

# Processi di deidrogenazione

Le reazioni di deidrogenazione di idrocarburi coinvolgono la rottura di due legami carbonio-idrogeno con contemporanea formazione di una molecola di idrogeno e di una molecola contenente un doppio legame carbonio-carbonio, che solitamente rappresenta il prodotto desiderato. Il doppio legame è un punto di elevata reattività, che consente di usare le molecole che lo contengono come intermedi per la produzione di tipici prodotti petrolchimici quali, per esempio, i polimeri.

Le reazioni di deidrogenazione sono apparentemente molto semplici; le loro caratteristiche termodinamiche e cinetiche hanno tuttavia contribuito a rendere piuttosto complesso lo sviluppo di tecnologie che ne consentano un'applicazione industriale affidabile ed efficiente.

Le reazioni di deidrogenazione di maggior interesse industriale riguardano le paraffine contenenti 2-5 atomi di carbonio per la produzione delle corrispondenti olefine, le paraffine lineari con 10-15 atomi di carbonio destinate all'ottenimento di alchilbenzeni lineari (LAB, linear alkyl-benzenes), e infine l'etilbenzene, che viene deidrogenato a stirene, monomero di partenza per la produzione di plastiche polistireniche. Le deidrogenazioni di alcoli in chetoni e aldeidi rappresentano altre reazioni di deidrogenazione di interesse industriale.

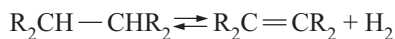
## 11.2.1 Deidrogenazione di paraffine leggere (2-5 atomi di carbonio)

Le olefine leggere continuano a rappresentare una base fondamentale per l'industria petrolchimica e della raffinazione. Tradizionalmente lo *steam cracking* e il Fluid Catalytic Cracking (FCC) sono le maggiori fonti industriali di olefine leggere, quali etilene e propilene. Entrambi i processi, alimentabili con vari tagli idrocarburi, producono simultaneamente svariati composti di

interesse. La variazione delle condizioni operative consente di modificare in una certa misura la composizione della miscela di prodotti, ma ciò può non essere sufficiente quando l'aumento della richiesta di mercato di un particolare prodotto sia molto superiore a quella degli altri coprodotti. Per esempio, la richiesta di propilene cresce maggiormente rispetto a quella dell'etilene in parecchie aree geografiche. In questo caso, la possibilità di sintetizzare un prodotto puro (come il propilene per deidrogenazione del propano) può rivelarsi vincente rispetto al classico approccio 'misto'. Nel recente passato, un ruolo estremamente importante ha avuto la deidrogenazione dell'isobutano in isobutene, intermedio nella produzione di additivi alto-ottanici ossigenati, come il metil-*ter*-butiletere (MTBE). La scelta di una differente riformulazione delle benzine negli Stati Uniti ha portato a una caduta di interesse verso questa particolare deidrogenazione (Sanfilippo *et al.*, 2003); tuttavia la produzione su larga scala delle unità esistenti continua e le tecnologie per la deidrogenazione dell'isobutano hanno costituito la base per lo sviluppo di tecniche simili per la deidrogenazione del propano.

### Aspetti termodinamici e cinetici

La deidrogenazione estrae una molecola di idrogeno da una paraffina introducendo un doppio legame olefinico che sarà il punto di attacco preferenziale per reazioni successive:



Nonostante l'apparente semplicità, la deidrogenazione delle paraffine è uno dei processi chimici più complessi nella realizzazione industriale, poiché l'equilibrio termodinamico limita la conversione ottenibile per passaggio e la reazione è altamente endotermica, cioè è necessario fornire un'elevata quantità di energia termica al sistema reagente. In **fig. 1** è riportata la conversione di equilibrio in funzione della temperatura per paraffine

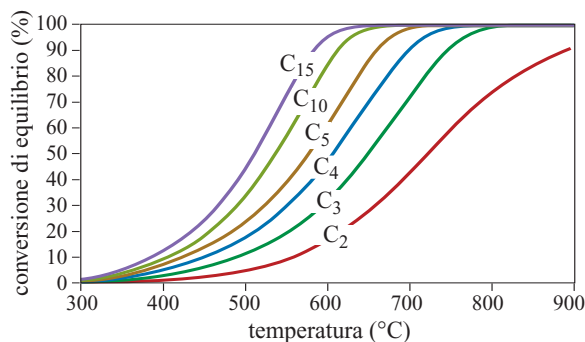


fig. 1. Conversione di equilibrio nella deidrogenazione di alcune paraffine a pressione atmosferica.

da 2 a 15 atomi di carbonio. È evidente che, allo scopo di aumentare l'economicità del processo industriale, conviene spingere il più possibile la conversione per passaggio, in quanto si riducono i costi per il riciclo del reagente non convertito e per la separazione tra reagente e prodotto. Dalla fig. 1. si può vedere come siano necessarie temperature tra 500 e oltre 700 °C per raggiungere conversioni del 50%. Inoltre elevate temperature favoriscono anche reazioni parallele indesiderate di cracking termico, che abbassano la selettività verso il prodotto desiderato e rendono necessarie operazioni di purificazione a valle della zona di reazione. Un tipico schema che include i più importanti tipi di reazioni secondarie, quali cracking, oligomerizzazioni, isomerizzazioni, aromatizzazioni e alchilazioni, è riportato in **fig. 2.** Allo

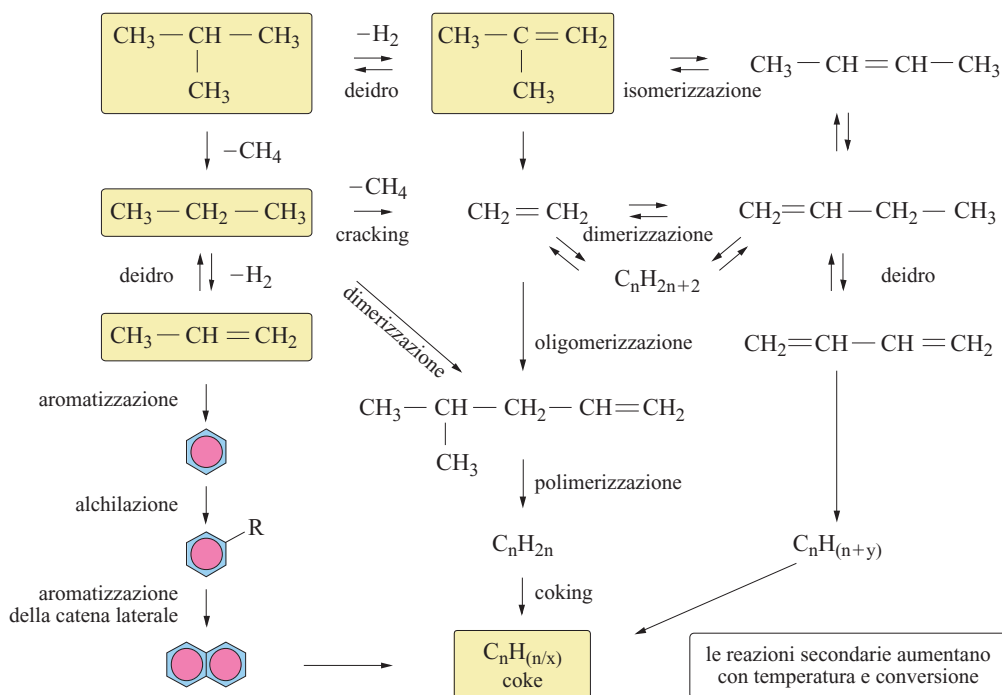
scopo di aggirare l'ostacolo termodinamico, è stata ampiamente studiata la deidrogenazione ossidativa. Si tratta di coalimentare ossigeno alla miscela reagente, affinché esso si combini con l'idrogeno generato dalla deidrogenazione, formando acqua. La sottrazione dell'idrogeno permette alla reazione di deidrogenazione di procedere con conversione più elevata di quanto atteso da considerazioni di equilibrio; l'applicazione pratica di questo approccio si è però scontrata con la difficoltà di far reagire l'ossigeno solamente con l'idrogeno, senza provocare la combustione diretta degli idrocarburi con perdita di selettività. Un ulteriore vantaggio di questo approccio è causato dalla esotermicità della reazione di formazione di acqua, che contribuisce a fornire calore alla reazione di deidrogenazione, diminuendo la necessità di un apporto esterno.

Nella deidrogenazione non ossidativa, allo scopo di raggiungere elevate velocità di reazione e minimizzare l'effetto del complesso schema di reazioni secondarie, è necessario operare in presenza di un adeguato catalizzatore eterogeneo.

L'energia richiesta per rimuovere due atomi di idrogeno dalla molecola di alcano è quasi indipendente dal peso molecolare della paraffina ed è nel campo di 113-134 kJ/mol.

L'elevata endotermicità della reazione principale (e anche della maggior parte delle reazioni secondarie), porta a un forte abbassamento di temperatura se la reazione viene condotta in modo adiabatico. Per esempio, in caso di deidrogenazione del propano con conversione del 25%, si ha una diminuzione adiabatica di temperatura

fig. 2. Schema di reazione di deidrogenazione dell'isobutano.



pari a 200 °C. Dal momento che nessun catalizzatore è in grado di funzionare in un intervallo così ampio di temperatura, è chiaro che un singolo reattore adiabatico non può essere usato ed è necessario fornire calore nel corso della reazione. Si vedrà come diversi modi per fornire calore alla reazione caratterizzino le differenti tecnologie disponibili.

Esaminando ancora la fig. 2, si può anche notare come tutti i cammini di reazione portino alla deposizione di sostanze carboniose (coke) sulla superficie del catalizzatore. Anche in presenza di catalizzatori altamente selettivi, la deposizione di coke ne diminuisce gradualmente l'attività, rendendo necessaria una rigenerazione periodica del catalizzatore, effettuata normalmente bruciando il coke in corrente di aria. I catalizzatori di deidrogenazione devono perciò essere in grado di sopportare cicli ripetuti che alternano atmosfere ossidanti e riducenti. Il massimo accumulo accettabile di coke e la conseguente durata richiesta per ogni fase nel ciclo di reazione e rigenerazione sono peculiari della natura dei diversi catalizzatori.

Dal punto di vista termodinamico bisogna anche considerare il ruolo negativo giocato dalla pressione, a causa dell'aumento di volume gassoso generato dalla reazione. Inoltre, l'uso di un diluente o l'operazione sotto vuoto hanno il vantaggio di aumentare la forza motrice che agisce nel processo.

### Catalizzatori

I principali sistemi catalitici con attività di deidrogenazione riportati nella letteratura scientifica e brevettuale sono:

- metalli del gruppo VIII (principalmente platino con stagno) supportati su allumina e con promotori;
- ossidi di cromo su allumina o zirconia, con promotori;
- ossidi di ferro supportati, con promotori;
- gallio, come ossido supportato o incluso in strutture zeolitiche: gallio in/su mordenite (Pogue *et al.*, 1993), su SAPO-11 (Machado *et al.*, 2002), su MCM-41 (Fajula *et al.*, 2003), su TiO<sub>2</sub> (Nakagawa *et al.*, 2001), su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Iezzi *et al.*, 1994);
- rame, per la deidrogenazione di alcoli ad aldeidi.

Comprendendo la più recente letteratura, lo scenario dei catalizzatori di deidrogenazione e delle loro applicazioni si configura come indicato in **tab. 1**.

Le applicazioni commerciali hanno ristretto i potenziali catalizzatori a quelli indicati di seguito:

- per la deidrogenazione dell'etilbenzene a stirene: ossidi di Fe come unica scelta;
- per le paraffine a lunga catena destinate ai LAB: Pt/Sn promosso su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- per le paraffine leggere a olefine: Pt/Sn promosso su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Le due grandi famiglie di catalizzatori per la deidrogenazione di paraffine (a base di Pt e Cr) sono state sviluppate in parallelo. Queste due famiglie non differiscono sostanzialmente in termini di attività e selettività, quanto piuttosto di qualità di alcuni sottoprodotti e dei trattamenti necessari a completare la rigenerazione dopo la combustione del coke. Inoltre, i fenomeni che portano a disattivazione irreversibile (sinterizzazione, volatilizzazione dei componenti attivi e trasformazioni morfologiche oppure di fase del supporto) sono tipicamente connessi alle specie chimiche che caratterizzano i vari catalizzatori.

### Catalizzatori al platino

I catalizzatori al platino sono meno attivi nella formazione di sottoprodotti pesanti rispetto ai catalizzatori al cromo, ma provocano isomerizzazione di scheletro nel caso degli idrocarburi con 4-5 atomi di carbonio, con possibile complicazione degli schemi di processo.

La letteratura brevettuale riporta un numero molto grande di formulati basati su metalli nobili del gruppo VIII ed elementi del gruppo IV. Solo due formulati hanno però raggiunto il livello di applicazione industriale:

- Pt/Sn con metalli alcalini (e possibilità di ulteriori promotori) su supporto di allumina, usato nella tecnologia Oleflex (UOP) (Pujado e Vora, 1990);
- Pt/Sn, preferibilmente con promotori alcalini su alluminati di zinco o magnesio, usato nella tecnologia STAR.

Entrambi usano lo stagno, ritenuto un promotore in grado di migliorare l'attività, la selettività e la stabilità del catalizzatore. Diverse ipotesi sono state formulate

**tab. 1.** Prestazioni dei catalizzatori di deidrogenazione

COMPONENTE ATTIVO DEL CATALIZZATORE	DEIDROGENAZIONE DI PARAFFINE LEGGERE	DEIDROGENAZIONE DI PARAFFINE C <sub>10</sub> -C <sub>14</sub>	DEIDROGENAZIONE ETILBENZENE-STIRENE
Pt/Sn	eccellenti	eccellenti	scarse
Ossidi di Cr	eccellenti	modeste	buone
Ossidi di Fe	nulle/scarse	non disponibile	eccellenti
Sistemi al Ga	eccellenti	non disponibile	eccellenti

per spiegare l'aumentata resistenza all'invecchiamento in catalizzatori promossi con stagno (Barbier *et al.*, 1980). Tali ipotesi possono essere riassunte in tre famiglie di modelli (**fig. 3**): uniforme dispersione di platino su una superficie costituita da allumina e alluminato di stagno; formazione di una soluzione solida di atomi o cluster di stagno all'interno del reticolo di platino; formazione di leghe platino-stagno.

Il tipo di modello che rappresenta al meglio le caratteristiche del catalizzatore dipende da parecchi fattori. Per esempio, è possibile muoversi da situazioni ben descritte dal primo modello a situazioni che ricadono nel secondo e nel terzo caso nei seguenti modi:

- aumentando il rapporto Sn/Pt;
- aumentando la temperatura di calcinazione del catalizzatore;
- passando da supporti acidi a supporti neutri;
- modificando la procedura preparativa, da una impregnazione del composto di platino su ossidi di Sn/Al coprecipitati a una preparazione dove complessi di Sn/Pt sono impregnati su allumina;
- aumentando la concentrazione dei due metalli sul supporto;
- diminuendo l'area superficiale dell'allumina.

Il meccanismo con cui lo stagno modifica il comportamento catalitico del platino può essere spiegato sulla base di teorie che non sono strettamente correlate alle specie di stagno presenti sulla superficie.

La teoria basata su un effetto elettronico ipotizza che lo stagno in forma metallica (sia in soluzione solida sia in piccoli cluster bimetallici o in lega con platino o, infine, come ione  $\text{Sn}^{2+}$  in intimo contatto con gli atomi di platino) ceda i propri elettroni alle vacanze della banda 5d degli atomi di platino. In questo caso piccole quantità di stagno (inferiori al limite di determinazione analitica) dovrebbero influenzare le proprietà del platino. Una quantità di stagno corrispondente al 15% atomico rispetto al platino è sufficiente a riempire le vacanze della banda 5d di quest'ultimo. Inoltre, soluzioni solide o leghe possono portare alla formazione di piccoli cristalliti di platino, caratterizzati da diversa reattività (Burch, 1981; Burch e Garla, 1981). Sulla base dell'effetto elettronico

è possibile spiegare l'effetto promotore dello stagno assumendo che i precursori del coke non possano adsorbirsi sulla superficie dei cristalli di platino 'promossi', ma migrino piuttosto verso il supporto evitando la disattivazione dei siti attivi (Lieske *et al.*, 1987). La minore formazione di coke può anche essere correlata a un'inibizione delle reazioni di condensazione che portano alla sintesi di polimeri. Per la stessa ragione viene inibita anche l'idrogenolisi del legame  $-\text{C}-\text{C}-$ , anche perché l'idrocarburo non può adsorbirsi fortemente sulla superficie catalitica.

La formazione di coke e l'idrogenolisi richiedono grandi agglomerati di atomi di platino (ensemble), mentre la deidrogenazione richiede piccoli agglomerati di platino, o centri attivi ben dispersi (Barbier *et al.*, 1980). La formazione di una lega porta a una diluizione degli atomi di platino, con formazione di agglomerati più piccoli. Comunque, anche nel caso in cui non si osservi la formazione di leghe, piccole quantità di stagno nei cristalliti di platino possono dare luogo a un effetto di diluizione.

Il mantenimento di un'elevata attività del platino nell'interazione con ioni superficiali  $\text{Sn}^{2+}$  (ma non con stagno metallico) può essere spiegato anche da uno scambio di elettroni tra ioni stagno e platino metallico (effetto elettronico) o dalla stabilizzazione dei piccoli cristalliti di platino causata da una forte interazione con alluminato di stagno superficiale.

È stato suggerito (Beltramini e Trimm, 1987) che stagno aggiunto in piccola quantità tenda a segregare sulla superficie dei cristalliti di platino nei siti a bassa coordinazione (angoli o estremità), inibendone la reattività.

Lo stagno provoca anche una riduzione dell'acidità superficiale del supporto, responsabile sia delle reazioni di cracking e di isomerizzazione di scheletro, sia della formazione di precursori del coke.

Le proprietà principali del supporto che determinano le caratteristiche dei catalizzatori al platino sono le seguenti: *a*) acidità superficiale; *b*) stabilità intrinseca e della dispersione di platino durante la reazione e la rigenerazione; *c*) interazione chimica con i promotori; *d*) distribuzione della dimensione dei pori.



**fig. 3.** Modelli per catalizzatori Pt/Sn.

Gli alluminati di zinco o magnesio sono neutri o leggermente basici e pertanto non abbisognano di promotori alcalini; supporti di allumina necessitano invece di promotori alcalini per minimizzare le proprietà acide del sistema, che sono responsabili della diminuzione di selettività e di vita del catalizzatore. Il ruolo principale del supporto consiste nella stabilizzazione della dispersione del platino, specialmente durante la rigenerazione del catalizzatore mediante combustione del coke. Mentre il platino depositato su silice sinterizza a seguito di trattamenti ossidativi, la sinterizzazione è molto limitata per platino su allumina e praticamente assente per platino supportato su alluminato di magnesio, anche dopo parecchi cicli rigenerativi.

Il supporto alluminico ottimale per il platino è basato su allumine di transizione ( $\delta$  e  $\vartheta$ ), caratterizzate da elevata stabilità termica accoppiata a bassa acidità. I pori dovrebbero essere di diametro elevato per evitare che siano velocemente occlusi dal coke, al fine di prolungare così la vita del catalizzatore (Bricker *et al.*, 1990).

L'aggiunta di metalli alcalini o terre rare è necessaria per mitigare l'acidità dell'allumina; cesio, litio e potassio sono considerati promotori alcalini ottimali, sia singolarmente sia in combinazione. Questa mitigazione dell'acidità è fondamentale per raggiungere elevate selettività a olefine, in quanto i centri acidi sono responsabili di reazioni di cracking, a carico sia dei reagenti sia dei prodotti, e di reazioni di oligomerizzazione-polimerizzazione delle olefine, che conducono alla formazione di coke.

I catalizzatori al platino sono soggetti, mediante operazioni in continuo o in discontinuo, a trattamenti di riattivazione *in situ*, con l'uso di sostanze quali ossigeno, cloro, vapor d'acqua, idrogeno o piccole quantità di zolfo.

L'ossigeno è introdotto sul catalizzatore durante il primo stadio di rigenerazione per bruciare il coke. L'eliminazione del coke può essere condotta a temperatura relativamente bassa (circa 720 K) e con bassa concentrazione d'ossigeno per minimizzare il surriscaldamento del catalizzatore e la sinterizzazione dei cristalliti di platino. Essa sembra procedere in due stadi: dapprima viene bruciato il coke in contatto con i cristalliti di platino; successivamente, aumentando la temperatura a circa 820 K, ha luogo la combustione del coke adsorbito sul supporto per spillover dai cristalliti di platino delle specie attivate di ossigeno (Handy *et al.*, 1990). Il trattamento con ossigeno causa altri benefici effetti, quali la passivazione del platino grazie alla formazione di uno strato monomolecolare di ossido e la ridispersione del platino stesso attraverso la formazione di biossido di platino ( $\text{PtO}_2$ ), più mobile del platino metallico, se la temperatura viene mantenuta al di sotto di 870 K. A temperatura maggiore, il biossido di platino

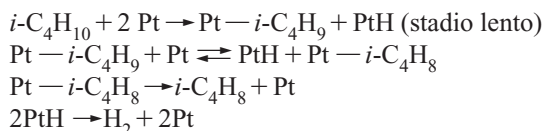
diventa instabile e tende a dissociarsi, formando platino metallico che sinterizza facilmente. L'ossidazione dello stagno metallico a  $\text{Sn}^{2+}$  e successivamente a  $\text{Sn}^{4+}$  ha luogo per spillover di ossigeno dal platino. Nel caso di leghe Pt/Sn, lo stagno viene ossidato preferenzialmente, mentre il platino rimane allo stato metallico. Non tutto lo stagno ossidato ritorna alla lega dopo la riduzione, a causa delle interazioni con il supporto.

Il trattamento con cloro ha l'obiettivo di trasformare lo strato superficiale di ossidi di stagno e platino in cloruri e ossicloruri, che possono sublimare o muoversi sulla superficie del sistema catalitico aiutando la dispersione. Questo trattamento però crea anche siti acidi che devono essere eliminati o minimizzati per evitare l'isomerizzazione delle paraffine.

Il successivo trattamento con idrogeno riduce gli ossicloruri di platino e stagno allo stato metallico. La riduzione dello stagno è favorita da spillover dell'idrogeno dal platino. Lo stesso fenomeno aiuta a prevenire la disattivazione del catalizzatore, riducendo i precursori del coke presenti sulla superficie del supporto. Il cloro viene poi eliminato mediante un trattamento con vapore, che contribuisce anche all'eliminazione dei precursori del coke per reazione di conversione del gas d'acqua (*water/gas shift*). Inoltre, composti solforati possono essere aggiunti in continuo con l'alimentazione per inibire le reazioni di coking e idrogenolisi. Quest'ultimo trattamento può però essere usato solo con supporti basati su spinelli, mentre nel caso delle allumine durante la rigenerazione si formano solfati che contribuiscono alla disattivazione del catalizzatore e ne peggiorano le qualità meccaniche.

I catalizzatori Pt/Sn sono quindi soggetti a due tipi di disattivazione: la lenta sinterizzazione irreversibile, che obbliga alla sostituzione del catalizzatore dopo un periodo di tempo relativamente lungo (anni), e lo sporcammento reversibile con coke. Il catalizzatore Pt/Sn mantiene una buona attività catalitica anche in presenza di qualche unità percentuale di carbone depositato e accetta quindi un periodo relativamente lungo (ore-giorni) tra due rigenerazioni.

Daniel E. Resasco (Resasco e Haller, 1994) propone che l'adsorbimento dissociativo della paraffina, che coinvolge due atomi di metallo, costituisca lo stadio lento della reazione con questi catalizzatori. L'adsorbimento dissociativo è praticamente irreversibile, mentre l'eliminazione del secondo atomo di idrogeno è molto veloce e quasi all'equilibrio. Nel caso della deidrogenazione di isobutano, il meccanismo globale può essere rappresentato con le seguenti reazioni:

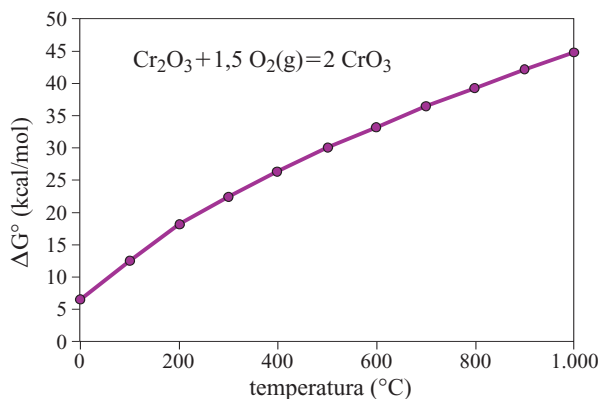


### Catalizzatori al cromo

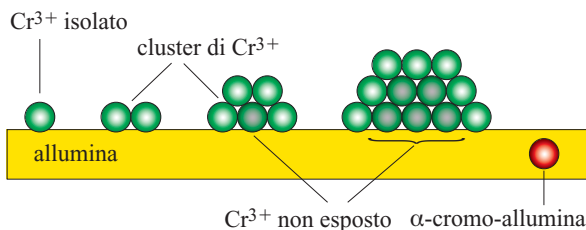
Nella letteratura scientifica e brevettuale sono menzionati due tipi di catalizzatori al cromo per la deidrogenazione di paraffine leggere:

- ossidi di cromo supportati su  $\delta/\theta$ -allumina promossi con metalli alcalini, usati nelle tecnologie Catofin (ABB Lummus) e FBD (Snamprogetti-Yarsintez);
- ossidi di cromo supportati su zirconia; questo supporto è stato studiato per la sua minore acidità e la sua maggiore stabilità termica rispetto all'allumina.

La natura dei siti attivi nei catalizzatori al cromo supportati è stata ampiamente discussa.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  è il più stabile tra gli ossidi di cromo e si forma riscaldando  $\text{CrO}_3$  fino a 770 K, anche in atmosfere ossidanti. La differenza tra le energie libere di formazione standard di  $\text{CrO}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (**fig. 4**) mostra che, anche a temperatura ambiente,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  è la forma più stabile. Quando però gli ossidi di cromo sono supportati su allumina, anche dopo calcinazione a 970 K, resta una certa percentuale di cromo nello stato di ossidazione 6+, a causa della forte interazione con il supporto (Cavani *et al.*, 1996). Solo dopo riduzione con idrogeno o con un idrocarburo tutto il  $\text{Cr}^{6+}$  viene trasformato in  $\text{Cr}^{3+}$ . La riduzione avviene in due stadi: un primo stadio molto rapido porta alla completa trasformazione in  $\text{Cr}^{3+}$  ed è seguito da uno stadio di lenta transizione verso stati di ossidazione inferiori. La maggioranza degli studiosi ritiene che il  $\text{Cr}^{3+}$  costituisca i siti attivi per la deidrogenazione, ma non mancano in letteratura riferimenti a un'attività catalitica espletata anche, o principalmente, dal  $\text{Cr}^{2+}$  (Grünert *et al.*, 1986; Ashmawy, 1980). Trova invece accordo la considerazione che la formazione di soluzioni solide di ossidi di cromo e alluminio sia responsabile della disattivazione irreversibile dei catalizzatori. In **fig. 5** vengono schematizzate le differenti specie di  $\text{Cr}^{3+}$  presenti sul sistema ridotto cromo-allumina (per semplicità sono omessi gli atomi di ossigeno tra gli ioni  $\text{Cr}^{3+}$ ; Puurunen e Wekhuysen, 2002) e la loro evoluzione verso specie di  $\alpha$ -cromo-allumina



**fig. 4.** Energia libera della reazione di formazione di  $\text{CrO}_3$  da  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .



**fig. 5.** Schema di un catalizzatore Cr/Al.

( $\alpha\text{-4Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ) con riduzione sia dell'area superficiale sia dell'attività catalitica.

L'ingresso del  $\text{Cr}^{3+}$  nella struttura dell'allumina è favorito da surriscaldamenti locali causati dalla combustione del coke durante la rigenerazione del catalizzatore. La velocità di interazione tra specie Cr e Al può essere rallentata da una modificazione opportuna della superficie (Sanfilippo *et al.*, 2001; Iezzi *et al.*, 2002). La **fig. 6** mostra come in presenza di diversi eteroatomi, per esempio silicio e stagno, si osservi una riduzione della velocità di formazione di  $\alpha\text{-4Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  sia in termini di minore concentrazione di cromo-allumina operando in condizioni di reazione, sia in termini di rallentamento della perdita di area superficiale per invecchiamento simulato con trattamento termico a temperature crescenti. Viene ipotizzato che l'eteroatomo renda la superficie di allumina meno reattiva verso il  $\text{Cr}^{3+}$ .

I metalli alcalini sono stati indicati come promotori di attività e selettività. La loro presenza aumenta il numero di siti di cromo attivi e diminuisce l'acidità superficiale. Non tutti i metalli alcalini sono stati però identificati come promotori dei catalizzatori al cromo. Solamente cesio, potassio e rubidio, a causa di un effetto stabilizzante che deriva dall'elevata dimensione dei rispettivi cationi, hanno confermato di possedere questa caratteristica. Tutte le indagini hanno in ogni modo mostrato come l'attività di deidrogenazione sia direttamente proporzionale al carico superficiale di cromo, indipendentemente dalla presenza di altre specie chimiche.

I catalizzatori al cromo si riattivano mediante trattamento con aria, che ha i seguenti effetti: ossidazione parziale di  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$ , che contribuisce alla dispersione dei cristalliti di  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , e combustione del coke, molto probabilmente catalizzata da  $\text{Cr}^{6+}$ , che aumenta la temperatura del catalizzatore, e può essere anche sfruttata allo scopo di fornire calore alla reazione endotermica di deidrogenazione.

A.G. Zwahlen (Zwahlen e Agnew, 1992), che riporta uno studio cinetico sulla deidrogenazione dell'isobutano effettuato in un reattore a miscelazione completa su un catalizzatore  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ha potuto interpretare i dati sperimentali mediante un'equazione cinetica di tipo Langmuir-Hinshelwood, assumendo che l'adsorbimento

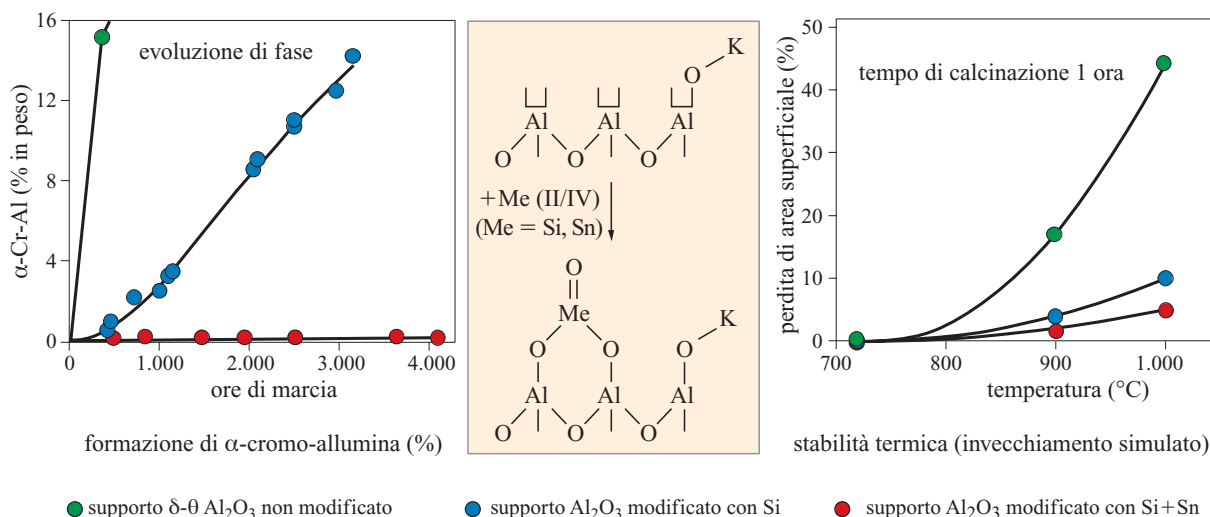


fig. 6. Interazione di Cr con il supporto.

di isobutano costituisca lo stadio lento di reazione e che non esista competizione con l'adsorbimento di idrogeno.

### Reattoristica e applicazioni commerciali

Propano, *n*-butano, isobutano e isopentano sono attualmente deidrogenati alle corrispondenti monolefine in varie installazioni industriali sparse in tutto il mondo. Tra le tecnologie sopra menzionate, Catofin, Oleflex, STAR e FBD (Fluidized Bed Dehydrogenation) vantano applicazioni industriali, mentre la tecnologia PDH (Propane DeHydrogenation) è stata applicata in un impianto dimostrativo.

Un sistema di reazione ideale per processi industriali di deidrogenazione di paraffine leggere deve fornire la grande quantità di calore di reazione a temperatura superiore a 770 K, mantenendo nel contempo uno stretto controllo di temperatura per minimizzare la formazione di sottoprodotti; deve inoltre permettere una rigenerazione periodica del catalizzatore per rimuovere i composti carboniosi che si accumulano sulla sua superficie. Questi vincoli, uniti alle limitazioni termodinamiche e cinetiche sopra descritte, hanno stimolato l'inventiva dei ricercatori verso lo sviluppo di soluzioni reattoristiche ottimali per lo sfruttamento industriale delle reazioni di deidrogenazione. Le tecnologie commerciali sono caratterizzate da diverse scelte che riguardano il sistema di reazione, tendenti a ottimizzare contemporaneamente le condizioni di reazione e di rigenerazione e la fornitura di energia alla reazione.

#### Tecnologia Catofin

La tecnologia Catofin (Arora, 2004), commercializzata da ABB Lummus, deriva direttamente dal processo Catadiene, originariamente sviluppato da Eugène Houdry

per la deidrogenazione di *n*-butano a butadiene. La tecnologia usa reattori adiabatici a letto fisso in cui sono alternati cicli di reazione e rigenerazione. Parecchi reattori in parallelo sono usati negli impianti industriali allo scopo di ottenere una produzione continua. Il calore di reazione è immagazzinato nel catalizzatore durante la rigenerazione e rilasciato durante la reazione. Il passaggio veloce tra ambiente ossidante e ambiente riducente e il breve periodo di reazione sono compatibili con la scelta di catalizzatori al cromo. Lo schema di processo Catofin relativo alla zona di reazione è riportato in fig. 7 A.

La reazione avviene su catalizzatori a base di ossidi di cromo e allumina, a pressione subatmosferica, e viene condotta utilizzando un certo numero di reattori adiabatici a letto fisso (almeno tre), in cui sono ciclicamente alternate la reazione e la rigenerazione del catalizzatore con aria, come sopra descritto. Il catalizzatore, in forma di pellet cilindrici, consiste per il 18-20% in peso di ossido di cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) e per l'1-2% in peso di metalli alcalini, il tutto supportato su allumina con area superficiale di circa  $120 \text{ m}^2/\text{g}$ . Durante l'invecchiamento del catalizzatore, che viene completamente sostituito ogni 1-2 anni, la temperatura media di reazione viene progressivamente innalzata per mantenere la capacità produttiva costante nel tempo, causando una perdita di selettività non trascurabile tra inizio e fine di una marcia operativa. Tipiche condizioni operative prevedono una temperatura compresa tra 860 e 920 K, una pressione compresa tra 33 e 50 kPa e una velocità spaziale (basata su alimentazione in fase liquida), compresa tra 0,4 e 2 normal-litro/h/litro di catalizzatore.

Altre interessanti caratteristiche di questa tecnologia sono:

- basso consumo di reagente, a causa della elevata selettività assicurata dal catalizzatore;

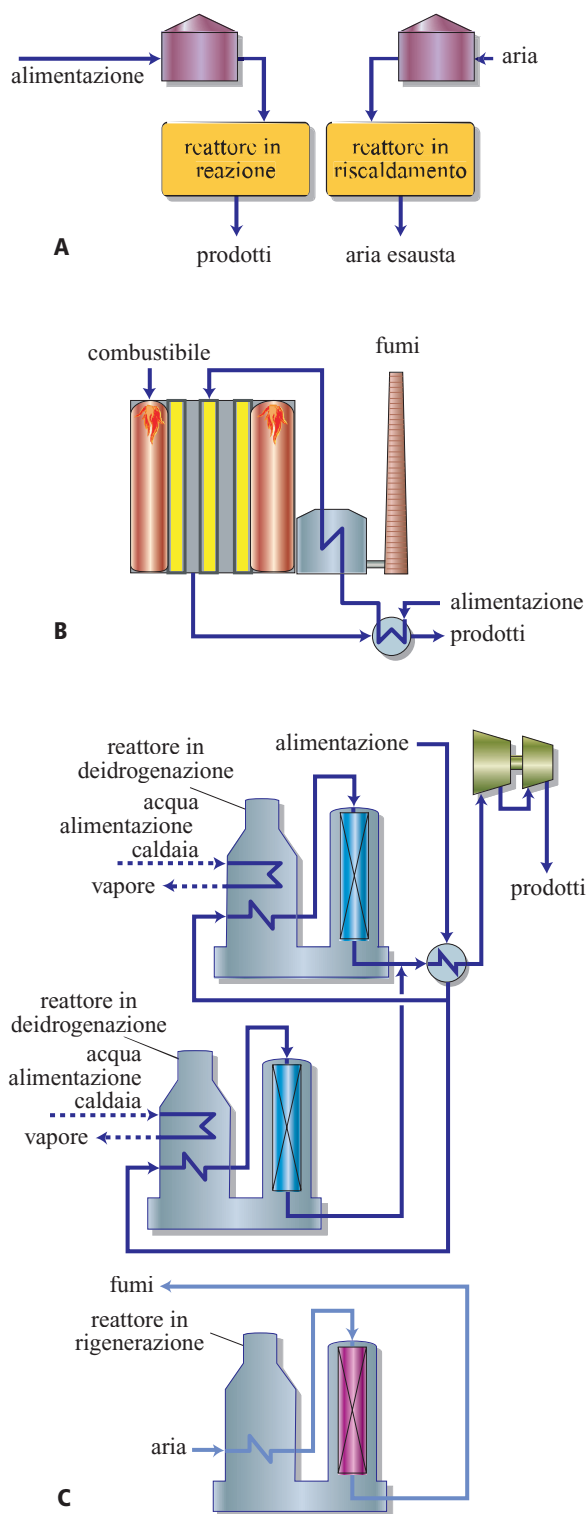


fig. 7. Configurazione di reattori commerciali per deidrogenazione di paraffine (A, tecnologia Catofin; B, tecnologia STAR; C, tecnologia PDH).

- calore di reazione fornito sia dalla combustione del coke, sia dalla riduzione superficiale del catalizzatore

con gas naturale ed eventualmente dalla coalimentazione di un combustibile durante la fase di rigenerazione;

- elevata resa per passaggio, consentita dall'effettuazione della reazione a pressione inferiore a quella atmosferica;
- catalizzatore dotato di elevata stabilità termica, resistenza all'attrito e tolleranza a potenziali veleni quali vapore d'acqua e metalli pesanti.

### Tecnologia Oleflex

La tecnologia Oleflex, commercializzata da UOP, utilizza reattori adiabatici a letto mobile in serie. Il catalizzatore fluisce lentamente per gravità lungo il sistema di reazione, mentre i reagenti fluiscono radialmente nei vari reattori. Il calore di reazione è fornito direttamente ai reagenti per riscaldamento intermedio in forni opportunamente posizionati tra un reattore e l'altro. Il catalizzatore è raccolto sul fondo dell'ultimo reattore, convogliato pneumaticamente al rigeneratore, e successivamente rimandato alla zona di reazione. Per un maggiore approfondimento della tecnologia Oleflex, v. par. 10.2.1.

### Tecnologia STAR

La tecnologia STAR (STeam Active Reforming), originariamente sviluppata da Phillips, è adesso commercializzata da Krupp-Uhde. Utilizza un'idea simile a quella normalmente impiegata nella tecnologia di *steam reforming* degli idrocarburi per produrre gas di sintesi. Il catalizzatore è contenuto in tubi posti all'interno di un forno, in cui viene bruciato un combustibile per fornire il calore di reazione. Anche in questo caso la necessità di una periodica rigenerazione del catalizzatore impone l'uso di più reattori in parallelo. Una caratteristica innovativa di questa tecnologia è rappresentata dall'inserimento, a valle del reattore principale, di un reattore secondario (a letto fisso adiabatico) di ossideidrogenazione, in cui viene alimentato ossigeno che reagisce con parte dell'idrogeno formato, permettendo un'ulteriore avanzamento della reazione principale. Questa tecnologia è adatta all'utilizzo di catalizzatori al platino, che consentono lunghi tempi di reazione, nell'ordine di grandezza delle ore, prima della rigenerazione. Lo schema di processo STAR relativo alla zona di reazione è rappresentato in **fig. 7 B**.

La tecnologia STAR è utilizzata per la deidrogenazione di paraffine leggere e la deidro ciclizzazione di paraffine  $C_6-C_7$  in reattori tubolari a letto fisso posizionati all'interno di un forno, come descritto sopra. Il processo usa un sistema catalitico molto stabile in presenza di vapor d'acqua quale diluente. La fase attiva del catalizzatore è costruita da platino (0,01-5% in peso), promosso con stagno (0,1-5% in peso), supportato su alluminato di zinco o di magnesio e legato con alluminato di calcio. L'uso di metalli alcalini con la funzione

di promuovere la selettività è opzionale. Il vapore aggiunto alla miscela reagente ha un ruolo importante, poiché aumenta la forza motrice della reazione, consentendo al tempo stesso di mantenere una pressione totale relativamente elevata (circa 5 bar), che permette di ottimizzare i costi di investimento e operativi della sezione di reazione e compressione dell'effluente, evitando nel contempo possibili infiltrazioni di aria dall'esterno. Il vapore agisce anche da moderatore termico, evitando un'eccessiva diminuzione di temperatura che potrebbe bloccare l'avanzamento della reazione. Inoltre, il vapore inibisce le reazioni parassite che portano alla deposizione di coke sul catalizzatore. Tutto ciò permette di mantenere un ciclo di circa sette ore di reazione seguito da un'ora di rigenerazione. Nel successivo reattore adiabatico di ossideidrogenazione viene alimentato ossigeno (al 90% di purezza) che, reagendo con parte dell'idrogeno formato nella reazione di deidrogenazione, consente un ulteriore avanzamento della deidrogenazione stessa, sia per eliminazione dell'idrogeno sia per aumento della temperatura. Nel reattore di ossideidrogenazione viene alimentato ossigeno in rapporto molare compreso tra 0,08 e 0,16 rispetto all'alimentazione idrocarburica. Il vapor d'acqua viene invece alimentato nel reattore principale in rapporto molare compreso tra 3,5 e 4,2 rispetto all'alimentazione idrocarburica. La temperatura di ingresso al reattore principale è di circa 880 K, con temperatura di uscita compresa tra 920 e 940 K, e la temperatura di uscita dal reattore di ossideidrogenazione è di circa 950 K. La velocità spaziale basata sull'alimentazione in fase liquida è tipicamente pari a 4 normal-litro/h/litro di catalizzatore nella versione tradizionale e viene elevata a 6 normal-litro/h/litro di catalizzatore nella versione con ossideidrogenazione, la quale consente pertanto di ridurre le dimensioni del costoso reattore principale, aggiungendo un reattore secondario di semplice costruzione.

#### Tecnologia PDH

Una tecnologia simile, ma senza lo stadio di deidrogenazione ossidativa e con catalizzatore al cromo, è sviluppata da Linde, Borealis e Statoil (Zimmermann e Versluis, 1995).

Questa tecnologia ha elementi in comune con la tecnologia STAR, in quanto anch'essa adotta reattori a letto fisso in cui il calore di reazione è fornito bruciando esternamente un combustibile (fig. 7 C). Lo schema di processo tipico prevede tre reattori in parallelo, due dei quali sono normalmente in reazione, mentre il terzo si trova in rigenerazione. La caratteristica distintiva della tecnologia PDH è l'assenza di diluizione dei reagenti che consente di ridurre le dimensioni dei reattori e di semplificare la purificazione del prodotto. Essa è resa possibile grazie a uno stretto controllo della temperatura di reazione, che rende i reattori praticamente isotermi. Il catalizzatore è basato su ossido di cromo supportato su allumina.

Recentemente sono stati indicati catalizzatori al Pt su vari ossidi (Schindler *et al.*, 2004).

#### Tecnologia FBD

La tecnologia FBD (Sanfilippo, 2000; Miracca e Piovesan, 1999), commercializzata da Snamprogetti, utilizza reattori a letto fluido con il catalizzatore che circola in continuo dal fondo del reattore alla testa del rigeneratore e viceversa. Il calore di reazione è fornito da un combustibile direttamente nel rigeneratore e trasportato con il catalizzatore rigenerato al reattore. Nel reattore sono inseriti appositi elementi interni (per esempio, griglie orizzontali o tubi) con lo scopo di limitare i fenomeni di retromiscelazione (back-mixing) tipici di sistemi a letto fluido bubbling. Lo schema di processo FBD relativo alla zona di reazione è illustrato in fig. 8.

La tecnologia FBD deriva concettualmente dalla tecnologia FCC, ampiamente applicata in raffineria per aumentare la resa in benzina del greggio convertendo tagli pesanti di minor valore mediante rottura controllata di legami tra atomi di carbonio.

Le reazioni di cracking, anche se non limitate da equilibrio, hanno caratteristiche molto simili alle reazioni di deidrogenazione. Infatti sono anch'esse endotermiche e portano alla formazione di sottoprodotti carboniosi che inibiscono l'attività catalitica. Nei reattori a letto fluido viene usato un catalizzatore in forma microsferoidale (diametro medio delle particelle inferiore a 0,1 mm), con caratteri-

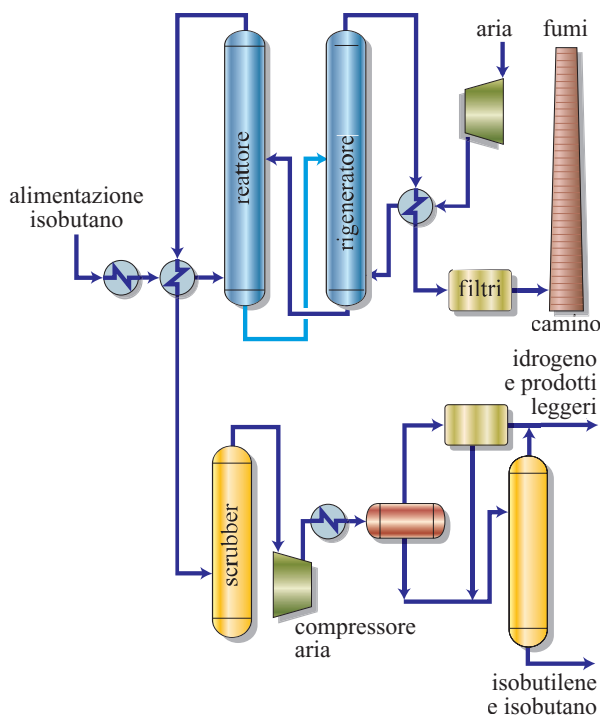
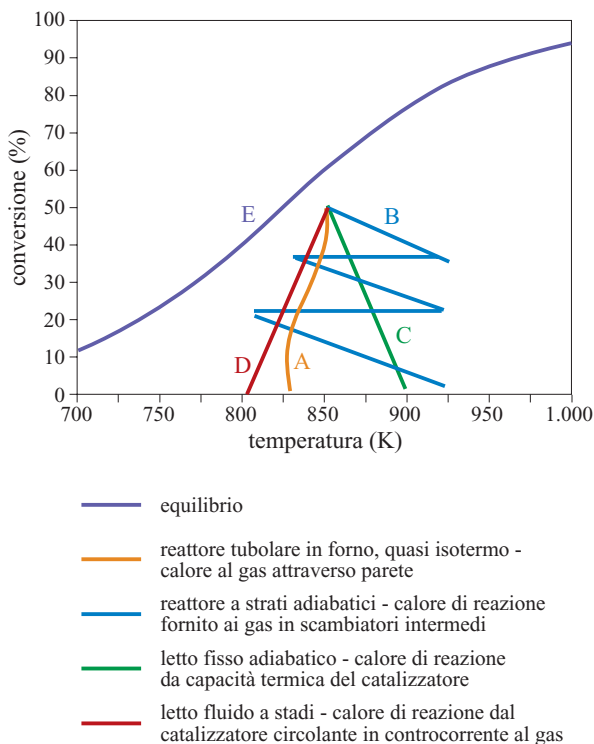


fig. 8. Schema di processo di deidrogenazione a letto fluido (FBD).

stiche fluidodinamiche e di resistenza all'attrito particolarmente adatte a questo tipo di utilizzazione. Il catalizzatore contiene ossido di cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) in quantità compresa tra 12 e 20% in peso, ossido di potassio (1-2% in peso) e silice (1-2% in peso) supportati su allumina. Tipiche condizioni operative includono una temperatura di reazione compresa tra 820 e 870 K, una pressione operativa lievemente superiore all'atmosferica (1,1-1,5 bar) e una velocità spaziale (calcolata su alimentazione in fase liquida) compresa tra 0,4 e 2 normal-litro/h/litro di catalizzatore. In questa tecnologia la portata di catalizzatore circolante è dettata dalla necessità di apportare calore alla reazione piuttosto che da quella di rigenerare il catalizzatore stesso. È necessario infatti far circolare da 5 fino a 15 kg/h per kg di carica di catalizzatore caldo rigenerato per soddisfare la richiesta termica della reazione. L'uso di una tecnologia a letto fluido permette un funzionamento continuo in condizioni operative stabili. Il catalizzatore può essere sostituito o rabboccato con l'impianto in marcia, senza necessità di fermate. Anche in questo caso la separazione fisica tra zona di reazione e zona di rigenerazione, unita alla pressione operativa superiore all'atmosferica, consente una completa sicurezza di operazione. Il profilo termico della fase gassosa è caratterizzato dal raggiungimento della temperatura più elevata all'uscita del reattore; quindi, a parità di approccio all'equilibrio, la conversione per passaggio ottenibile è più elevata.

Nella **fig. 9** sono mostrati i profili termici qualitativi all'interno del letto catalitico, per le tipologie di reattore summenzionate, nell'ipotesi di ottenimento della stessa conversione per ogni reattore. La curva E rappresenta la conversione di equilibrio in funzione della temperatura. Nel caso di reattori tubolari inseriti in una fornace, la reazione può avvenire in condizioni quasi isoterme (curva A). In reattori adiabatici, in cui il calore di reazione è fornito ai reagenti in fase gassosa prima che essi entrino nel reattore, la diminuzione di temperatura del gas causata dalla reazione stessa è così elevata da non permettere di effettuare la reazione in un singolo letto catalitico. La reazione è perciò condotta in un certo numero di reattori in serie con riscaldamenti intermedi della fase gassosa in forni esterni (curva B). Quando invece la cessione di calore da parte del catalizzatore (che di conseguenza si raffredda) sopperisce alla endotermicità della reazione, il coefficiente angolare della retta che rappresenta il profilo termico (curva C) può essere modificato, variando la quantità di catalizzatore nel reattore, al punto da rendere possibile l'effettuazione della reazione in un singolo reattore. In questo caso diventa necessario riscaldare il solido periodicamente quando ha esaurito il calore immagazzinato; il reattore opera così in modo ciclico e sono richiesti più reattori in parallelo per ottenere una produzione continua. In un reattore a letto fluido (per



**fig. 9.** Profili qualitativi di temperatura del reattore-conversione nella deidrogenazione dell'isobutano.

definizione ben miscelato e isoterma), il profilo termico può essere modificato verso un andamento raffigurato approssimativamente dalla curva D se si inseriscono appositi elementi interni in grado di limitare la miscelazione interna. Da un punto di vista cinetico, una temperatura media più elevata consente di ridurre la quantità di catalizzatore richiesta e di diminuire il volume di reazione, mentre una temperatura media minore consente di ottenere selettività più elevata verso il prodotto desiderato, riducendo l'influenza delle reazioni secondarie. Inoltre, per stabilire il tipo di reattore ottimale, sono necessarie considerazioni aggiuntive, legate all'efficienza energetica con cui viene fornito il calore di reazione nei vari casi, al costo di investimento associato e alla possibilità di distribuire il calore in modo omogeneo, evitando la formazione di zone più calde (*hot spot*) che portano inevitabilmente a una riduzione di selettività.

## 11.2.2 Deidrogenazione di paraffine pesanti

La deidrogenazione catalitica di paraffine pesanti ( $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{14}$ ) porta a una famiglia di monolefine lineari con lo stesso numero di atomi di carbonio e il doppio legame

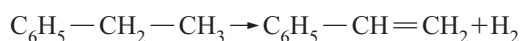
in posizione casuale lungo la catena. Questa famiglia di olefine viene utilizzata per sintetizzare alchilbenzeni, usati come intermedi nella produzione di detergenti biodegradabili, mediante reazione con benzene in condizioni di catalisi acida. Intorno al 1960, la domanda crescente di monolefine lineari adatte alla produzione di detergenti aprì ottime prospettive per lo sviluppo di tecnologie di deidrogenazione. Dal 1969 UOP ha commercializzato il processo combinato Pacol-Olex per la deidrogenazione di paraffine lineari e l'estrazione selettiva delle olefine prodotte, un processo che a tutt'oggi rimane la tecnologia di maggior successo nel campo.

Da un punto di vista termodinamico, la deidrogenazione delle paraffine pesanti deve superare il vincolo dovuto al fatto che l'energia necessaria a rompere un legame tra due atomi di carbonio (245 kJ/mol) è inferiore all'energia necessaria a rompere un legame tra un atomo di carbonio e un atomo di idrogeno (365 kJ/mol; Griesbaum *et al.*, 1989). Pertanto la reazione termica è sconsigliabile poiché porterebbe a un predominio delle reazioni di cracking sulle reazioni di deidrogenazione. Al contrario, un processo catalitico permette alla reazione di procedere a temperatura relativamente bassa, minimizzando la formazione di sottoprodotti e ottenendo conversioni e selettività in grado di rendere interessante lo sfruttamento economico della reazione stessa.

Nella tecnologia Pacol, la reazione ha luogo in un reattore a letto fisso, che lavora in un ampio spettro di condizioni operative a seconda del tipo di alimentazione e della conversione per passaggio desiderata. La temperatura può essere compresa tra 570 e 820 K e la pressione tra 100 e 300 MPa. La conversione per passaggio è del 10-15% in peso, con selettività verso olefine utili del 90-94% in peso. Il catalizzatore è a base di platino supportato su allumina, con l'aggiunta di promotori (stagno, indio, litio). La bassa conversione per passaggio implica che la separazione e la purificazione dei prodotti e il riciclo dei reagenti non convertiti abbiano un ruolo fondamentale nell'economicità del processo. UOP ha sviluppato a questo scopo un processo di estrazione basato su setacci molecolari con forte capacità di assorbimento delle olefine (Broughton e Berg, 1970). Anche se il catalizzatore è molto selettivo, la formazione di sottoprodotti ne riduce l'attività nel tempo e la vita utile è limitata a circa un anno.

### 11.2.3 Deidrogenazione di etilbenzene

L'etilbenzene viene deidrogenato a stirene e idrogeno su catalizzatori a base di ferro in presenza di vapore (James e Castor, 1994):



Il cracking dà luogo a sottoprodotti indesiderati, come benzene ed etilene (che in effetti sono i reagenti da cui si ottiene industrialmente l'etilbenzene), toluene e metano; sottoprodotti provenienti da reazioni consecutive sono fenil-acetilene e  $\alpha$ -metil-stirene. Poiché le tecnologie industriali non prevedono cicli di rigenerazione del catalizzatore è assolutamente fondamentale eliminare la formazione di coke. Effettuare la diluizione con vapore e operare sotto vuoto sono operazioni essenziali; in particolare, la diluizione con vapore riduce il potenziale di formazione di coke, agisce come diluente, mantiene il corretto stato di ossidazione del catalizzatore e fornisce un sufficiente volano termico per ridurre la diminuzione adiabatica di temperatura associata alla conversione dell'etilbenzene.

Le temperature di reazione sono tra 550 e 630 °C. A temperature inferiori le cinetiche sono troppo lente e sia l'etilbenzene sia lo stirene subiscono rapidamente il cracking sopra 610-620 °C. È necessario quindi un rapidissimo quench per raffreddamento dei prodotti effluenti dal letto catalitico per minimizzare la formazione termica di sottoprodotti. La conversione per passaggio è generalmente del 60-70% con selettività verso lo stirene superiori al 93-95%.

Il catalizzatore è essenzialmente a base di ossido di ferro, con potassio come promotore. Altri metalli sono usati come promotori supplementari, quali gli ossidi di cromo, cerio, stagno, calcio, molibdeno, magnesio, titanio e altri (Muhler *et al.*, 1992). Le più recenti formulazioni non usano cromo e sono in grado di operare a bassi rapporti vapore/carbonio, limitando la formazione di fenil-acetilene a 20-40 ppm. Le principali tecnologie sono commercializzate da Lummus/UOP e Atofina/Badger.

Tipicamente si utilizzano reattori adiabatici a letto fisso e a flusso radiale per ridurre le perdite di carico suddividendo la reazione in più reattori in serie con riscaldamento intermedio. Recentemente è stato proposto (Sanfilippo *et al.*, 2004) l'impiego di concetti reattoristici innovativi, in particolare letti fluidi e catalizzatori non a base di ferro, ma di gallio con promotori (Pelati e Gulotty, 2004).

### 11.2.4 Sviluppi futuri

Un elevato numero di iniziative di R&D cerca di mettere a punto nuovi processi di produzione di olefine, ma solo poche hanno reali prospettive di successo per essere sviluppate a livello industriale, a causa delle difficoltà sia intrinseche alla tecnologia sia di raggiungimento di parametri economici vantaggiosi.

Nell'ultimo decennio la ricerca nel campo della deidrogenazione delle paraffine si è concentrata sulla ossideidrogenazione, cioè l'accoppiamento della reazione di deidrogenazione con una combustione controllata

dell'idrogeno coprodotto, mediante coalimentazione di ossigeno al reattore di deidrogenazione. Ciò permetterebbe di aggirare i vincoli posti dalla termodinamica e condurre la reazione a bassa temperatura, in condizioni tali da inibire completamente le reazioni parassite di cracking termico e addirittura di eliminare la necessità di rigenerazione periodica dei catalizzatori di deidrogenazione.

Pur in presenza di risultati incoraggianti, sembra ancora lontana la realizzazione industriale della ossideidrogenazione applicata alla reazione principale. Effettivamente questa applicazione richiede lo sviluppo di un catalizzatore con caratteristiche molto particolari, che deve essere estremamente selettivo nell'ossidazione dell'idrogeno evitando la combustione degli idrocarburi, deve mantenere la propria attività in presenza di vapor d'acqua e deve essere sufficientemente attivo da bruciare completamente l'ossigeno alimentato.

È stato proposto di utilizzare diversi catalizzatori per la reazione di ossidazione e per quella di deidrogenazione, da installare in zone separate del reattore. La possibilità di bruciare l'idrogeno tra due stadi di deidrogenazione per spostare a destra l'equilibrio termodinamico è nota in letteratura (Grasselli *et al.*, 1996) e viene anche proposta in varie tecnologie, per esempio nella tecnologia STAR, limitatamente al reattore di finitura, operando con una quantità di ossigeno molto ridotta rispetto agli idrocarburi presenti. Anche nella deidrogenazione dell'etilbenzene questa tecnica viene applicata: nella tecnologia Lummus/UOP/SMART un letto intermedio di catalizzatore al palladio brucia con ossigeno aggiunto l'idrogeno che si è formato nel precedente letto di deidrogenazione, fornendo calore per la reazione endotermica di deidrogenazione. In questo modo, riducendo il contenuto di idrogeno, si sposta il vincolo termodinamico e si raggiungono conversioni superiori.

Più difficoltosa appare, dal punto di vista dello sviluppo del catalizzatore, la soluzione di un unico materiale in grado di catalizzare contemporaneamente le due reazioni. I tentativi finora condotti si sono focalizzati sull'aggiunta di ulteriori promotori ai catalizzatori al platino, che consentano di orientare la combustione preferenzialmente verso l'idrogeno. Studi recenti hanno concentrato l'attività su molibdati di cobalto, manganese o nichel. Si valuta anche la possibilità di usare sia ossigeno molecolare sia ossigeno strutturale di un catalizzatore con capacità di accumulare e cedere ossigeno con meccanismo redox (Iglesia *et al.*, 2002). Pur in presenza di risultati incoraggianti, non vi sono prospettive di impiego industriale a breve termine.

Un certo interesse suscita attualmente la produzione di etilene da etano per deidrogenazione ossidativa con reattori a bassissimo tempo di contatto (millisecondi) su catalizzatori al platino (Bodke *et al.*, 1999; Beretta *et al.*, 2001; Font Freide *et al.*, 1990; Bharadwaj *et al.*, 2000; Donsi *et al.*, 2005).

Un metodo alternativo per separare l'idrogeno non appena si è formato consiste nell'utilizzazione di membrane permeabili all'idrogeno poste direttamente all'interno del reattore di deidrogenazione. In questo caso la sfida consiste nello sviluppo di membrane in grado di resistere affidabilmente in un ambiente ad alta temperatura e in presenza di potenziale abrasione da parte del catalizzatore. Viene anche studiato l'uso di reattori a membrane permselective all' $H_2$  che possono portare supportata la fase attiva per la deidrogenazione oppure limitarsi alla separazione dell'idrogeno. È allo studio anche la combustione catalitica dell'idrogeno (Iglesia *et al.*, 2003).

L'estensione all'etano della deidrogenazione catalitica tradizionale non appare conveniente come tale: infatti per raggiungere conversioni interessanti bisognerebbe operare a temperature molto alte (maggiori di 700 °C) e in questo caso le reazioni termiche sono già prevalenti, come in effetti avviene nello *steam cracking* classico. Tuttavia la deidrogenazione catalitica a temperature inferiori (e ovviamente con conversioni inferiori) appare attraente se si accoppia con un uso diretto dell'etilene 'diluato' contenuto nella corrente effluente dal reattore, come per esempio per alchilare il benzene e produrre l'etilbenzene che viene poi deidrogenato a stirene (Pogue *et al.*, 1993; Buonomo *et al.*, 1998) o di un propilene diluito da deidrogenazione del propano per alchilare il benzene e ottenere cumene (Paggini *et al.*, 2002).

Ovviamente i futuri sviluppi sono condizionati dalla possibilità di ottenere selettività elevate (utilizzo più efficiente delle materie prime), dall'efficienza energetica del nuovo processo, dalla sua affidabilità tecnologica ed economicità rispetto alle tecnologie consolidate esistenti.

## Bibliografia citata

- ARORA V.K. (2004) *Propylene via CATOFIN propane dehydrogenation technology*, in: Meyers R.A. (edited by) *Handbook of petrochemicals production processes*, New York, McGraw-Hill.
- ASHMAWY F.M. (1980) *Surface composition and catalytic activity of chromia-alumina catalysts*, «Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions 1», 76, 2096-2101.
- BARBIER J.B. *et al.* (1980) *Selective poisoning by coke formation on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, in: Delmon B., Froment G.F. (edited by) *Catalyst deactivation*, Amsterdam, Elsevier.
- BELTRAMINI J., TRIMM D.L. (1987) *Catalytic reforming of n-heptane on platinum, tin and platinum-tin supported on alumina*, «Applied Catalysis», 31, 113-118.
- BERETTA A. *et al.* (2001) *Production of olefins via oxidative dehydrogenation of light paraffins at short contacts times*, «Catalysis Today», 64, 103-111.
- BHARADWAJ S. *et al.* (2000) World Patent WO200014035 to Dow.
- BODKE A.S. *et al.* (1999) *High selectivities to ethylene by partial oxidation of ethane*, «Science», 285, 712-715.

- BRICKER J.C. *et al.* (1990) US Patent 4914075 to UOP.
- BROUGHTON D.B., BERG R.C. (1970) *Two processes team up to make linear mono-olefins*, «Chemical Engineering», 77, 86-88.
- BUONOMO F. *et al.* (1998) US Patent 6031143 to Snamprogetti.
- BURCH R. (1981) *Platinum-tin reforming catalysts. I: The oxydation state of tin and interaction between platinum and tin*, «Journal of Catalysis», 71, 348-359.
- BURCH R., GARLA L.C. (1981) *Platinum-tin reforming catalysts. II: Activity and selectivity in hydrocarbon reactions*, «Journal of Catalysis», 71, 360-372.
- CAVANI F. *et al.* (1996) *Chemical and physical characterization of alumina-supported chromia-based catalysts and their activity in dehydrogenation of isobutane*, «Journal of Catalysis», 158, 236-250.
- DONSI F. *et al.* (2005) *Autothermal oxidative dehydrogenation of ethene on LaMnO<sub>3</sub>- and Pt-based monoliths: H<sub>2</sub> and CO addition*, «Industrial Engineering Chemistry Research», 44, 285-295.
- FAJULA F. *et al.* (2003) *Dehydrogenation of ethylbenzene and isobutane over Ga- and Fe-containing mesoporous silicas*, «Applied Catalysis A. General», 261.
- FONT FREIDE J.J. *et al.* (1990) US Patent 4940826 to BP.
- GRASSELLI R. *et al.* (1996) US Patent 5563314.
- GRIESBAUM K. *et al.* (1989) *Hydrocarbons*, in: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Weinheim, VCH, 1985-1996, 37v.; v. A13, 227-281.
- GRÜNERT W. *et al.* (1986) *Reduction and aromatization activity of chromia-alumina catalysts. I: Reduction and break-in behavior of a potassium-promoted chromia-alumina catalyst*, «Journal of Catalysis», 99, 149-158.
- HANDY B.E. *et al.* (1990) *Morphologies of tin and platinum-tin phases on thin films of alumina and graphite*, «Journal of Catalysis», 124, 160-182.
- IEZZI R. *et al.* (1994) US Patent 5414182 to Snamprogetti.
- IEZZI R. *et al.* (2002) US Patent 6362385 to Snamprogetti.
- IGLESIA E. *et al.* (2002) *Effect of catalyst structure on oxidative dehydrogenation of ethane and propane on alumina-supported vanadia*, «Journal of Catalysis», 208, 139.
- IGLESIA E. *et al.* (2003) *Effects of O<sub>2</sub> concentration on the rate and selectivity in oxidative dehydrogenation of ethane catalyzed by vanadium oxide. Implications for O<sub>2</sub> staging and membrane reactors*, «Industrial Engineering Chemistry Research», 42, 5462.
- JAMES D.H., CASTOR W.M. (1994) *Styrene*, in: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Weinheim, VCH, 1985-1996, 37v.; v. A25, 329-344.
- LIESKE H. *et al.* (1987) *Hydrocarbon adsorption and coke formation on platinum/alumina and platinum-tin/alumina catalysts*, «Applied Catalysis», 30, 69-80.
- MACHADO F.J. *et al.* (2002) *The transformation of n-butane over Ga/SAPO-11. The role of extra-framework gallium species*, «Applied Catalysis A. General», 226, 241-252.
- MIRACCA I., PIOVESAN L. (1999) *Light paraffins dehydrogenation in a fluidized bed reactor*, «Catalysis Today», 52, 259-269.
- MUHLER M. *et al.* (1992) *The nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. 2: Surface chemistry of the active phase*, «Journal of Catalysis», 138, 413-444.
- NAKAGAWA K. *et al.* (2001) *Role of carbon dioxide in the dehydrogenation of ethane over gallium-loaded catalysts*, «Journal of Catalysis», 203, 87.
- PAGGINI A. *et al.* (2002) US Patent Application 20020016520 to Snamprogetti.
- PELATI J.E., GULOTTY R.J. JR. (2004) US Patent Application 20040242945 to Dow.
- POGUE R.F. *et al.* (1993) US Patent 5430211 to Dow.
- PUJADO P., VORA B. (1990) *Make C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> olefins selectivity*, «Hydrocarbon Processing. International Edition», 69, 65-70.
- PUURUNEN R.L., WEKHUYSEN B.M. (2002) *Spectroscopic study of the irreversible deactivation of chromia/alumina dehydrogenation catalysts*, «Journal of Catalysis», 210, 418-430.
- RESASCO D.E., HALLER G.L. (1994) *Catalytic dehydrogenation of lower alkanes*, «Catalysis», 11, 379-411.
- SANFILIPPO D. (2000) *Dehydrogenation of paraffins, key technology for petrochemicals and fuels*, «Catttech», 7, 56.
- SANFILIPPO D. *et al.* (2001) US Patent 6242660 to Snamprogetti.
- SANFILIPPO D. *et al.* (2003) *Engineering alkanes to olefins and higher value chemicals*, in: *Sustainable strategies for the upgrading of natural gas. Fundamentals, challenges and opportunities. Proceedings of the NATO Advanced Study Institute, Vilamoura (Portugal)*, 6-18 July.
- SANFILIPPO D. *et al.* (2004) US Patent Application 20040259727 to Snamprogetti.
- SCHINDLER G.P. *et al.* (2004) US Patent Application 20040029715.
- ZIMMERMANN H., VERSLUIS F. (1995) US Patent 5378350 to Linde.
- ZWAHLEN A.G., AGNEW J.B. (1992) *Isobutane dehydrogenation kinetics determination in a modified Berty gradientless reactor*, «Industrial Engineering Chemistry Research», 31, 2088-2093.

DOMENICO SANFILIPPO

IVANO MIRACCA

Snamprogetti

San Donato Milanese, Milano, Italia

FERRUCCIO TRIFIRÒ

Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

Università degli Studi di Bologna

Bologna, Italia

