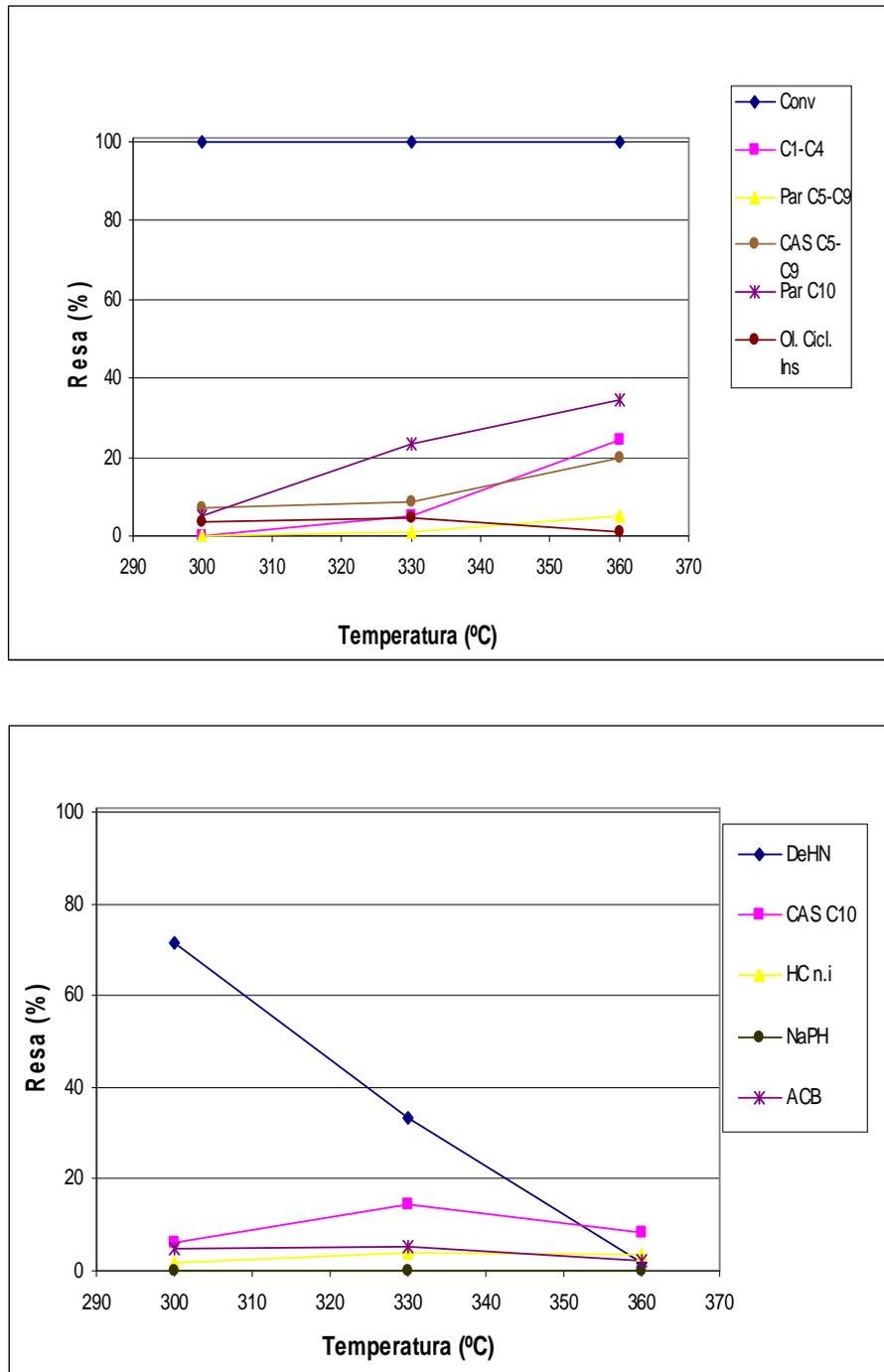


Fig. 93. Resa nei principali prodotti di reazione per CAT10 (Ir/Rh) in funzione della temperatura a 7,0 MPa [condizioni di reazione come in Tabella 23].

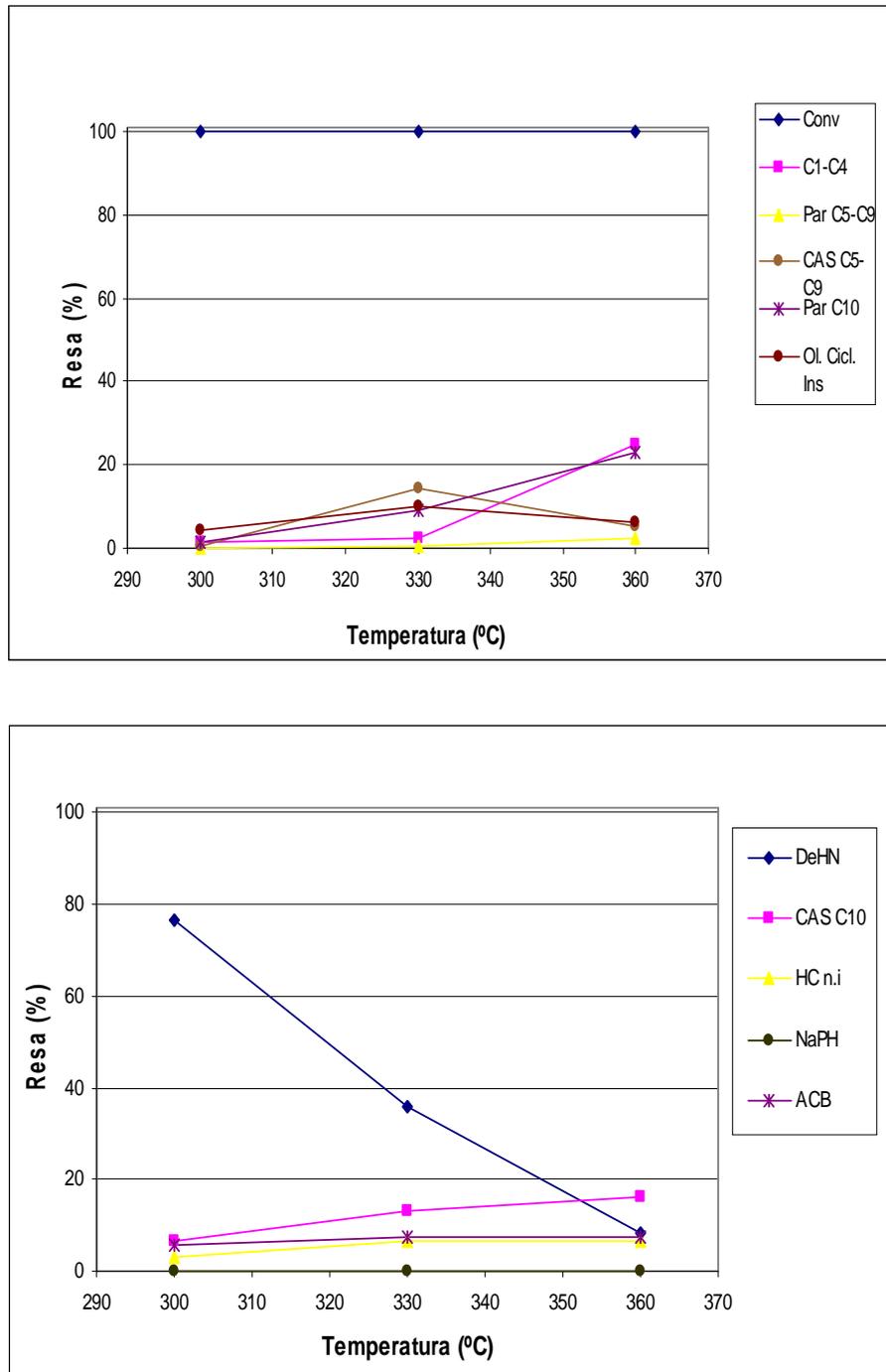


Fig. 94. Resa nei principali prodotti di reazione per CAT10 (Ir/Rh) in funzione della temperatura a 5,0 MPa [condizioni di reazione come in Tabella 23].

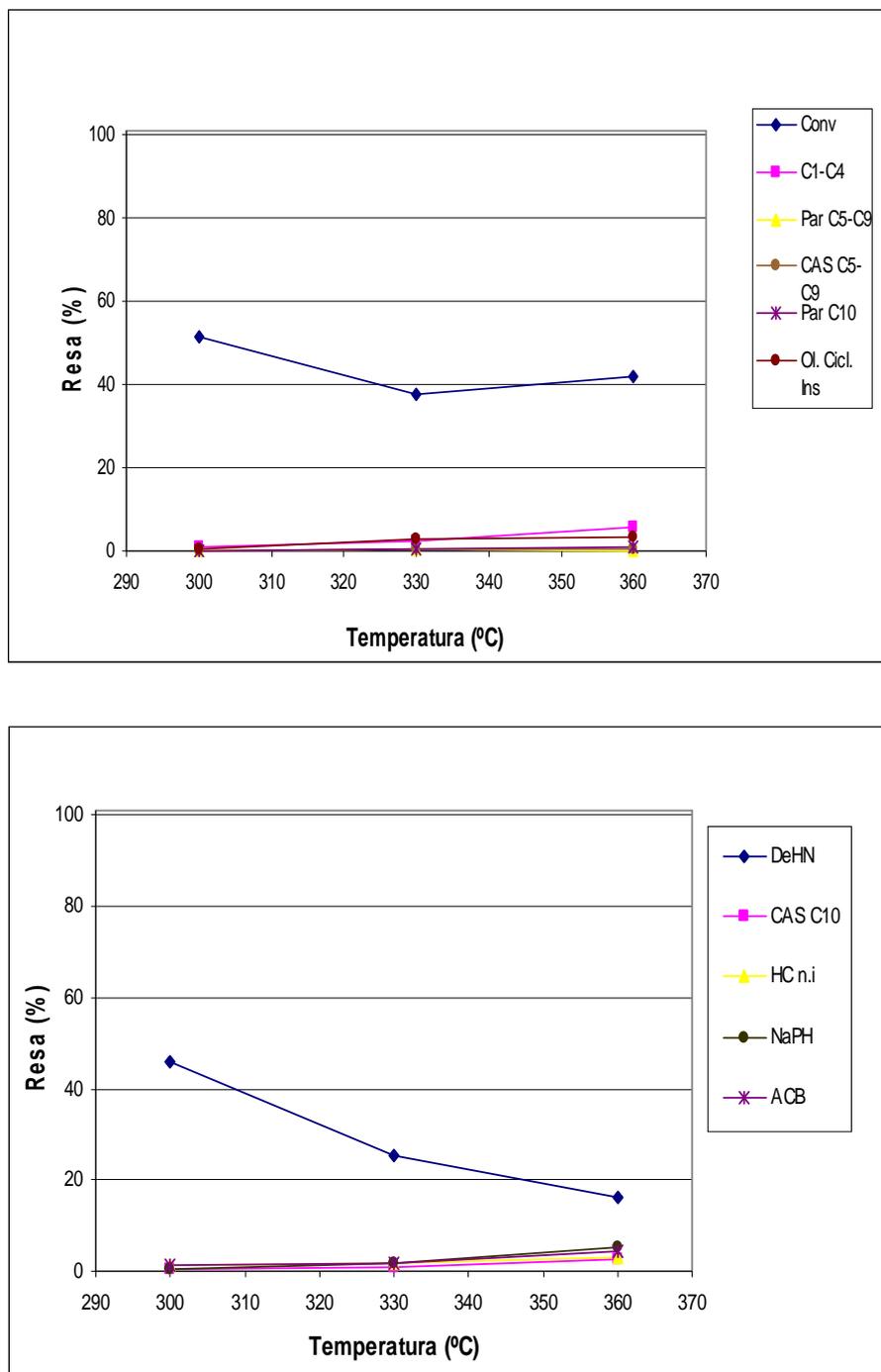


Fig. 95. Resa nei principali prodotti di reazione per CAT10 (Ir/Rh) in funzione della temperatura a 3,0 MPa [condizioni di reazione come in Tabella 23].

Dopo il ciclo catalitico, il catalizzatore conferma l'elevata conversione (Fig. 96), con una notevole diminuzione dell'attività di cracking

(idrocarburi C_1-C_4) ed un aumento rilevante di quella idrogenante (DeHN). È importante sottolineare il forte aumento delle quantità di ACB (circa 3 volte), mentre la resa in CAS C_{10} e Paraffine C_{10} presentano andamenti contrastanti. In conclusione, seppure caratterizzato da un'elevata e stabile attività, questo catalizzatore mostra principalmente una predominante attività idrogenante rispetto a quella idrogenolitica.

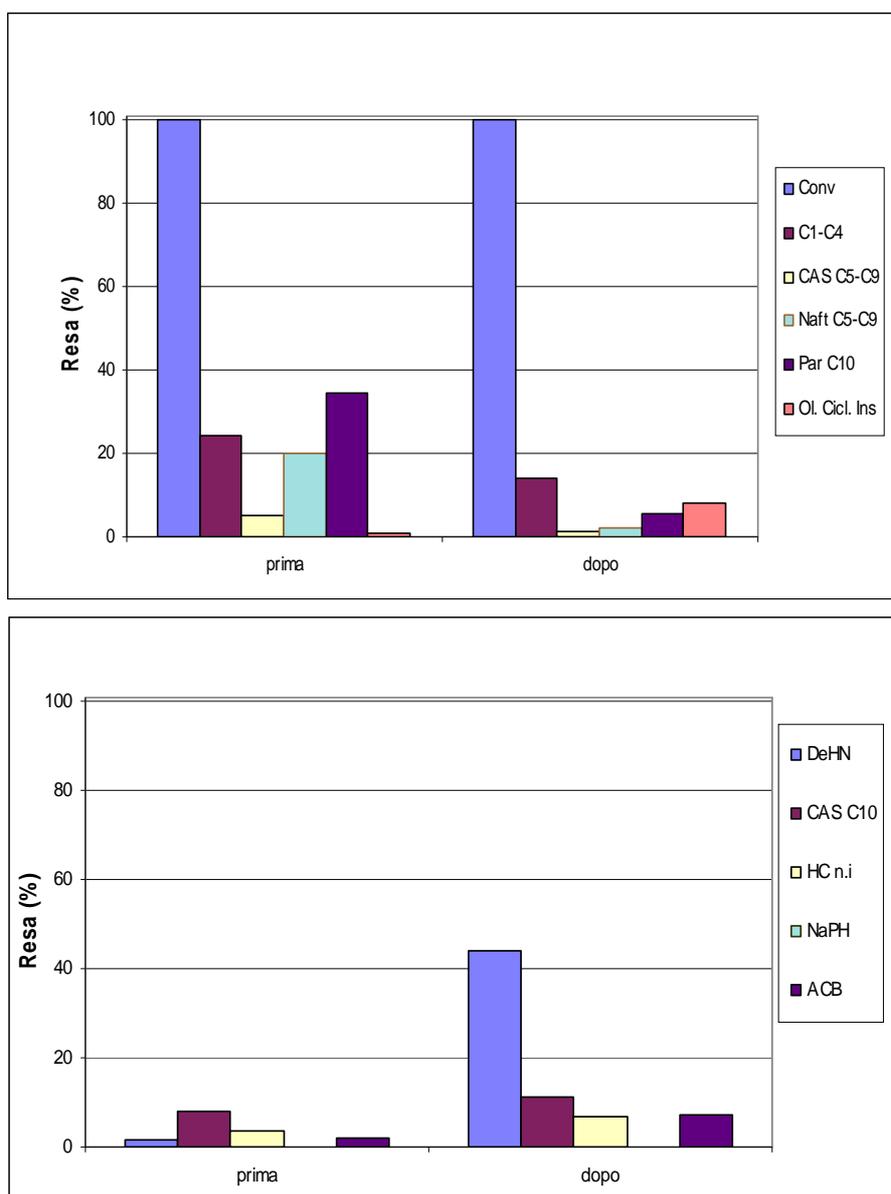


Fig. 96. Attività catalitica a 7,0 MPa e 360°C per il catalizzatore CAT10 prima e dopo il ciclo delle prove catalitiche [condizioni di reazione come in Tabella 23].

4.2.3. Attività catalitiche dei sistemi a base di Ir

Come termine di paragone per l'attività dei catalizzatori bimetallici (CAT7-10) è stata assunta l'attività del catalizzatore monometallico con il più elevato contenuto di Ir (CAT6), che aveva mostrato in precedenza le migliori prestazioni catalitiche (par. 4.2.2.a), in particolare nella resa in alchilbenzeni (ACB) e di prodotti di idrogenolisi/ring-opening del DeHN (HMW), caratterizzati da interessanti valori del numero di cetano (CN). Per tener conto del differente contenuto di fase attiva presente, i dati catalitici sono stati normalizzati per un contenuto unitario (p/p) di metallo (Fig. 97 – 99). La sostituzione di parte dell'Ir con un secondo metallo porta in generale ad una significativa diminuzione dei valori di conversione per il Co (CAT9) ed ancor più per il Pd (CAT8), mentre il Pt (CAT7) mostra un evidente effetto attivante a 3,0 MPa. Il secondo metallo influenza anche la stabilità dei catalizzatori durante il ciclo catalitico, anche se questo effetto non appare facilmente razionalizzabile.

L'aggiunta di un secondo metallo, con l'eccezione del Co (CAT9), diminuisce l'attività nelle reazioni parassite di cracking (idrocarburi leggeri C₁-C₄), che rappresenta una perdita netta nell'economia del processo. Viceversa, l'attività idrogenante con formazione di DeHN, (che pur incrementando il CN comporta un sensibile consumo di H₂) è in generale favorita nei sistemi bimetallici, con incrementi significativi in particolare per quelli contenenti Pt (CAT7, a tutte le pressioni), Pd (CAT4 a 7,0 e 5,0 MPa) e Rh (CAT10 a 5,0 3,0 MPa).

Relativamente ai prodotti più interessanti sotto il profilo dell'incremento del CN, si osserva come il catalizzatore contenente Rh (CAT10) mostri un netto effetto attivante nell'idrogenolisi/ring-opening del DeHN, con valori di resa in HMW superiori, in particolare a 360 °C, temperatura alla quale anche il Pt (CAT7) mostra un incremento di attività, seppure inferiore a quello legato al Rh. Viceversa, la sostituzione di parte dell'Ir provoca in generale una diminuzione dell'attività di apertura dell'anello saturo del THN con formazione di ACB, con effetti più marcati per CAT8 (Pd) e CAT9 (Co).

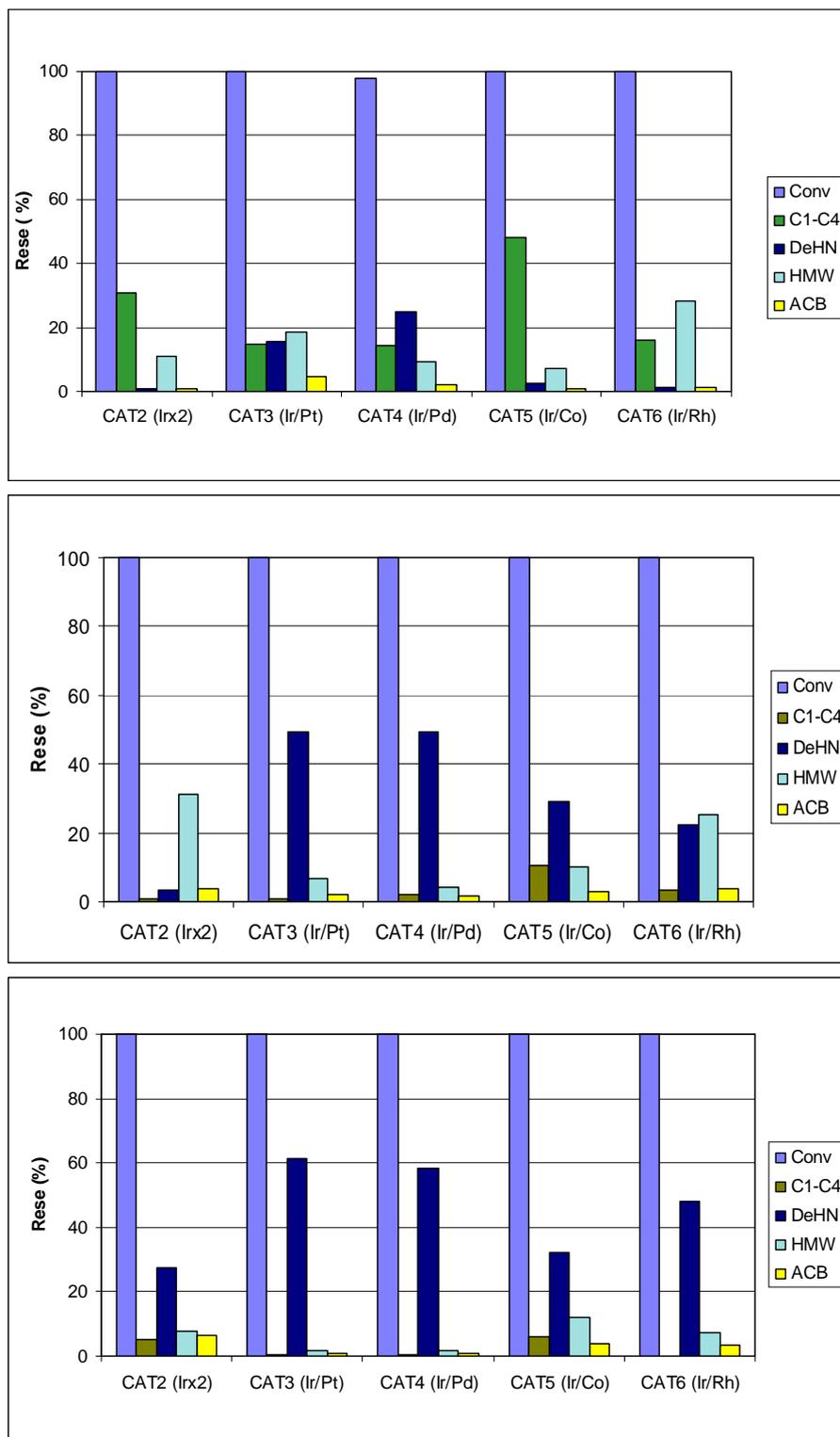


Fig. 97. Rese nei prodotti di reazione a 7,0 MPa per i catalizzatori bimetallici CAT 6-10 [HMW = paraffine C₁₀ + cicloalcani sostituiti (CAS) C₁₀; condizioni di reazione come in tabella 23].

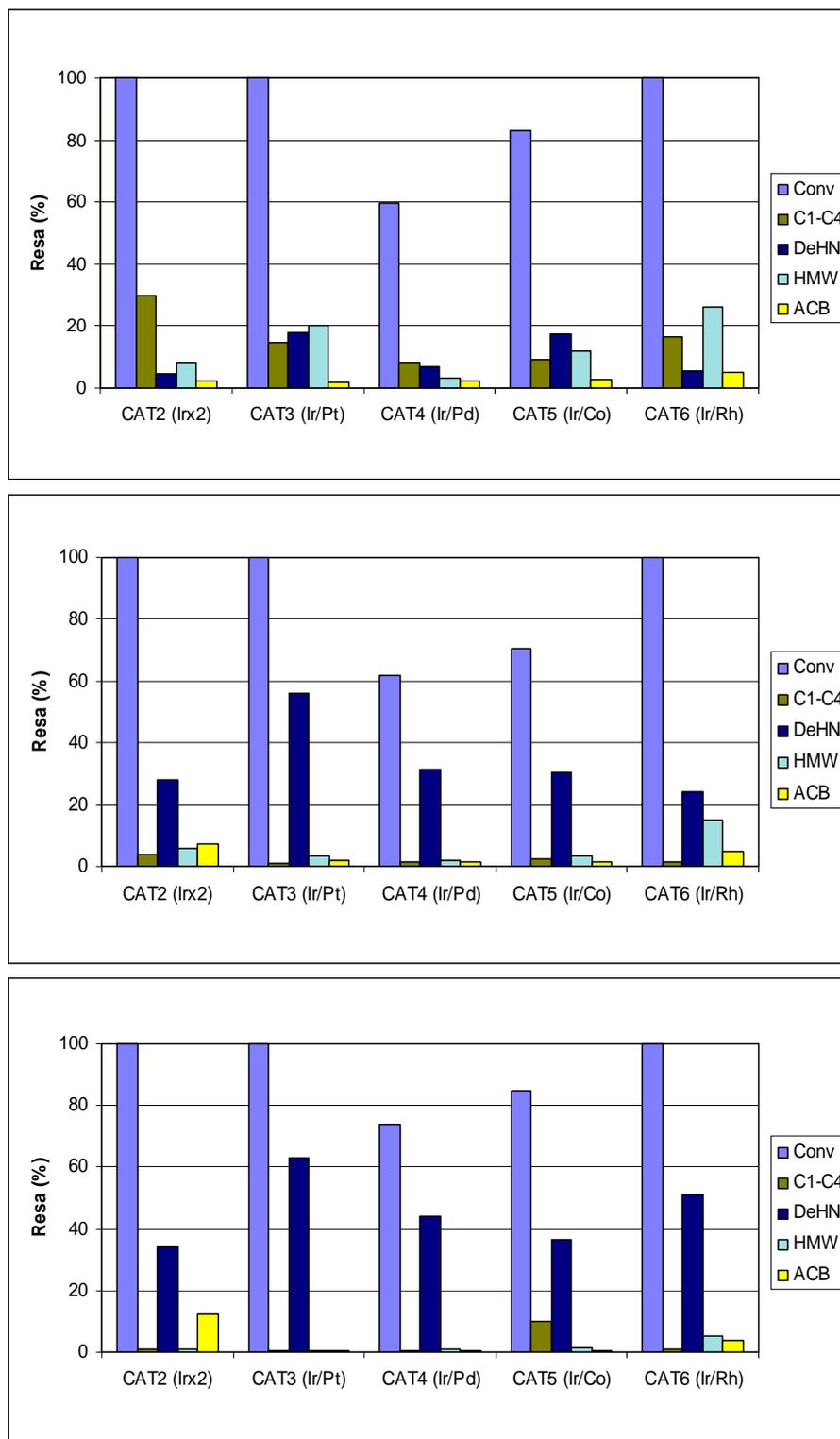


Fig. 98. Rese nei prodotti di reazione a 5,0 MPa per i catalizzatori bimetallici CAT 6-10 [HMW = paraffine C₁₀ + cicloalcani sostituiti (CAS) C₁₀; condizioni di reazione come in tabella 23].

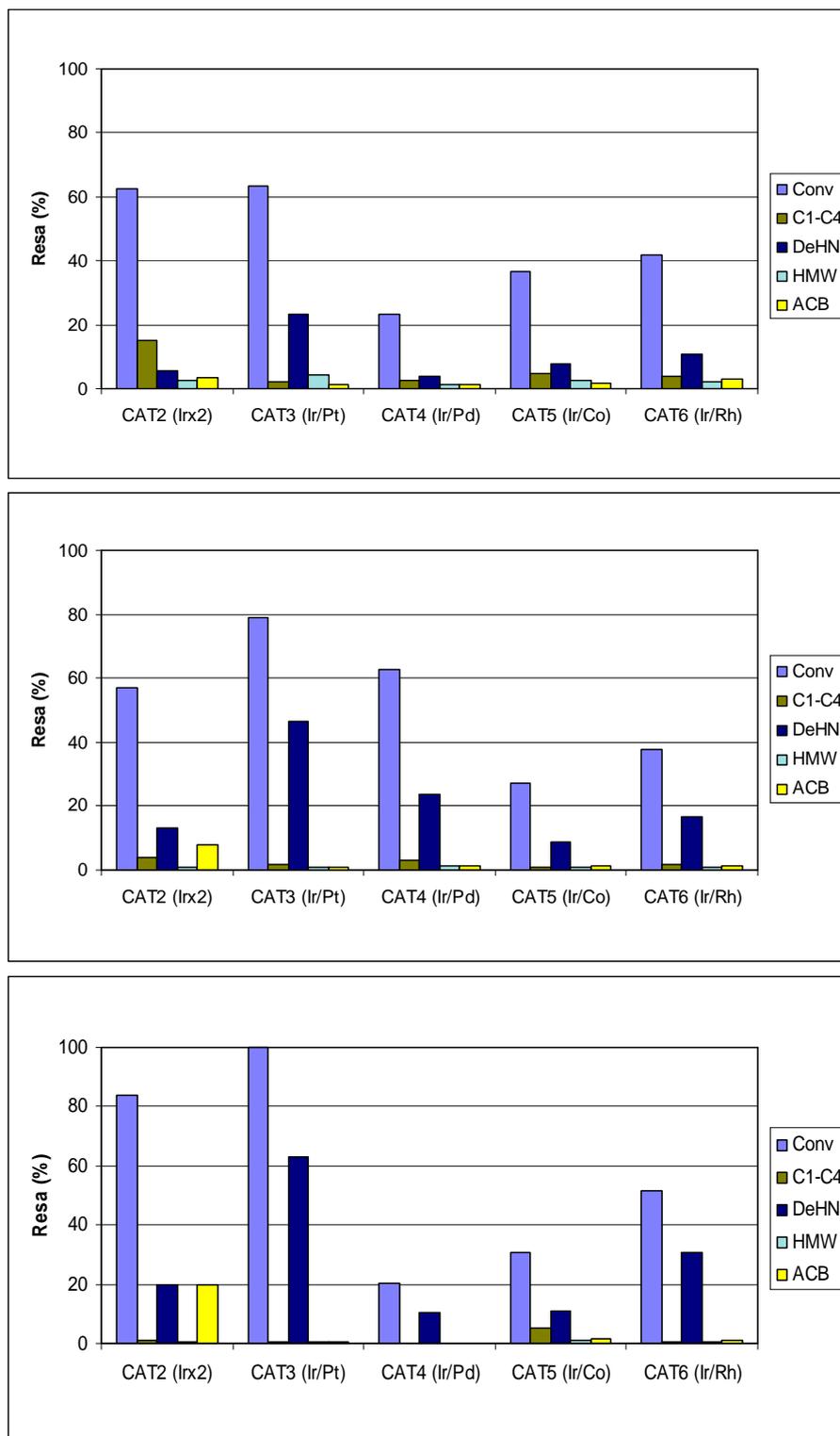


Fig. 99. Rese nei prodotti di reazione a 3,0 MPa per i catalizzatori bimetallici CAT 6-10 [HMW = paraffine C₁₀ + cicloalcani sostituiti (CAS) C₁₀; condizioni di reazione come in tabella 23].

4.3. RUOLO DELL'ACIDITÀ DEL SUPPORTO

4.3.1. Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori a base di Ir su supporti a differente acidità

| | Si/Al | Area superficiale (m ² /g) | Volume totale dei pori (cm ³ /g) | Dispersione metallica (%) |
|--|-------|--|--|------------------------------|
| Ir1%MSA | 100:1 | 404 | 0,956 | 46 |
| Ir1%S40 | 40:60 | 319 | 0,868 | 54 |
| Ir1%V250 | 10:90 | 278 | 0,675 | 82 |
| Ir1%MgAl₂O₄ | — | 15 | 0,111 | 30 |

Tabella 24. Caratterizzazione chimico-fisica dei campioni calcinati a 360°C.

Lo studio sul ruolo dell'acidità è stato effettuato utilizzando un supporto commerciale SIRAL[®]/SIRALOX[®] 40/340-900 (Sasol Germany) (rapporto molare SiO₂ : Al₂O₃ di 40 : 60), una silice-allumina commerciale VERSAL[®] 250 (rapporto molare SiO₂ : Al₂O₃ di 10 : 90) ed uno spinello MgAl₂O₄.

La Tabella 24 mostra come nel caso dei campioni Si/Al, l'area superficiale ed il volume dei pori siano proporzionali al quantitativo di SiO₂, mentre la dispersione metallica presenta un andamento opposto, rimanendo però buona per tutti i campioni.

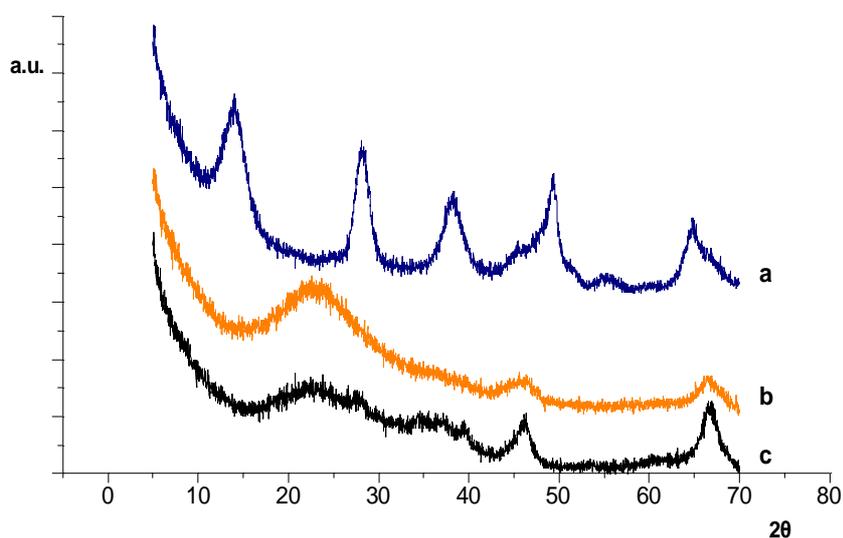


Fig. 100. Spettri XRD dei campioni supportati su silici-allumine e calcinati a 360°C prima della reazione; (Ir/V250 =a), (Ir/MSA=b), (Ir/S40=c).

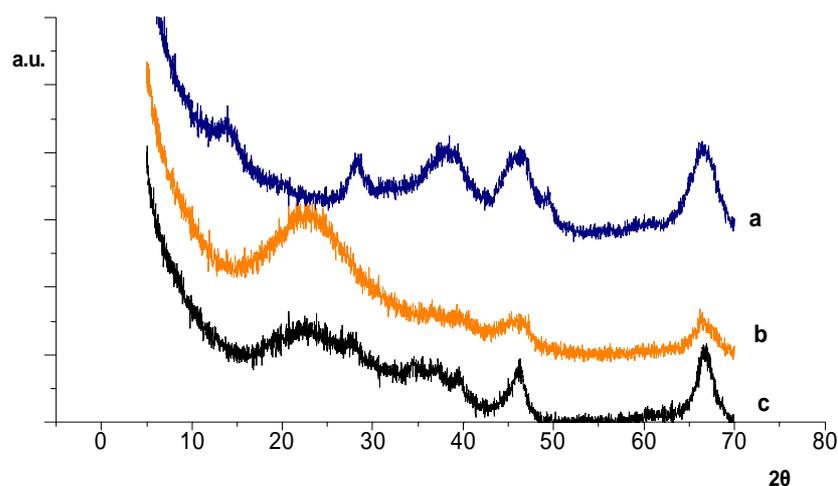


Fig. 101. Spettri XRD dei campioni supportati su silici-allumine e calcinate a 360 °C dopo reazione; (Ir/V250 =a), (Ir/MSA=b), (Ir/S40=c).

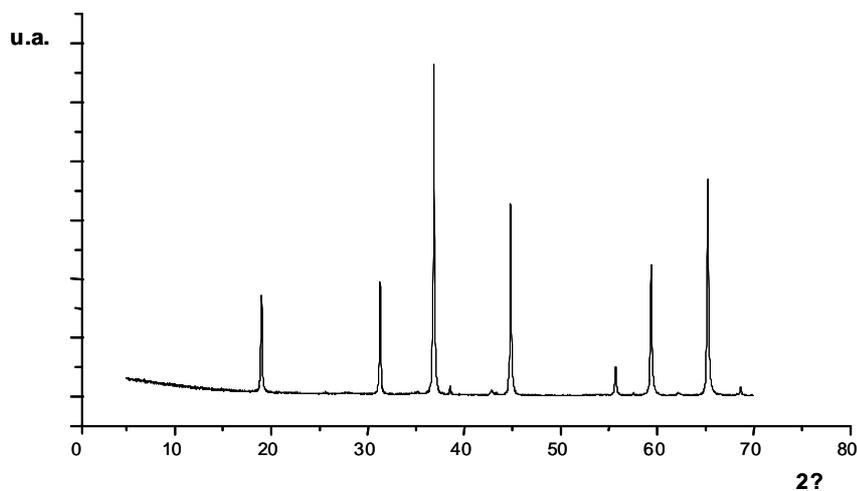


Fig. 102. Spettro XRD del campione Ir1%MgAl₂O₄ prima della reazione calcinata a 360 °C.

L'analisi XRD conferma per tutti i campioni l'elevata dispersione del metallo, con l'assenza dei riflessi tipici (Fig. 101-102). I campioni supportati su MSA ed S40 presentano struttura prevalentemente amorfe, mentre il campione su V250 mostra i riflessi tipici della boehmite. Anche dopo reazione, l'analisi non evidenzia la presenza dei riflessi relativi al metallo (Fig. 101), mentre il supporto su V250 evidenzia una significativa amorfizzazione.

| | Acidità di Brønsted $\mu\text{mol/g}$ | Acidità di Lewis $\mu\text{mol/g}$ |
|----------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| Ir1%SiraloX40 | 38 | 105 |
| Ir1%MSA | 14 | 163 |
| Ir1%V250 | 0 | 577 |

Tabella 25. Acidità totale e distribuzione dei siti acidi ottenuti per analisi FT-IR.

La Tabella 25 mostra come l'acidità totale sia funzione del quantitativo di Al_2O_3 presente: tuttavia mentre l'acidità di Brønsted mostra un netto andamento, quella di Lewis, sembra risentire meno del quantitativo di allumina presente.

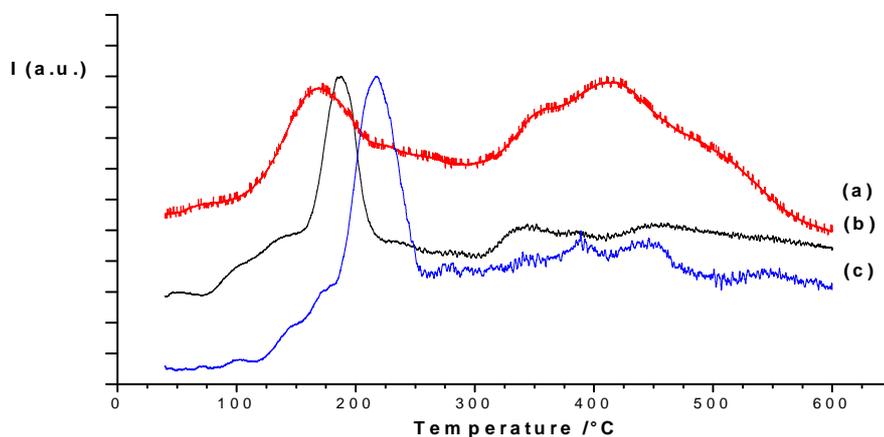


Fig. 103. Profili TPR dei campioni Ir1%MSA (a), Ir1%S40 (b) ed Ir1%V250 (c), prima delle prove catalitiche.

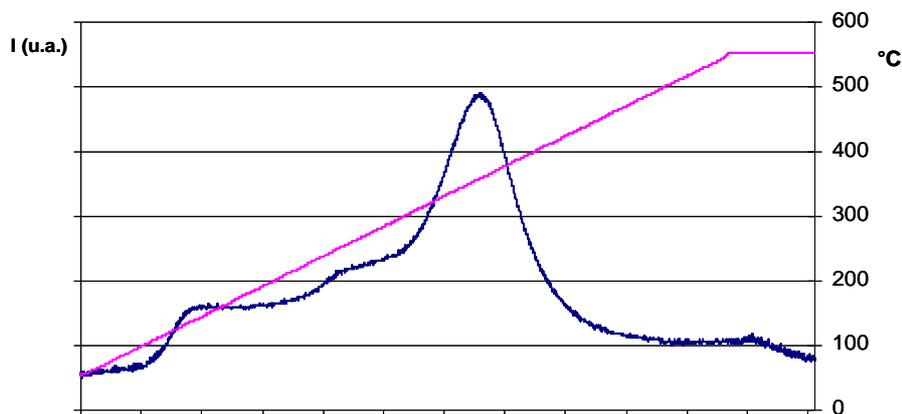


Fig. 104. Profilo TPR del campione Ir1%MgAl₂O₄ prima delle prove catalitiche.

Le analisi TPR evidenziano risultano per tutti i campioni due intervalli di riduzione (Fig. 103 e 104): la regione a bassa temperatura (250-275 °C), può essere attribuita alla riduzione dell'ossigeno legato alla superficie del supporto [182] o a quella di particelle metalliche piccole e ben disperse. La seconda regione a $T > 300$ °C corrisponde alla riduzione di grosse particelle di IrO_x , fortemente interagenti con il supporto [183-186]. Questa ipotesi è confermata anche dall'analisi XPS (Fig. 105 – 112). In particolare negli spettri del campione Ir/MgAl₂O₄ (Fig 110) e dell'Ir/MSA (Fig. 111) sono visibili sia i riflessi dell'Ir⁰ (a circa 61 e 64 e.V.) che dell'Ir^{III} (a 62 e 65 e.V.), a conferma della forte interazione tra metallo e supporto. Al contrario, le analisi effettuate dopo calcinazione e reazione mostrano solo la presenza di Ir⁰.

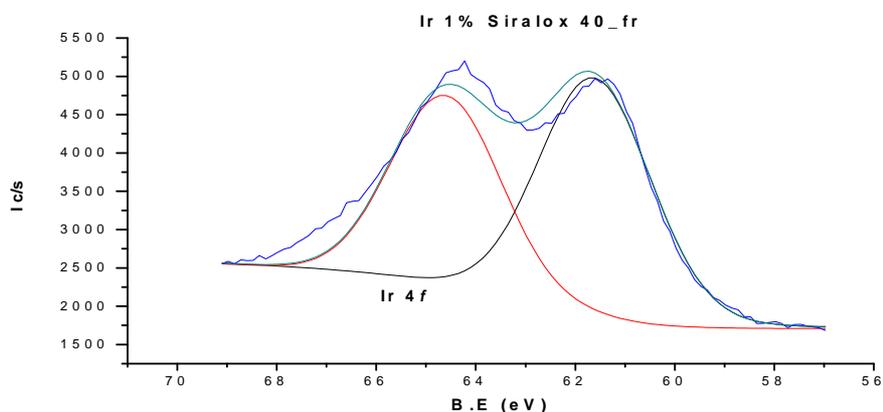


Fig. 105. Profilo XPS dell'Ir 4f nel campione Ir1%S40 dopo calcinazione a 360°C.

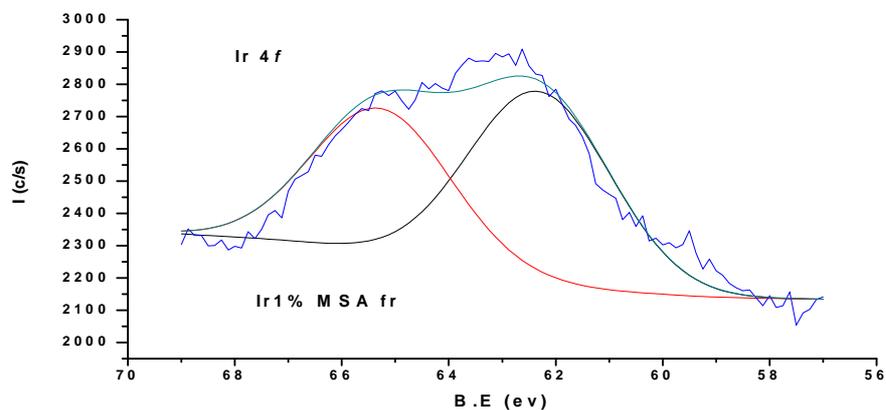


Fig. 106. Profilo XPS dell'Ir 4f nel campione Ir1%MSA dopo calcinazione a 360°C.

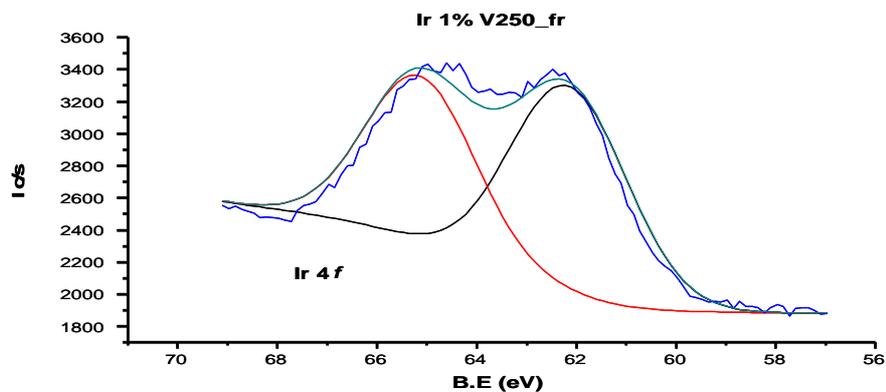


Fig. 107. Profilo XPS dell'Ir 4f nel campione Ir1% V250 dopo calcinazione a 360°C.

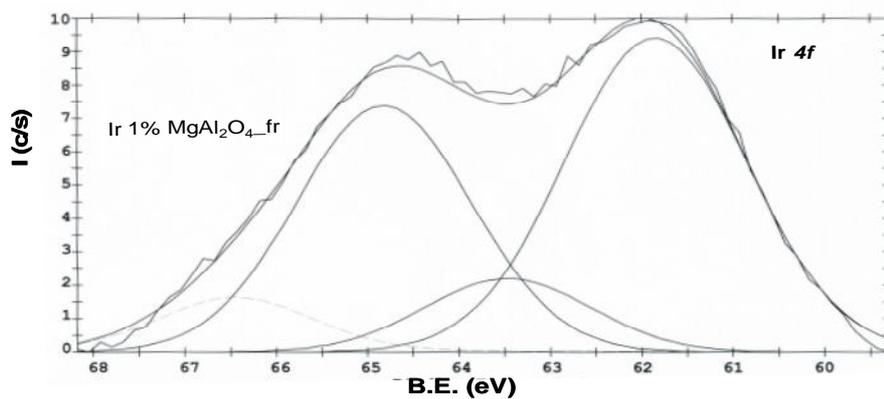


Fig. 108. Profilo XPS dell'Ir 4f nel campione Ir1%MgAl₂O₄ dopo calcinazione a 360°C.

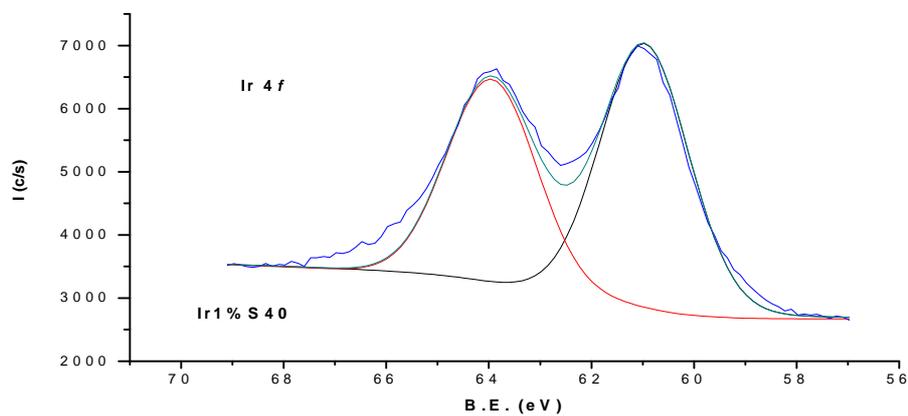


Fig. 109. Profilo XPS dell'Ir 4f nel campione Ir1%S40 dopo calcinazione e riduzione a 360°C.

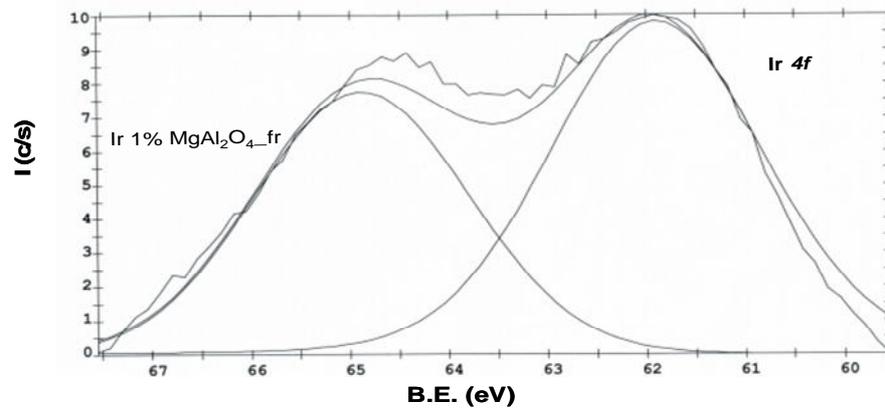


Fig. 110. Profilo XPS dell'Ir 4f nel campione Ir1%MgAl₂O₄ dopo calcinazione a 360°C e riduzione.

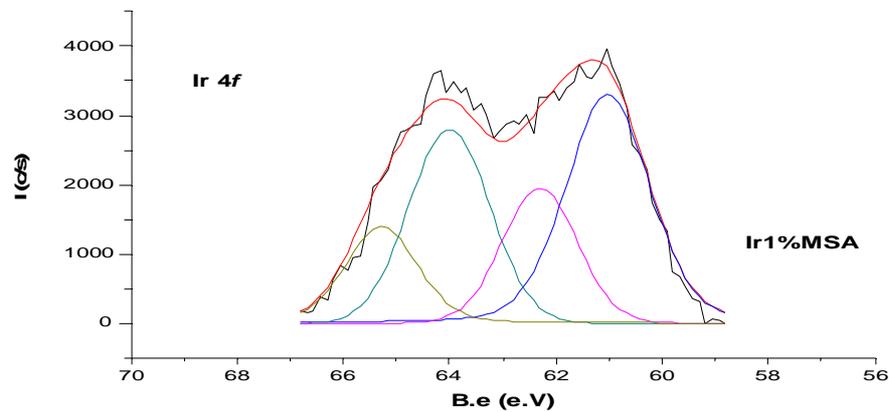


Fig. 111. Profili XPS dell'Ir 4f nel campione Ir1%MSA dopo calcinazione 360°C e riduzione.

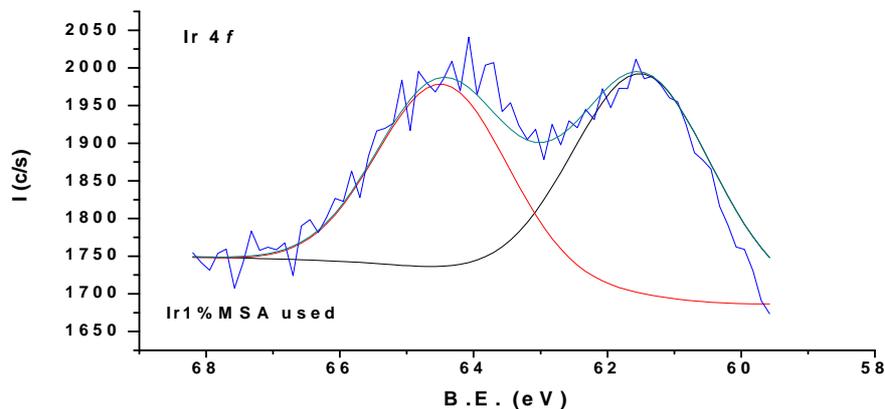


Fig. 112. Profilo XPS dell'Ir 4f nel campione Ir1%MSA dopo reazione.

Confrontando i dati riportati in Tabella 26 con quelli della Tabella 24 si osserva come l'analisi XPS confermi i rapporti Si/Al per i campioni Ir1%S40 ed Ir1%V250, mentre l'aggiunta di allumina come legante nel processo di formatura del catalizzatore Ir1%MSA riduce notevolmente questo rapporto, modificandone significativamente le proprietà acide (Tabella 25). Anche la concentrazione dell'Ir superficiale sembra essere proporzionale al rapporto Si/Al per Ir1%S40 ed Ir1%V250, mentre nel caso di Ir1%MSA si riscontra una concentrazione superficiale indipendente da questo rapporto.

| | O (%) | Al (%) | Si (%) | Ir (%) | Mg(%) |
|--|-------|--------|--------|--------|-------|
| Ir1%S40 | 49,87 | 22,45 | 21,47 | 6,2 | X |
| Ir1%MSA | 52,86 | 17,51 | 28,48 | 1,15 | X |
| Ir1%V250 | 52,50 | 42,08 | 3,79 | 1,63 | X |
| Ir1%MgAl₂O₄ | 53,37 | 29,35 | X | 0,61 | 12,67 |

Tabella 26. Concentrazione degli elementi nei campioni studiati.

L'analisi TEM conferma la buona dispersione del metallo; tuttavia nelle figure 113 – 116 è possibile osservare anche la presenza di metallo sinterizzato, suggerendo la necessità di un'ottimizzazione della procedura di riduzione. Le dimensioni del metallo sono comunque tali da non essere rivelate dall'analisi XRD.

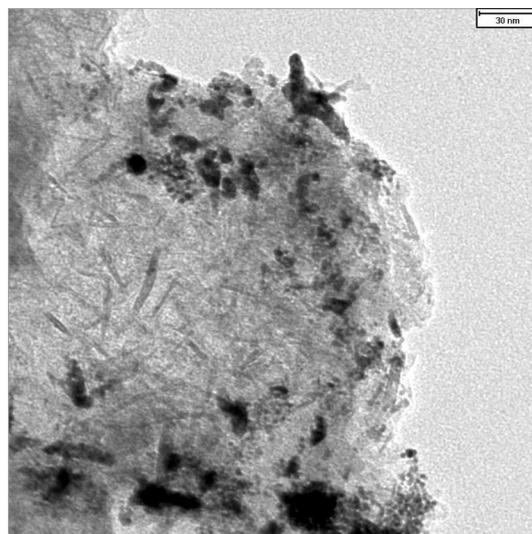


Fig. 113. Immagine TEM del campione Ir1%S40 calcinato a 360°C e ridotto.

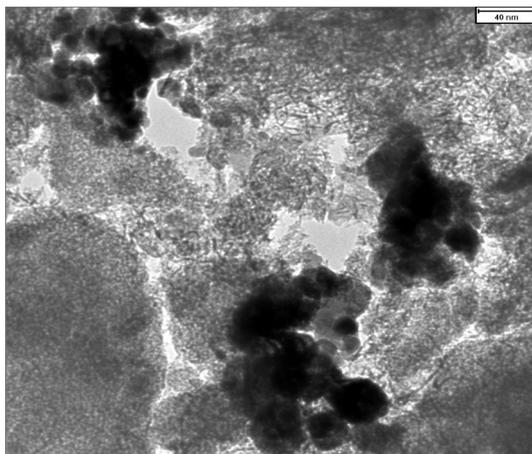


Fig. 114. Immagine TEM del campione Ir1%MSA calcinato a 360°C e ridotto.

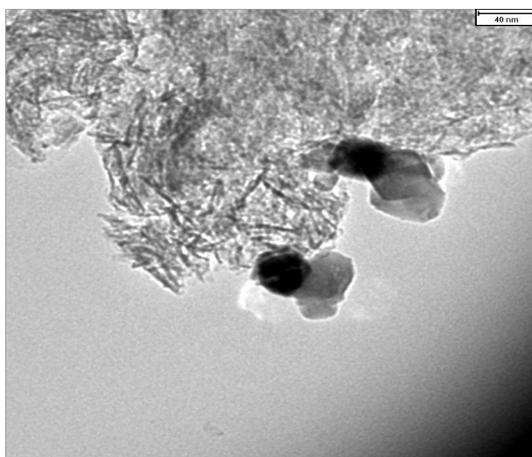


Fig. 115. Immagine TEM del campione Ir1%V250 calcinato a 360°C e ridotto.

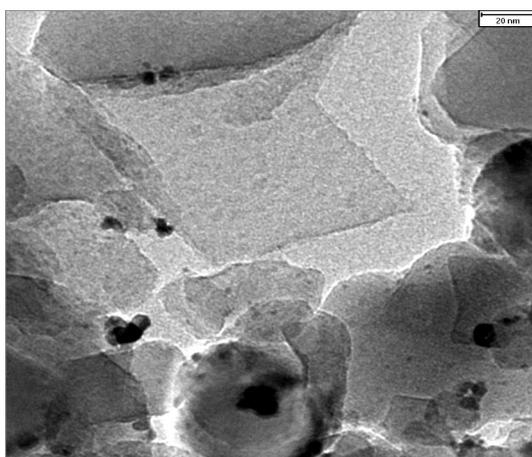


Fig. 116. Immagine TEM del campione Ir1%MgAl₂O₄ calcinato a 360°C e ridotto..

4.3.2. Attività catalitica

L'attività catalitica è stata studiata in funzione della temperatura (360 – 300 °C) e della pressione (7.0 – 3.0 MPa) (Fig. 118 – 120). Tutti i catalizzatori presentano una conversione elevata solo ad alta pressione (7.0 e 5.0 MPa) con l'eccezione del campione Ir1%V250 che presenta sempre conversione totale. In nessun caso si è osservata produzione di NaPH, mentre il DeHN (cis e trans ottenuto nell'idrogenazione completa del THN sui siti metallici) è presente in quantità consistenti in tutte le prove, divenendo a 300 °C il prodotto principale. Risulta inoltre come elevate quantità di prodotti ad elevato peso molecolare ottenuti per idrogenolisi/ring-opening e Paraffine C₁₀ specialmente ad alta temperatura ed alta pressione, siano ottenute per i supporti con pori di grandi dimensioni (MSA e S40), mentre nel caso di V250 le dimensioni dei pori (Tabella 25) suggeriscono la presenza di fenomeni diffusionali.

L'elevata acidità di Lewis nel campione Ir1%V250 potrebbe essere responsabile della notevole formazione di prodotti leggeri C₁-C₉, mentre l'aumento del DeHN a bassa temperatura potrebbe essere dovuto alla deposizione di coke sui siti acidi. Per Ir1%S40 i prodotti principali a 360 °C e 7.0 MPa sono le Paraffine C₁₀ (45% di resa) che diminuiscono al diminuire della temperatura in favore del DeHN e dei prodotti leggeri. Questo può essere dovuto alla deposizione di coke che inibisce sia l'isomerizzazione scheletrale del THN favorendo l'idrogenazione totale, la dealchilazione e le reazioni consecutive di cracking sulle Paraffine C₁₀. Lo stesso andamento legato alla temperatura è osservabile per Ir1%MSA, nel quale tuttavia la DeHN e i prodotti di idrogenolisi/ring-opening C₁₀ (ROP) diventano i prodotti principali. Questi risultati possono essere interpretati considerando lo Schema riportato in figura 117.

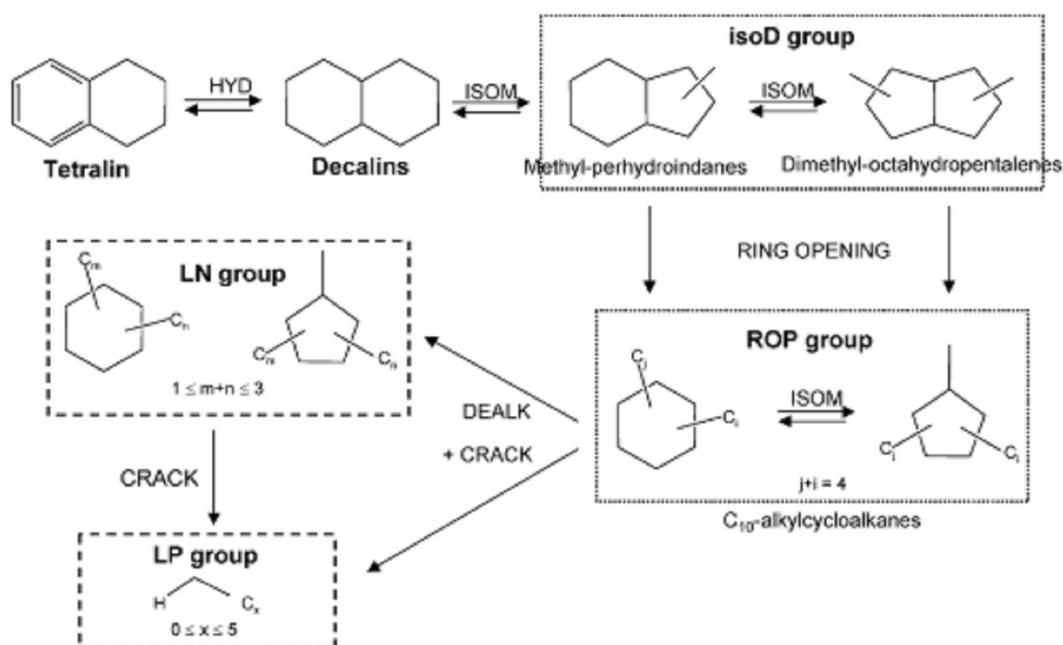


Fig. 117. Meccanismo di reazione semplificato per l'idroconversione del THN su catalizzatori bifunzionali; (LP= paraffine C₃-C₆), (LN= naftaleni leggeri), (DEC=decalina cis- e trans-), (isoD= metil-peridroindani e dimetil-idropentaleni) e (ROP= Prodotti di ring-opening C₁₀) [187].

Il THN è dapprima idrogenato sui siti metallici, producendo una miscela di cis- e trans-DeHN, che isomerizza a metil-peridroindano e dimetil-ottaidroipentalene (raggruppati come isoD), con rispettivamente uno e due anelli C5. L'isomerizzazione scheletrale (ring contraction) degli anelli naftenici C6 può avvenire mediante un meccanismo di protonazione del ciclopropano [187]. Arribas et al. hanno recentemente evidenziato come l'attivazione iniziale del DeHN avvenga attraverso un meccanismo bifunzionale, che coinvolge sia i siti metallici che quelli acidi [188]. Il ring opening avviene attraverso una β -scissione di un legame C-C endociclico, portando ad una miscela di C₁₀-alchilcicloesani e C₁₀-alchilciclopentani (ROP). È stato evidenziato inoltre [189] come il ring opening diretto di un idrocarburo ciclico a sei sia meno favorito rispetto a quello di un idrocarburo a cinque, richiedendo l'isomerizzazione del cicloesano a metilciclopentano.

I parametri principali che influenzano la distribuzione dei prodotti nell'idroconversione degli aromatici su catalizzatori bifunzionali

metallo/supporto acido sono la densità e la forza dei siti acidi di Brønsted [190, 191]. Diminuendo l'acidità di Brønsted come nel caso di Ir1%MSA (rispetto a Ir1%S40), aumenta la selettività nei prodotti ad elevato CN (ROP, DeHN e ACB) mentre diminuisce la quantità di prodotti leggeri, con differenze di comportamento che rispecchiano le differenze di forza acida. Questo può essere attribuito al minor contributo del meccanismo bifunzionale nell'isomerizzazione iniziale del DeHN, quando aumenta la distanza tra centro metallico e quello acido [188]. La minor quantità di ROP e ACB osservata nel caso di Ir1%S40 potrebbe essere dovuta, almeno in parte, all'elevata acidità dei siti di Brønsted del supporto (Tabella 25), che favorisce le reazioni di cracking dei ROP a prodotti leggeri.

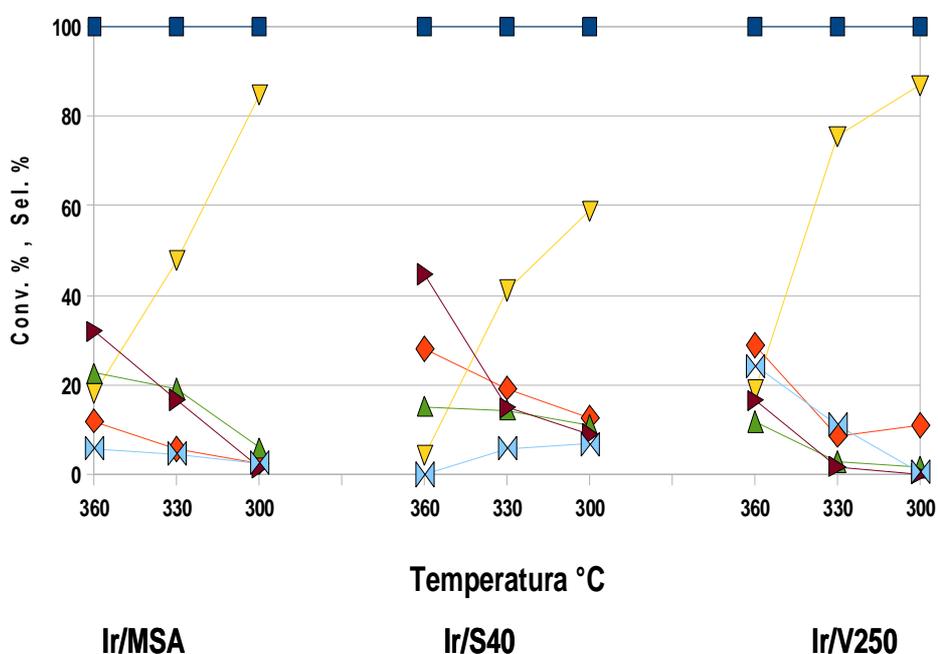


Fig. 118. Conversione e selettività per i differenti catalizzatori in funzione della temperatura a 7.0 MPa; (Conv: ■), (Cracking C₁-C₉: ◆), (DeHN :▼), (ROP C₁₀: ▲), (Paraffine C₁₀: ▶), (ACB: ▶◀), $V_{cat} = 6,0 \text{ cm}^3$, $LHSV = 1 \text{ h}^{-1}$, $H_2/THN = 10 \text{ mol/mol}$].

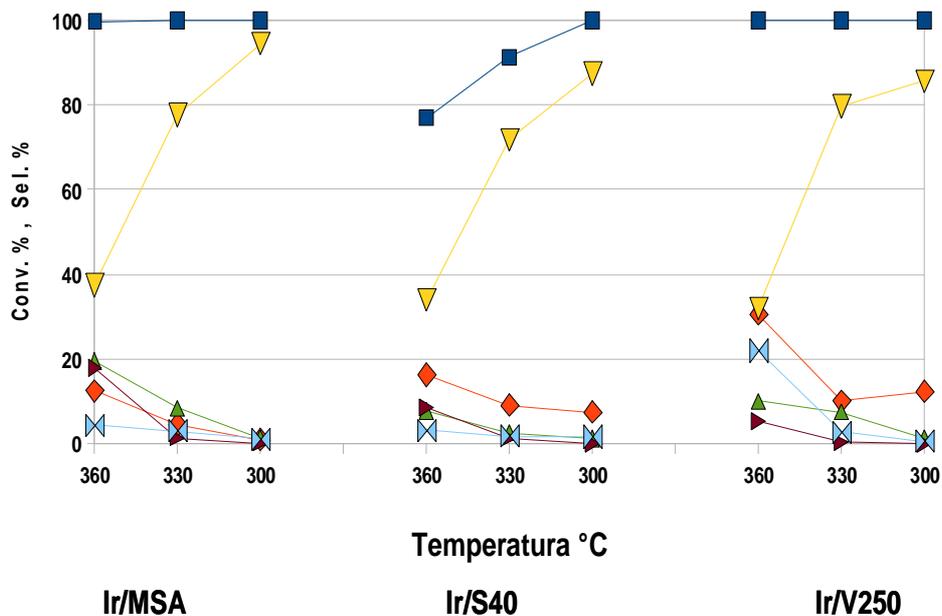


Fig. 119. Conversione e selettività per i differenti catalizzatori in funzione della temperatura a 5.0 MPa; (Conv: ■), (Cracking C₁-C₉: ◆), (DeHN : ▼), (ROP C₁₀: ▲), (Paraffine C₁₀: ▶), (ACB: ▶◀), V_{cat}= 6,0 cm³, LHSV = 1 h⁻¹, H₂/THN = 10 mol/mol].

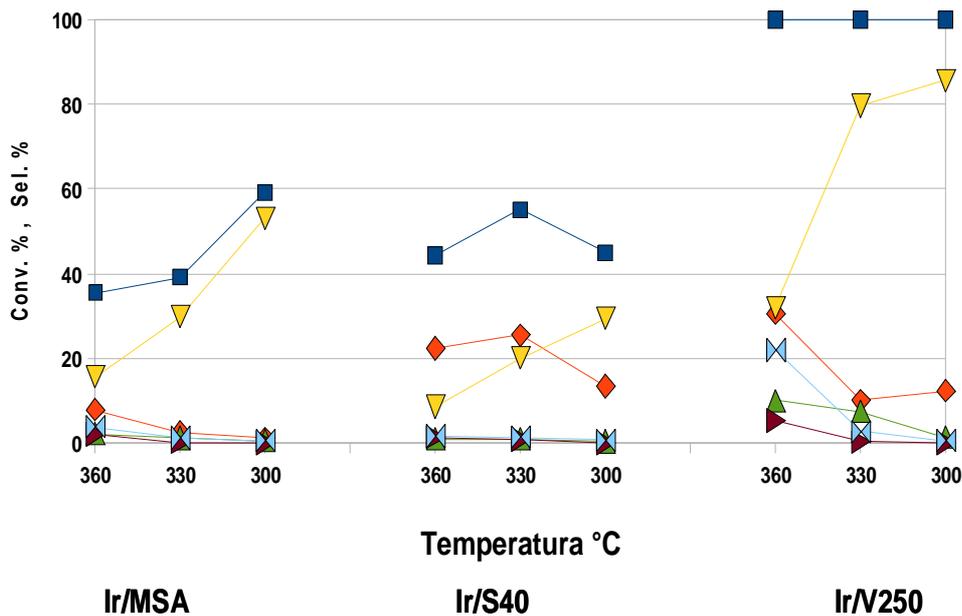


Fig. 120. Conversione e selettività per i differenti catalizzatori in funzione della temperatura a 3.0 MPa; (Conv: ■), (Cracking C₁-C₉: ◆), (Decalina : ▼), (ROP C₁₀: ▲), (Paraffine C₁₀: ▶), (ACB: ▶◀), V_{cat}= 6,0 cm³, LHSV = 1 h⁻¹, H₂/THN = 10 mol/mol].

Risulta pertanto evidente come il campione Ir1%MSA rappresenti la scelta migliore per la reazione di idrogenolisi/ring-opening di THN, esibendo il giusto compromesso tra quantitativo di metallo ed acidità del supporto. Questo catalizzatore presenta infatti le migliori rese nei prodotti ad elevato CN (DeHNa, ROP C₁₀, Paraffine C₁₀), senza una significativa formazione di prodotti non utili, derivanti da reazioni di cracking (frazioni C₁-C₉).

Per scindere il contributo dovuto al metallo da quello del supporto, si è comparata l'attività del campione Ir1%MSA con quella del campione Ir1%MgAl₂O₄ privo di acidità (Fig. 121 – 123). Entrambi i catalizzatori presentano la massima conversione solo a 7.0 e 5.0 MPa, mentre a 3.0 MPa l'attività aumenta considerevolmente diminuendo la temperatura (Fig. 123). Tuttavia per entrambi i catalizzatori a 3.0 MPa e 360 °C, DeHN ed i composti leggeri C₁-C₉ risultano essere i prodotti principali. In accordo con il ruolo dell'acidità nel catalizzatore per Ir1%MSA i prodotti principali a 360 °C e 7.0 MPa sono le Paraffine e i ROP C₁₀, derivanti dall'isomerizzazione dell'anello catalizzata dalla funzione acida, seguita dall'idrogenazione/idrogenolisi sul sito metallico. Al contrario, nel campione privo di acidità (Ir1%MgAl₂O₄) la funzione idrogenolitica/idrogenante è predominante, mentre sono trascurabili i prodotti derivati dall'isomerizzazione del THN. Ad elevata temperatura i prodotti principali sono i composti leggeri C₁-C₉, il DeHN e gli ACB.

In particolare, per giustificare la presenza di ACB, si può ipotizzare un meccanismo con due possibili vie: nel primo caso THN ed H₂ sono adsorbiti sui siti metallici adiacenti, l' H₂ si lega all'anello insaturo ed il DeHN risultante viene desorbito. Nel secondo caso, H₂ e THN sono adsorbiti su posizioni distanti tra loro e quindi la carica parzialmente negativa dell'anello insaturo destabilizza i legami dell'anello saturo e permette la rottura del legame C-C saturo da parte dell'H₂, con formazione di prodotti leggeri C₁-C₉ e/o ACB. Nelle prove ad alta temperatura risulta favorita quest'ultima via, mentre al contrario nelle prove a bassa temperatura ($\leq 330^{\circ}\text{C}$) è favorita la formazione di DeHN.

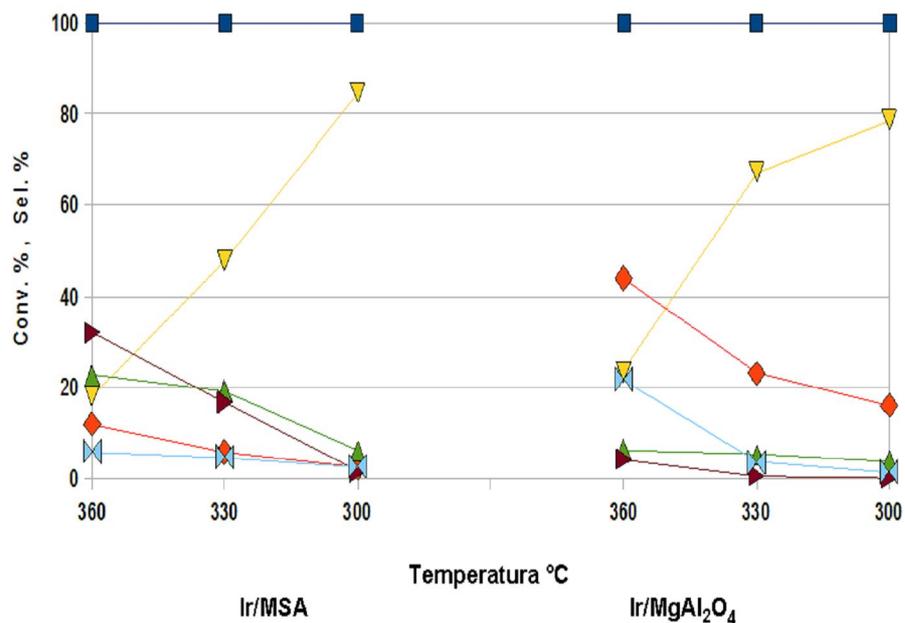


Fig. 121. Conversione e selettività per i differenti catalizzatori in funzione della temperatura a 7.0 MPa; (Conv: ■), (Cracking C₁₋₉: ◆), (DeHN: ▼), (ROP C₁₀: ▲), (Paraffine C₁₀: ▶), (ACB: ▶◀), [$V_{\text{cat}} = 6,0 \text{ cm}^3$, LHSV = 1 h⁻¹, H₂/THN = 10 mol/mol].

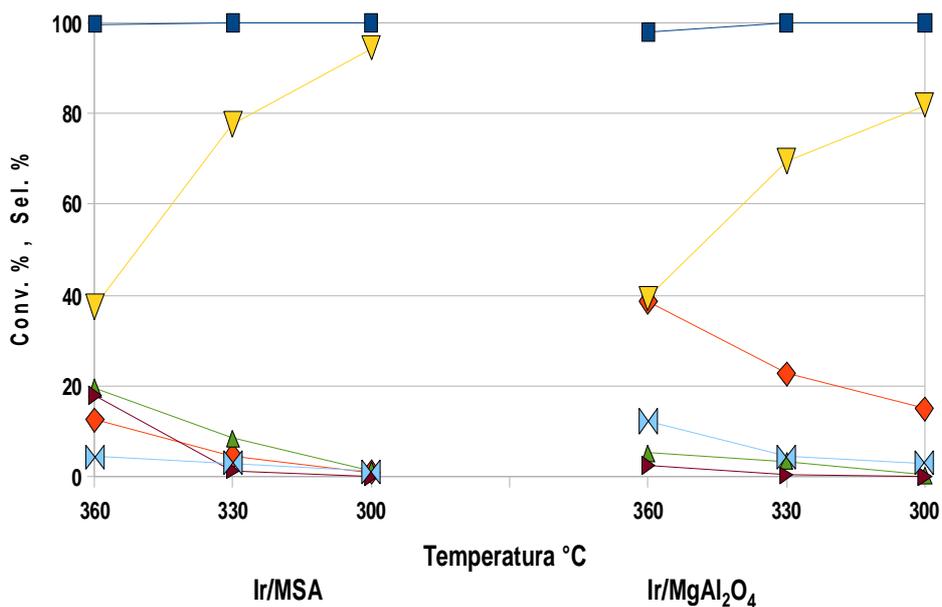


Fig. 122. Conversione e selettività per i differenti catalizzatori in funzione della temperatura a 5.0 MPa; (Conv: ■), (Cracking C₁₋₉: ◆), (DeHN: ▼), (ROP C₁₀: ▲), (Paraffine C₁₀: ▶), (ACB: ▶◀), [$V_{\text{cat}} = 6,0 \text{ cm}^3$, LHSV = 1 h⁻¹, H₂/THN = 10 mol/mol].

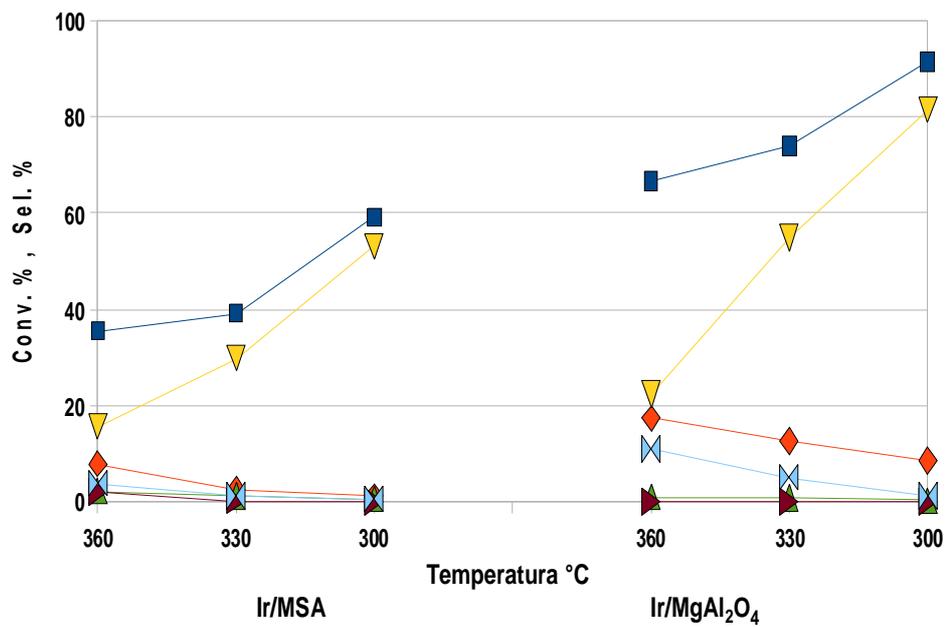


Fig. 123. Conversione e selettività per i differenti catalizzatori in funzione della temperatura a 3.0 MPa; (Conv: ■), (Cracking C₁-C₉: ◆), (DeHN: ▼), (ROP C₁₀: ▲), (Paraffine C₁₀: ►), (ACB: ►◄), [$V_{\text{cat}} = 6,0 \text{ cm}^3$, LHSV = 1 h⁻¹, H₂/THN = 10 mol/mol].

5. CONCLUSIONI

In questo lavoro sono stati studiati lo sviluppo di nuovi catalizzatori e la definizione dei principali parametri di reazione per la produzione di combustibili diesel, caratterizzati da valori del numero di cetano (CN) più elevati, in linea con i requisiti previsti dalla Direttiva Euro V. I suddetti requisiti non possono essere ottenuti mediante semplici modifiche del ciclo di raffinazione o per idrogenazione dei composti aromatici o poliaromatici presenti nelle frazioni, ma richiedono una attività selettiva di apertura degli anelli da parte del catalizzatore, evitando al contempo le reazioni di cracking e di policondensazione, che porterebbero alla formazione rispettivamente di prodotti leggeri di scarso interesse e di peci. Nello sviluppare, anche su scala di laboratorio, nuovi catalizzatori per il settore petrolchimico ed in particolare per i processi di deep hydrotreating, il fattore costo è di primaria importanza, il che si traduce nel trascurare sistemi potenzialmente interessanti da un punto di vista scientifico ma con preparazioni costose. Tuttavia, i sempre più stringenti requisiti di qualità richiesti ai combustibili diesel (CN, contenuto di zolfo e di aromatici) non possono essere più soddisfatti utilizzando catalizzatori privi di metalli nobili e con supporti semplici e a basso costo. Pertanto, in un futuro non remoto si vedranno impiegati negli impianti di raffinazione catalizzatori a base di metalli nobili su sistemi complessi.

L'attività di ricerca è stata focalizzata sullo studio della reazione di idrogenazione e apertura dell'anello della tetralina (THN) (presa come molecola modello) nell'intervallo 7.0 – 3.0 MPa e 360 – 300 °C, operando in un impianto pilota da laboratorio. E' stata anche valutata la stabilità dei catalizzatori ripetendo la prova alla pressione e temperatura più elevata, dopo il ciclo catalitico.

Da un punto di vista strettamente cronologico, è possibile suddividere l'attività di ricerca nei seguenti punti:

- 1) Studio preliminare del ruolo dei singoli metalli nobili (Ir, Pt, Ru, Re e Rh) supportati su una silice-allumina mesoporosa (MSA), al fine di individuarne le peculiari caratteristiche di attività e stabilità nelle condizioni di reazione. Questo studio ha permesso di individuare Ir e Rh come gli elementi più interessanti.

- 2) Ricerca di un'eventuale correlazione tra il quantitativo di Ir presente e la resa in alchilbenzeni (ACB). Nell'ottica di una futura applicazione industriale, e quindi, considerando i costi di produzione ed in particolare il costo del metallo, si è studiata successivamente la possibilità di sostituire parte dell'Ir con un secondo metallo (Pt, Pd, Rh o Co), per sfruttare eventuali effetti sinergici. Per non inficiare le prestazioni specifiche dell'Ir, il secondo metallo è stato aggiunto in quantità inferiore (50 % in peso dell'Ir).
- 3) Essendo la reazione di idrogenazione di composti aromatici fortemente influenzata dall'acidità del supporto, si è studiata la funzione dei differenti siti acidi (Brønsted e/o Lewis), la loro concentrazione ottimale ed il ruolo della forza acida, comparando l'attività di questi catalizzatori con quella di un sistema privo di acidità. Pertanto sono stati preparati catalizzatori a base di Ir, utilizzando supporti con differente rapporto Al/Si ed uno spinello $MgAl_2O_4$ privo di siti acidi.

I risultati ottenuti possono essere così riassunti in funzione del sistema catalitico:

- **Catalizzatori monometallici su MSA**

Lo studio dei catalizzatori monometallici supportati su MSA ha evidenziato come i catalizzatori a base di Pt, Ir e Rh presentino una elevata attività in tutte le condizioni con formazione prevalente di decalina (DeHN). Il Rh presenta un'attività inferiore con una conversione non completa già a 5,0 MPa; tuttavia, esso presenta interessanti valori di resa in ACB operando a 300 °C sia a 7,0 MPa che a 5,0 MPa. Il catalizzatore a base di Ir presenta le migliori rese in ACB a pressioni d' $H_2 \leq 5,0$ MPa; in particolare, operando a 3,0 MPa e 300 °C si osserva la formazione di quantità di ACB superiori a quelle degli altri prodotti più idrogenati, seppure con solo una conversione parziale del THN. Infine, il catalizzatore a base di Pt, pur risultando il sistema più reattivo, non è di particolare interesse formando prevalentemente DeHN, cioè il prodotto meno pregiato dal punto di vista del CN.

Pertanto, questa fase del lavoro ha permesso di evidenziare l'Ir ed il Rh come i metalli nobili più interessanti per la produzione di ACB.

- **Correlazione tra il quantitativo di Ir e la resa in ACB**

Lo studio ha evidenziato come un maggior quantitativo di Ir abbia un notevole effetto positivo sulla formazione di ACB, legato alla minore attività idrogenante a DeHN. Questi risultati sono parzialmente sminuiti da una maggiore attività di cracking con formazione di idrocarburi C₁-C₄.

- **Catalizzatori bimetallici su MSA**

Si è studiata la possibilità di sostituire parte dell'Ir con un altro metallo nobile o di transizione (50 % in peso dell'Ir presente). I dati catalitici evidenziano un effetto fortemente attivante per il Pt, mentre il Pd ed ancor più il Co diminuiscono la conversione. Il secondo metallo favorisce inoltre l'attività idrogenante a DeHN con incrementi significativi per i campioni contenenti Pt (a tutte le pressioni), Pd (a 7,0 e 5,0 MPa) e Rh (a 5,0 3,0 MPa). Relativamente ai prodotti più interessanti per l'incremento del CN, il Rh manifesta un netto effetto attivante nell'idrogenolisi/ring-opening del DeHN con valori elevati di resa in prodotti ad elevato peso molecolare (HMW) a 360 °C. A questa temperatura anche il Pt mostra un incremento di resa, seppure inferiore a quello legato al Rh. Viceversa la sostituzione di parte dell'Ir porta in generale ad una diminuzione dell'attività di apertura dell'anello saturo del THN e formazione di ACB, con effetti più marcati per il Pd ed il Co.

- **Catalizzatori a base di Ir su supporti a differente acidità**

Tutti i catalizzatori presentano una conversione elevata solo a 7.0 e 5.0 MPa, con l'eccezione del campione Ir1%V250. Il DeHN è presente in quantità consistenti in tutte le prove effettuate ed a bassa temperatura (300 °C) diviene il prodotto principale, suggerendo un adsorbimento preferenziale sui siti acidi, con una parziale disattivazione del catalizzatore. Elevate quantità di HMW e Paraffine C₁₀ sono state ottenute per supporti con pori di grandi dimensioni (MSA ed S40),

mentre per il supporto V250 le piccole dimensioni dei pori suggeriscono l'esistenza di fenomeni diffusionali.

I principali parametri che influenzano la distribuzione dei prodotti nell'idroconversione di aromatici su catalizzatori bifunzionali metallo/supporto acido sono la densità e forza dei siti acidi di Brønsted. Diminuendo l'acidità di Brønsted, come nel caso di Ir1%MSA rispetto a Ir1%S40, aumenta la selettività nei prodotti ad elevato numero di cetano (HMW, DeHN e ACB), mentre diminuisce la quantità di prodotti leggeri. Il campione Ir1%MSA si è rivelato il migliore per la reazione di idrogenolisi/ring-opening di THN, esibendo il giusto compromesso tra quantità di metallo ed acidità del supporto.

Confrontando l'attività di Ir1%MSA con quella di Ir1%MgAl₂O₄ (privo di acidità) risulta come in quest'ultimo sia più marcata l'azione idrogenolitica/idrogenante, mentre sono del tutto trascurabili i prodotti derivati dall'isomerizzazione del THN. Per giustificare la formazione di ACB si può ipotizzare un meccanismo con due possibili vie: nel primo caso THN ed H₂ sono adsorbiti sui siti metallici adiacenti, l'H₂ si lega all'anello insaturo ed il DeHN risultante è desorbito. Nel secondo caso H₂ e THN sono adsorbiti su posizioni distanti tra loro e quindi la carica parzialmente negativa dell'anello insaturo destabilizza i legami dell'anello saturo, permettendo la rottura del legame C-C saturo da parte dell'H₂, con formazione di prodotti leggeri C₁-C₉ e/o ACB. Nelle prove ad alta temperatura risulta favorita quest'ultima via, mentre nelle prove a bassa temperatura (≤ 330 °C) è favorita la produzione di DeHN.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Distillate Desulfurisation, Chem. Systems 93S1 (1995) 17.
2. "INDICAT: Innovative catalyst to produce cleaner diesel fuels", Programma Brite-Euram III, D. G. XII, Contract N. BRPR-CT 97-0560.
3. Ullman's, Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. Vol. A16 Wiley (Wheenheim D.), 1985.
4. P. Avella, La Rivista dei Combustibili 53 (1999), 19.
5. L.J. Cunnigam, T.J. Henly, A.M. Kulinowski, The effects of diesel ignition improvers in low-sulphur fuels on heavy duty diesel emissions. SAE Technical Paper Series No. 902,173 (1990).
6. W.W. Lange, The effects of fuel properties on particulate emission in heavy duty truck engines under transient operating conditions. SAE Technical Paper Series No. 912,425 (1991).
7. E.J. Sienicki, R.E. Jass, W.J. Slodowske, C.I. Mc Carty, A.L. Krodel, Diesel fuel aromatic and cetane number effects on combustion and emissions from a prototype 1991 Diesel engine. SAE Technical Paper Series No. 902,172 (1990).
8. Y. İçingür, A. Altiparmak, Energy Conversion and Management 44 (2003) 389.
9. American Standard and Testing Methods, ASTM-D613.
10. U.T. Turaga, C. Song, Petroleum Am. Chem. Soc., Chemistry Division Preprints 47 (2002) 97.
11. H.R. Ricardo, Aut. Eng. 20 (1930) 151.
12. G.D. Boerlage, J. Broeze, J. Eng. (1931) 132.
13. G.D. Boerlage, J. Broeze, J. Power Plant Eng. 40 (1936) 165.
14. T. Backhouse, A. Ham, J. Fuel 28 (1949) 246.
15. G. Shenn, C.E. Wood, F.H. Garner, J. Inst. Pet. 25 (1939) 695.
16. C.N. Hinshelwood, J. Chem. Soc. (1948) 531.
17. H.K. Livingstone, I. E. & C. 43 (1951) 2834.
18. J.B. Hinkamp, R.J. Riggs, Hydr. Process. 47 (1968) 233.
19. N.A. Heinen, A.N. Fragoulis, SAE Technical Paper Series No. 850,266 (1988).
20. D.J. Cookson, C.P. Lloyd, B.E. Smith, Energy & Fuels 1 (1987) 438.

21. D.J. Cookson, C.P. Lloyd, Smith, *Energy & Fuels* 2 (1988) 854.
22. B. Glavincevski, G.L. Omer, L. Gardner, *Fuels and Lubricants Meeting and Exposition*, Baltimore MD, 8-11 October 1984.
23. O.L. Gulder, B. Glavincevski, I. E. & C. *Prod. Res. Dev.* 25 (1986) 153.
24. B.K. Bailey, J.A. Russel, W.W. Wimer, Buckingham J.P., SAE Technical Paper Series No. 861,521 (1988).
25. S.G. Pande, D.R. Hardy, *Energy & Fuels* 3 (1989) 308.
26. W.J. Danaher, P.A. Johnston, *Fuel Sci. Technol. Int.* 5 (1987) 499.
27. T.H. Defries, D. Indritz, R.V. Kastrup, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 188.
28. S. Gautier, *Memoire d'Ingenieur CNAM*, Conservatoire National des Arts et Metiers (1988).
29. C.T. O'Connor, R.D. Forrester, M.S. Scurrel, *J. Fuel* 71 (1992) 1323.
30. R. Catani, M. Mandreoli, S. Rossini, A. Vaccari, *Catal. Today* 75 (2002) 125.
31. M. Bader, *J. Chem. Ed.* 57 (1980) 703.
32. P. Lucien, G.G. van den Berg, H.M.J.H. van Hooijdonk, M. Gjers, G.L.B. Thielsman, *Catalyst Hydroprocessing of Petroleum and Distillates*, M. Dekker, New York, 1994 p. 291.
33. L. Riekena, A.G. Vickers, E.C. Haun, R.C. Koltz, *Chem. Eng. Progr.* 78 (1982) 1.
34. V.M. Mysov, K. Lone, *Fuel and Energy Abstracts* 45 (2004) 14.
35. E. Dry, I. E. & C., *Prod. Res. Dev.*, 15 (1976) p. 347.
36. K. Rofer- De Poorter, *Chem. Rev.* 81 (1981) p. 766.
37. *European Chemical News* 25 (1985) p. 48.
38. I. Pasquon, *Chim. Ind. (Milan)* 66 (1984) 617.
39. M. Fox III, *Catal. Rev.- Sc. Eng.* 35 (1993) 169.
40. M. Marchionna, L. Zanibelli, T Point, *Notiziario EniTecnologie* 3/2002.
41. Y. Zhang, M.A. Dubè, D.D. Mclean M. Kates *Bioresource Technol.* 89 (2003) 1.
42. A. Demirbas, *Energy Conv. Manag.* 43 (2002) 2349.

43. M. Fangrui, A. Milford Hanna *Bioresource Technol.* 70 (1999) 1.
44. A. Demirbaş *Energy Conv. Manag.* 44 (2003) 2093.
45. H. Cooper, B. Donniss, *Appl. Catal. A* 137 (1996) 203.
46. H. Weyda, *Petroleum and Coal* 41 (1987) 109.
47. Ullman's, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed. Vol. B7, Wiley (Weinheim.), 1985.
48. www.cdc.gov/niosh/ipcs.html.
49. F. Peer, D. Ackelson, O. Gemis, S. Shorey, N. Orchard, *Pétrole et Techniques* 395 (1995) 58.
50. A.W. Weitkamp *Adv. Catalysis* 18 (1968) 1.
51. A.D. Schmitz, G. Bowers, C. Song, *Catal. Today* 31 (1996) 45.
52. A. Agosta, N.P. Cernansky, D.L. Miller, T. Faravelli, E. Ranzi, *Exp. Thermal Fluid Sci.* 28 (2004) 701.
53. T.H.J. Nieuwstad, P. Klapwijk, H. van Bekkum, *J. Catal.* 29, (1973) 404.
54. A.V. Sapre, B.C. Gates *Am. Chem. Soc.* 20 (1981) 1.
55. A.W. Weitkamp, *J. Catal.* 6 (1966) 431.
56. P. Da Costa, C. Potvin, J.M. Manoli, J.L. Lemberon, G. Perot, G. Djega-Mariadassou, *J. Mol. Catal. A: Chemicals* 184 (2002) 323.
57. P. Steiner, E.A. Blekkan, *Fuel Process. Technol.* 79 (2002) 1.
58. T. Takatsuka, S. Inoue, Y. Wada, *Catal. Today* 39 (1997) 69.
59. E.G. Erte, H. Knozinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 3, Wiley (Ed.)-VCH, Weinheim D 1997.
60. P.T. Vasudevan, J.L.G. Fierro, *Catal. Rev.- Sc. Eng.* 38 (1996) 161.
61. F De Ferra, A. Robertiello, T Point, *Notiziario EniTecnologie* 3/2002.
62. G. B. McVicker, U.S. Patent 5,763,731 (1998) a Exxon Co.
63. A. V. Sapre, B. C.Gates, I. E. & C. *Proc. Des. Dev.* 20 (1981) 68.
64. K. Sato, Y. Iwata, T. Yoneda, A. Nishijima, Y. Miki, H. Shimada, *Catal. Today* 45 (1996) 367.
65. F.G. Gault, *Adv. Catal.* 30 (1986) 1.
66. Y. Miki, Y. Sugimoto, *Fuel Process. Technol.* 43 (1995) 146.

67. M. Touvelle, World Patent 09,288 (1997) a Exxon Co.
68. A. Corma, M.S. Grande, V. Gonzalez-Alfaro, A.V. Orchilles, J. Catal. 159 (1996) 375.
69. L. B. Galperin, J. C. Bricker, J. R. Holmgren, Appl. Catal. A 239 (2003) 297.
70. B. Demirel, W. H. Wiser, Fuel Process. Technol. 55 (1998) 83.
71. Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 5th ed, Vol. 11, Wiley -VCH, Weinheim D 2004.
72. M.A. Ali, T. Tatsumi, T. Masuda, Appl. Catal. A 233 (2002) 77.
73. P. Sjøgaard- Andersen, B.H. Cooper, P. N. Honnerup, Topsøe's Process for Improving Diesel Quality, NPRA, New Orleans, (1992).
74. S.G. Kukes, F.T. Clark, P.D. Hopkins, U.S. Patent 5,308,814 (1994) a Amoco Co.
75. S.G. Kukes, F.T. Clark, P.D. Hopkins, U.S. Patent 5,147,526, (1992) a Amoco Co.
76. S.G. Kukes, F.T. Clark, P. D. Hopkins, L. M. Green, U.S. Patent 5,151,172 (1992) a Amoco Co.
77. S.G. Kukes, F.T. Clark, P.D. Hopkins, U.S. Patent 5,271,828 (1993) a Amoco Co.
78. Penwell (Ed.): Oil and Gas Journal, Luglio 1991 55.
79. E.G. Erte, H. Knozinger, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 4, Wiley - VCH, Weinheim D 1997.
80. M. Yumoto, S.G. Kukes, M.T. Klein, B.C. Gates, I. E. & C. Res. 35 (1996) 3203.
81. V.L. Barrio, P.L. Arias, J.F. Cambra, M.B. Güemez, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, Catal. Commun. 5 (2004) 173.
82. Schoonheydt in: "Introduction to zeolite science and practice" (H. von Bekkon, E.M. Flanigen and J.C. Janson, Eds), Elsevier, Amsterdam, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol 58, Elsevier, Amsterdam, NL, 1981, p. 201.
83. H. Yasuda, M. Higo, S. Yoshitomi, T. Sato, M. Imamura, H. Matsabayashi, H. Shimada, A. Nishijima, Y. Yoshimura, Catal. Today 39 (1997) 77.

84. K. Matsushita, A. Hauser, A. Marafi, R. Koide, A. Stanislaus. *Fuel* 83 (2004) 1031.
85. D. Zuo, D. Li, H. Nie, Y. Shi, M. Lacroix, M. Vrinat, *J. Mol. Catal. A: Chemicals* 211 (2004) 179.
86. D. Li, A. Nishijima, D. E. Morris, G. D. Guthrie, *J. Catal.* 188 (1999) 111.
87. P. Salerno, S. Mendioroz, A. López Agudo, *Appl. Catal. A* 259 (2004) 17.
88. T. Halachev, P. Atanasova, A. Lopez Agudo, M.G. Arias, J. Ramirez, *Appl. Catal. A* 136 (1996) 161.
89. T Chiranjeevi, P. Kumar, M.S. Rana, G. Mulari Dahr, T.S.R. Prasada Rao, *J. Mol. Catal. A: Chemicals* 181 (2002) 109.
90. V. Gaborit, N. Allali. M. Danot, C. Geantet, M. Cattenot, M. Breyse, F. Diehl, *Catal. Today* 78 (2003) 499.
91. J. Ramioirez, S. Fuente, G. Diaz, M. Vrinat, M. Breyse, M. Lacroix, *Appl. Catal* 52 (1989) 211.
92. G. Liu, J.A. Rodriguez, Z. Chang, J. Hrbek, L. González, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9883.
93. J. Noh, K. Kobayashi, H. Lee, M. Hara, *Chem. Lett.* (2000) 630.
94. J.A. Ramirez, J. Hrbek, Z. Chang, J. Dvorak, T. Jirsak, A. Maiti, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 235.
95. G. Liu, J.A. Rodriguez, J. Hrbek, B.T. Long, D.A. Chen, *J. Mol. Catal. A: Chemicals* 202 (2003) 215.
96. Y. Ji, P. Afanasiev, M. Vrinat, W. Li, C. Li, *Appl. Catal. A* 257 (2004) 157.
97. T. Kotanigawa, M. Yamamoto, T. Yoshida, *Appl. Catal. A* 164 (1997) 323.
98. M. Mhaouer, J.L. Lemberon, G. Perot, *Catal. Today* 29 (1996) 241.
99. B.H. Cooper, A. Stanislaus, P. N. Hannerup, *Hydr. Process.* 83 (1993) 18.
100. F. Chiou, Y. L. Huang, T. B. Lin, J. R. Chang, *I. E. & C. Res.* 34 (1995) 4277.
101. J. Barbier, Lamy-Pitara, P. Marecot, J. P. Boitiaux, J. Cosyns, F. Verna, *Adv. Catal.* 37 (1988) 279.
102. P.L. Arias, *Fuel Proc. Techn* 64 (2000) 117.

103. W.M. Sachteer, A.Y. Stakheev, *Catal. Today* 12 (1993) 283.
104. A. Stanislaus, B.H. Cooper, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 36 (1994) 75.
105. V. N. Parulekar, J. W. Hightower, *Appl. Catal.* 35 (1987) 263.
106. N. Kimbara, J.P. Charland, M.F. Wilson, *I. E. & C. Res.*, 35 (1996) 3874.
107. M.J. Martínez-Ortiz, G. Fetter, J.M. Domínguez, J.A. Melo-Banda, R. Ramos-Gómez, *Micropor. Mesopor. Mater.* 58 (2003) 73.
108. A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria, J. B. Monton, *J. Catal.* 153 (1995) 25.
109. R. Apelian, F.T. Degnan Jr., M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, D. O. Marler, D. N. Mazzone, J.C. Vartuli, *World Patent* 01,884 (1993) a Mobil Oil Co.
110. A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria, *J. Catal.* 169 (1997) 480.
111. E. Rodríguez-Castellón, J. Mérida-Robles, L. Díaz, P. Maireles-Torres, D.J. Jones, J. Rozière, A. Jiménez-Lopez, *Appl. Catal. A* 260 (2004) 9.
112. K. Ito, T. Tomino, M. Ohshima, H. Kurokawa, K. Sugiyama, H. Miura, *Appl. Catal. A* 249 (2003) 19.
113. T.B. Lin, C.A. Jan, J.R. Chang, *I. E. & C. Res.* 34 (1995) 4284.
114. R.M. Navarro, J.M. Trejo, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* 189 (2000) 184.
115. C.A. Jan, T.B. Lin, J.R. Chang, *I. E. & C. Res.* 35 (1996) 3893.
116. T. Fujikawa, K. Idei, T. Ebihara, H. Mizuguchi, K. Usui, *Appl. Catal. A* 192 (2000) 253.
117. H. Yasuda, Y. Yoshimura, *Catal. Letters* 46 (1997) 43.
118. T. Fujikawa, K. Tsuyi, H. Mizuguchi, H. Godo, K. Idei, K. Usui, *Catal. Letters* 63 (1999) 27.
119. L. Fiermans, R. De Gryse, G. De Doncker, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *J. Catal.* 193 (2000) 108.
120. B. Pawelec, R. Mariscal, R.M. Navarro, S. van Bokhorst, S. Rojas, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A* 225 (2002). 223.
121. <http://dessi.istm.cnr.it>.
122. W.M. Meier, D.H. Olsen, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworth Stoneham MA, 1992.

123. G. Kuhl, in: *Catalysis and Zeolites*, (J. Weitkamp, L. Puppe, Eds.) Springer Verlag, Berlin D 1999, p. 81.
124. G.H. Kuhl, *J. Phys. Chem. Solids* 38 (1977) 1259.
125. J.E. Naber, K.P. de Jong, W.H.J. Stork, H.P.C.E. Kuipers, M.F.M. Post, in: *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994* (J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 84, Elsevier, Amsterdam, NL, 1994, p. 2197.
126. J. Weitkamp, *Solid State Ionics* 131 (2000) 175.
127. P.B. Venuto, E.T. Habib, in: *Fluid Catalytic Cracking With Zeolite Catalysts*, Dekker, New York, 1979, p. 156.
128. R. von Ballmoos, D.H. Harris, J.S. Magee in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Eds.), Vol. 4, Wiley - VCH, Weinheim D 1997, p. 1955.
129. J. Scherzer, A.J. Gruia, in: *Hydrocracking Science and Technology*, Dekker, New York, 1996, p. 305.
130. S.T. Sie in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Eds.) Vol. 4, Wiley - VCH, Weinheim D 1997, p. 1998.
131. F.G. Dwyer, *Catalysis of Organic Reactions*, (W.R. Moser, Ed.), Dekker, New York, 1981, p. 39.
132. N.Y. Chen, W.E. Garwood, F.G. Dwyer, *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*, Dekker, New York, 1989, p. 203.
133. G. M. Dhar, B.N. Srinivas, M.S. Rana, M. Kumar, S.K. Maity, *Catal. Today* 86 (2003) 45.
134. A. Corma, *Solid State & Materials Science* 2 (1997) 63.
135. X. Song, A. Sayari, *Catal. Rev-Sci Eng.* 38 (1996) 329.
136. A. Corma, V. Fornés, M.I. Juan Rajadell, J.M. Lopez Nieto, *Appl. Catal. A* 116 (1994) 151.
137. A. Corma, M.I. Juan Rajadell, J.M. Lopez Nieto, A. Martinez, C. Martinez, *Appl. Catal. A* 111 (1994) 175.
138. D. Tichit, B. Coq, H. Armendariz, F. Figueras, *Catal. Letters* 38 (1996) 109.
139. M. Signoretto, F. Pinna, G. Strukul, G. Cerrato, C. Morterra, *Catal. Letters* 36 (1996) 129.

140. U. Ciesla, F. Schünt, *Micropor. Mesopor. Mater.* 27 (1999) 131.
141. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
142. J.S. Beck, World Patent 011,390 (1991) a Engelhard.
143. X.S. Zhao, G.Q. Lu, G.J. Millar, *I. E. & C. Res.* 35 (1996) 2075.
144. A. Vaccari. *Appl. Clay Sci.* 14 (1999) 161.
145. T.J. Pinnavaia, in: *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. Mac Nicol, F. Vögtle, Eds), Vol 7, Pergamon, Oxford, UK, 1996, ch. 7.
146. P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science* 267 (1995) 865.
147. A. Vaccari, G. Fornasari, F. Basile, *Chim. Ind. (Milan)* 83 (2001) 85.
148. F. Basile, A. Vaccari in: *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, (V. Rives, Ed.), Nova Science, New York, 2001, p. 285.
149. S. Albertazzi, F. Basile, A. Vaccari, in: *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*, (F. Wypych, Ed.), Elsevier, Amsterdam, NL, 2004, p. 497.
150. F. Cavani, D. Scagliarini, *Chim. Ind. (Milan)* 82 (2000) 17.
151. J.M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 913.
152. C. Perego, S. Amarilli, A. Carati, C. Flego, G. Pazzuconi, C. Rizzo, G. Bellussi, *Micropor. Mesopor. Mater.* 27 (1999) 345.
153. V. Calemma, S. Peratello and C. Perego, *Appl. Catal. A* 190 (2000) 207.
154. B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein: *Science* 281, 1998, p. 538.
155. B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, A. Stein, *Chem. Mater.* 11 (1999) 798.
156. C. Rizzo, A. Carati, M. Tagliabue, C. Perego, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 128 (2000) 613.
157. G. Bellussi, C. Perego, A. Carati, S. Peratello, E. Previde Massara, G. Perego, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 85.
158. J.M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 913.

159. J.M. Thomas, W.J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, 1997.
160. M. Boudart, *Top. Catal.* 13 (2000) 147.
161. G. Perego, R. Millini, G. Bellussi, in: H.G. Karge, J. Weitkamp (Eds.), *Molecular Sieves*, vol. 1, Springer, Berlin, 1998, p. 187.
162. A. Corma, A. Martinez, S. Pergher, S. Peratello, C. Perego and G. Bellusi, *Appl. Catal. A* 152 (1997) 107.
163. S. Peratello, M. Molinari, G. Bellussi and C. Perego, *Catal. Today* 52 (1999) 271.
164. R. Giardino, V. Calemma, U. Cornaro, Word Patent 006,473 (2007) a Eni.
165. A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria, *J. Catal.* 169 (1997) 480.
166. K.M. Reddy, C. Song, *Catal. Today* 31 (1996) 137.
167. C. Song, K.M. Reddy, *Appl. Catal. A: Gen.* 176 (1999) 1.
168. A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. Chen, A. Ishihara, W. Qian, *J. Catal.* 199 (2001) 19.
169. J. Ramírez, R. Contreras, P. Castillo, T. Klimova, R. Zárate, R. Luna, *Appl. Catal. A: Gen.* 197 (2000) 69.
170. T. Klimova, E. Rodríguez, M. Martínez, J. Ramírez, *Micropor. Mesopor. Mater.* 44/45 (2001) 357.
171. J. Jimenez-Jimenez, M. Rubio-Alonso, D. Eliche-Quesada, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, *J. Phys. Chem. Solids* (2006) 72.
172. A. de Mallman, D. Barthomeuf, *J. Chem. Phys.* 87 (1990) 535.
173. S. Albertazzi, N. Donzel, M. Jacquin, D.J. Jones, M. Morisi, J. Rozière, A. Vaccari, *Catal. Letters* 96 (2004) 157.
174. A. Carati, G. Ferraris, M. Guidotti, G. Moretti, R. Psaro, C. Rizzo, *Catal. Today* 77 (2003) 315.
175. Powder Diffraction Files, *Inorganic Phases*, JCPDS - International Centre for Diffraction Data (USA), 1991.
176. ChemSketch free version ACD/Lab 8.00 VERSION 8.17.
177. K. Fogar, H. Jaeger, *J. Catal.* 70 (1981) 53.
178. A. Infantes-Molina, J. Mérida-Robles, E. Rodríguez-Castellón, J.L.G. Fierro, A. Jiménez-López, *Appl. Catal.* 73 (2007) 180.
179. Y. Okamoto, K. Nagata, T. Adachi, T. Imanaka, K. Inamura, T. Takyu, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 310.

180. J. Xue, Y.-J. Huang, J.A. Schwarz, *Appl. Catal.* 42 (1988) 61.
181. H. Ehwald, H. Ewald, D. Gutschick, M. Hermann, H. Miessner, G. Ohlmann, E. Schierhorn, *Appl. Catal.* 76 (1991) 153.
182. K. Foger, H. Jaeger, *J. Catal.* 70 (1981) 53.
183. T. Marzioletti, J.L.G. Fierro, P. Reyes, *Catal. Today* 107-108 (2005) 235.
184. Y. Huang, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 3880.
185. L.Pino, A. Vita, M. Cordaro, V. Recupero, M.S. Hedge, *Appl. Catal. A* 243 (2003) 135.
186. U. Nylén, J.F. Delgado, S. Järås, M. Boutonnet, *Appl. Catal. A* 262 (2004) 189.
187. J. Weitkamp, *Ind. Eng. Chem. Prod. Des. Dev.* 21 (1982) 550.
188. M.A. Arribas, P. Concepcion, A. Martinez, *Appl. Catal. A* 267 (2004) 111.
189. J.G.B. McVicker, M. Daage, M.S. Touvelle, C.W. Hudson, D.P. Klein, W.C. Baird Jr., B.R. Cook, J.G. Chen, S. Hantzer, D.E.W. Vaughan, E.S. Ellis, O.C. Feeley, *J. Catal.* 210 (2002) 137.
190. M.A. Arribas, A. Martinez, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 113 (2000) 2585.
191. M.A. Arribas, J.J. Mahiques, A. Martinez, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135 (2001) 303.

7. ELENCO DEI LAVORI

Pubblicazioni

1. F. Basile, G.Fornasari, A. Gambatesa, M. Livi, A. Vaccari: *Reactivity of Mg-Ba catalyst in NO_x storage/reduction*. *Catalysis Today* 119 (2007) 59.
2. F. Basile, G.Fornasari, A. Gambatesa, M. Livi, A. Vaccari: *CO₂ effect on activity and stability of NO_x storage reduction catalysts*, *Topics in Catalysis* 42–43 (2007) 165-169.

Comunicazioni a congressi:

1. Gambatesa, F. Basile, G. Fornasari, M. Livi, and A. Vaccari: *“Effetto della CO₂ sull’attività e stabilità di catalizzatori per NO_x storage reduction”*. **VIII Congresso “Chimica sostenibile & Tecnologie ambientali: stato dell’arte e prospettive”**, Bologna (Italia) 23 - 24 Marzo 2006.
2. A. Gambatesa, F. Basile, G.Fornasari, M. Livi A. Vaccari: *“Reactivity of Mg-Ba catalyst in NO_x storage/reduction,”* **Seventh International Congress on Catalysis and Automotive Pollution**, Brussels (Belgio) 30 Agosto – 1 Settembre 2006.
3. A. Gambatesa, F. Basile, G.Fornasari, M. Livi, A. Vaccari: *“CO₂ effect on activity and stability of NO_x storage reduction catalysts”*, **Seventh International Congress on Catalysis and Automotive Pollution**, Brussels (Belgio) 30 Agosto – 1 Settembre 2006.
4. A. Gambatesa , A. Vaccari, V. Calemma, C. Flego, U. Cornaro, R. Giardino, M. Ferrari: *“Selective catalysts for hydrogenolysis/ring opening of Tetralin”*, **IDECAT Conference on Catalysis: Concepts, complexity and diversity in Catalysis**, Porquerolles (Francia) 12 - 17 Maggio 2007.

5. Gambatesa , A. Vaccari, V. Calemma, C. Flego, U. Cornaro, R. Giardino: “*Selective catalysts for hydrogenolysis/ring opening of Tetralin*”, **EUROPACAT VIII**, Turku/Åbo (Finlandia), 26 – 31 Agosto 2007.

6. A. Gambatesa , A. Vaccari, V. Calemma, C. Flego, U. Cornaro, R. Giardino, M. Ferrari: “*Comparison of Ir and Pt-supported catalysts in the vapor-phase hydrogenation/ring-opening of tetrahydronaphthalene*”, **10th International Symposium on Heterogeneous Catalysis**, Varna (Bulgaria) 23-27 Agosto 2008.

7. A. Gambatesa , A. Vaccari, V. Calemma, C. Flego, U. Cornaro, R. Giardino, M. Ferrari: “*Iridium on mesoporous silica-alumina: preparation, characterization and catalytic activity in the tetralin hydrogenation/ring-opening*”, **10th International Symposium on Heterogeneous Catalysis**, Varna (Bulgaria) 23-27 Agosto 2008.

Correlatore delle seguenti Tesi di Laurea:

1. Dott. G. Brenna “SVILUPPO DI NUOVI CATALIZZATORI PER L’IDROGENAZIONE ED IL RING-OPENING DEL TETRAIDRONAFTALENE” anno accademico 2005/2006.

2. Dott. A. Monesi “CATALIZZATORI A BASE DI Ir PER LA VALORIZZAZIONE DELLA TETRALINA” anno accademico 2006/2007.

INDICE

| | Pag. |
|---|------|
| 1. INTRODUZIONE | 1 |
| 2. RASSEGNA BIBLIOGRAFICA | 2 |
| 2.1. PROBLEMATICHE LEGATE ALL'UTILIZZO DEL DIESEL | 2 |
| 2.1.1. Attuali richieste e prospettive | 2 |
| 2.1.2. Composizioni attuali e specifiche richieste | 2 |
| 2.1.3. Caratteristiche dei combustibili diesel | 3 |
| 2.1.3.1. Numero di cetano | 3 |
| 2.1.3.2. Densità | 7 |
| 2.1.3.3. Volatilità | 8 |
| 2.1.3.4. Contenuto di zolfo | 8 |
| 2.1.3.5. Contenuto di idrocarburi aromatici e controllo delle emissioni | 9 |
| 2.1.3.6. Proprietà alle basse temperature | 9 |
| 2.1.4. Principali componenti del diesel | 9 |
| 2.1.4.1. Frazione media della distillazione primaria | 9 |
| 2.1.4.2. Diesel da cracking termico | 9 |
| 2.1.4.3. Diesel da cracking catalitico | 10 |
| 2.1.4.4. Diesel da hydrocracking | 10 |
| 2.1.4.5. Cherosene | 10 |
| 2.1.4.6. Diesel sintetico | 10 |
| 2.1.4.7. Biodiesel | 11 |
| 2.1.4.8. Altri combustibili a basso impatto ambientale | 13 |
| 2.1.5. Requisiti futuri | 14 |
| 2.1.6. Tossicità di aromatici e tio-composti | 14 |
| 2.1.6.1. Idrocarburi policiclici aromatici (PAH) | 14 |
| 2.1.6.2. Benzene | 15 |
| 2.1.6.3. Tiofene | 16 |
| 2.1.7. Possibili vie per l'incremento della qualità del diesel | 16 |
| 2.2. CARATTERISTICHE DELLE REAZIONI COINVOLTE | 18 |
| 2.2.1. Possibili meccanismi delle reazioni | 18 |
| 2.2.1.1. Idrogenazione del naftalene | 18 |
| 2.2.1.2. Idrogenazione di alchil-naftaleni | 21 |

| | |
|--|-----------|
| 2.2.1.3. Idrodesolforazione | 24 |
| 2.2.1.4. Biodesolforazione | 26 |
| 2.2.1.5. Apertura dell'anello aromatico | 27 |
| 2.2.2. Termodinamica delle reazioni coinvolte | 31 |
| 2.2.2.1. Idrogenazione del naftalene | 31 |
| 2.2.2.2. Idrodesolforazione | 33 |
| 2.2.2.3. Idrocracking/apertura dell'anello aromatico | 34 |
| | |
| 2.3. PRINCIPALI PROCESSI INDUSTRIALI | 35 |
| 2.3.1. Processi di dearomatizzazione | 35 |
| 2.3.1.1. Processo Syn-Sat | 36 |
| 2.3.1.2. Processo Topsöe AG | 37 |
| 2.3.1.3. Processo Amoco | 39 |
| 2.3.2. Hydrocracking | 40 |
| 2.3.2.1. Hydrocracking a due stadi | 40 |
| 2.3.2.2. Hydrocracking a singolo stadio | 41 |
| | |
| 2.4. CATALIZZATORI | 42 |
| 2.4.1. Natura della fase attiva | 42 |
| 2.4.1.1. Sistemi catalitici a base di NiMo, CoMo, NiW | 42 |
| 2.4.1.2. Catalizzatori a base di metalli nobili | 44 |
| 2.4.1.3. Catalizzatori bimetallici | 47 |
| 2.4.2. Tipi di supporto | 50 |
| 2.4.2.1. Zeoliti | 50 |
| 2.4.2.2. Ossidi metallici | 57 |
| 2.4.2.3. Solidi mesoporosi | 59 |
| 2.4.2.4. Argille cationiche ed anioniche | 62 |
| 2.4.2.5. Silici-allumine mesoporose (MSA) | 67 |
| | |
| 3. PARTE SPERIMENTALE | 69 |
| | |
| 3.1. PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI | 69 |
| 3.1.1. Catalizzatori metallici su Si/Al mesoporosa (MSA) | 69 |
| 3.1.2. Catalizzatori a base di Ir su supporti a differente acidità | 71 |
| | |
| 3.2. CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI | 72 |
| 3.2.1. Diffrattometria a raggi X di polveri (XRPD) | 72 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2.2. Determinazione dell'area superficiale e del volume dei pori | 72 |
| 3.2.3. Riduzione in programmata di temperatura (TPR) | 73 |
| 3.2.4. Spettroscopia infrarosso (FT-IR) con piridina come molecola sonda | 73 |
| 3.2.5. Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) | 74 |
| 3.2.6. Chemiadsorbimento di H ₂ | 74 |
| 3.2.7. Microscopia elettronica a trasmissione (TEM) | 76 |
| | |
| 3.3 PROVE CATALITICHE | 76 |
| 3.3.1. Effettuazione delle prove catalitiche | 76 |
| 3.3.2. Analisi quali/quantitativa dei prodotti di reazione | 79 |
| | |
| 4. RISULTATI E DISCUSSIONE | 82 |
| | |
| 4.1. CATALIZZATORI MONOMETALLICI | 82 |
| 4.1.1. Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori monometallici su Si/Al mesoporosa (MSA) | 82 |
| 4.1.2. Studio dell'attività catalitica | 86 |
| 4.1.2 a. Attività del catalizzatore contenente Pt (CAT1) | 86 |
| 4.1.2 b. Attività del catalizzatore contenente Ir (CAT2) | 91 |
| 4.1.2 c. Attività del catalizzatore contenente Rh (CAT3) | 96 |
| 4.1.2 d. Attività del catalizzatore contenente Re (CAT4) | 101 |
| 4.1.2 e. Attività del catalizzatore contenente Ru (CAT5) | 105 |
| 4.1.3 Confronto fra le attività dei catalizzatori monometallici | 110 |
| | |
| 4.2. CATALIZZATORI BIMETALLICI | 110 |
| 4.2.1 Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori bimetallici su Si/Al mesoporosa | 110 |
| 4.2.2. Studio dell'attività catalitica | 115 |
| 4.2.2.a Attività del campione CAT6 (Ir x 2) | 116 |
| 4.2.2.b Attività catalitica in funzione del contenuto di Ir | 120 |
| 4.2.2.c Attività del catalizzatore CAT7 (Ir\Pt) | 122 |
| 4.2.2.d Attività del catalizzatore CAT8 (Ir\Pd) | 127 |
| 4.2.2.e Attività del catalizzatore CAT9 (Ir\Co) | 131 |
| 4.2.2.f Attività del catalizzatore CAT10 (Ir\Rh) | 137 |
| 4.2.3. Attività catalitiche dei sistemi a base di Ir | 142 |

| | |
|---|-----|
| 4.3. RUOLO DELL'ACIDITA' DEL SUPPORTO | 146 |
| 4.3.1. Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori a base di Ir su supporti a differente acidità | 146 |
| 4.3.2. Attività catalitica | 154 |
| 5. CONCLUSIONI | 161 |
| 6. BIBLIOGRAFIA | 165 |
| 7. ELENCO DEI LAVORI | 175 |