



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CAGLIARI

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

Dipartimento di Scienze Chimiche

**Sintesi, caratterizzazione e comportamento di
zeoliti MCM-22 per l'adsorbimento in fase
liquida di tiofene**

Supervisore:

Prof. Italo Ferino

Tesi di dottorato di:

Carla Delitala

DOTTORATO DI RICERCA IN CHIMICA – CHIM/04

XVIII CICLO

Premessa

Questo lavoro è relativo allo studio dell'adsorbimento del tiofene in fase liquida su una serie di adsorbenti solidi. Sono state investigate in modo particolarmente approfondito le proprietà adsorbenti della zeolite MCM-22. Il comportamento della MCM-22 è stato confrontato con le prestazioni di adsorbenti tradizionali largamente impiegati nei processi di separazione: carbone attivo e gel di silice.

Le ragioni che hanno motivato l'avvio di questo studio sono sia di tipo fondamentale che applicativo. Per quanto riguarda le prime, è sembrato interessante cercare di correlare le prestazioni del solido con le sue proprietà di struttura e superficie e chiarire la natura delle interazioni adsorbente-adsorbato. L'interesse applicativo è invece legato a un problema di grande attualità nel mondo della raffinazione del petrolio: la rimozione dei composti solforati dalle benzine da cracking attraverso processi di adsorbimento selettivi.

Il problema della riduzione dello zolfo nelle benzine viene brevemente descritto nel capitolo 1, dove viene anche presentato un quadro delle tecnologie attualmente in uso e lo stato dell'arte sull'uso di adsorbenti solidi; nello stesso capitolo sono delineate le linee di indagine del presente lavoro. Nel capitolo 2 sono brevemente passati in rassegna l'origine, le proprietà generali e gli usi principali delle zeoliti, dei carboni attivi e del gel di silice. Le tecniche strumentali impiegate per la caratterizzazione degli adsorbenti studiati nel presente lavoro, le modalità di conduzione delle misure di adsorbimento e il procedimento di caratterizzazione delle sostanze adsorbite sono descritti nel capitolo 3. Nel capitolo 4 si riportano i risultati relativi al comportamento di MCM-22, carbone attivo e gel di silice per l'adsorbimento di tiofene e toluene, composti modello che simulano, rispettivamente, la frazione organosolforata e aromatica delle benzine. I risultati dell'indagine estesa a campioni di MCM-22 con diversi rapporti Si/Al sono riportati nel capitolo 5. Nel capitolo 6 è riportata la modellizzazione delle isoterme per l'adsorbimento del tiofene (da solo o in

presenza di competitore toluene) sulle zeoliti MCM-22. Infine nel capitolo 7 vengono brevemente riassunti e commentati i risultati ottenuti.

Lo studio è stato condotto nel quadro degli accordi di collaborazione tra il Laboratorio di Chimica Industriale del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Cagliari e la Saras Ricerche e Tecnologie (SARTEC) S.p.A. Le sintesi e le caratterizzazioni dei materiali adsorbenti sono state effettuate nel Laboratorio di Chimica Industriale, dove sono state anche caratterizzate le sostanze trattenute dal solido durante il processo di adsorbimento. Le prove di adsorbimento e la relativa parte analitica sono state condotte presso i laboratori della Saras Ricerche e Tecnologie S.p.A.

Indice

1. Il problema della riduzione dello zolfo nelle benzine per autotrazione.

1.1 Produzione delle benzine: impatto economico ed ambientale	1
1.2 Importanza benzina FCC nella industria di raffinazione del petrolio	4
1.3 Origine del tiofene nella benzina da FCC.	6
1.4 Processi di desolforazione della benzina attualmente in uso	9
1.5 Processi di adsorbimento applicati alla benzina, stato dell'arte.	12
1.6 Linee di indagine del presente lavoro	16
1.7 Bibliografia	17

2. Carbone attivo, silice, zeoliti: caratteristiche ed usi

2.1 Carbone attivo20
2.2 Gel di silice22
2.3 Zeoliti23
2.4 Bibliografia32

3. Procedure sperimentali e dettagli strumentali

3.1 Tecniche di caratterizzazione degli adsorbenti34
3.1.1 <i>Diffrazione di raggi X (XRD)</i>34
3.1.2 <i>Microscopia elettronica a scansione (SEM)</i>35
3.1.3 Adsorbimento fisico di azoto35
3.1.4 <i>Microcalorimetria di adsorbimento di ammoniaca</i>35
3.2 Misure di adsorbimento39
3.2.1 <i>Procedura</i>39
3.2.2 <i>Analisi</i> 40
3.3 Recupero ed analisi dei prodotti adsorbiti41

3.4 Bibliografia42
------------------	---------

4. Adsorbimento di tiofene e toluene su zeolite MCM22, carbone attivo e gel di silice

4.1 Origine degli adsorbenti43
4.1.1 Preparazione della MCM-2244
4.2 Caratterizzazione degli adsorbenti45
4.2.1 MCM-2245
4.2.1.1 Struttura45
4.2.1.2 Tessitura e morfologia47
4.2.1.3 Acidità superficiale52
4.2.2 Carbone attivo54
4.2.2.1 Composizione elementare e morfologia54
4.2.2.2 Tessitura55
4.2.2.3 Acidità superficiale57
4.2.3 Gel di silice58
4.2.3.3 Tessitura58
4.2.3.4 Acidità superficiale59
4.3 Misure di adsorbimento59
4.4 Natura delle interazioni adsorbato-adsorbente64
4.5 Evidenza dell'adsorbimento reattivo del tiofene sulla MCM-2266
4.6 Differente comportamento di toluene e tiofene nell'adsorbimento su zeolite MCM-2286

4.7 Il caso del carbone attivo	87
4.8 Conclusioni	88
4.9 Bibliografia	90

5. Adsorbimento in fase liquida di tiofene su zeoliti MCM22 a diverso rapporto Si/Al

5.1 Sintesi degli adsorbenti	92
5.2 Caratterizzazione degli adsorbenti	93
5.2.1 <i>Struttura</i>	93
5.2.2 <i>Morfologia</i>	97
5.2.3 <i>Tessitura</i>	98
5.2.4 <i>Acidità superficiale</i>	101
5.3 Misure di adsorbimento	107
5.4 Conclusioni	110
5.5 Bibliografia	111

6. Descrizione matematica dell'adsorbimento del tiofene su zeoliti MCM-22

6.1 Isoterme modello per la descrizione dell'adsorbimento	112
6.2 L'uso della regressione non lineare per la determinazione dei parametri delle isoterme	115
6.3 Applicazione della regressione non lineare al caso dell'adsorbimento di tiofene su MCM-22 a diverso rapporto Si/Al	117
6.4 Applicazione della regressione non	122

lineare al caso dell'adsorbimento di toluene su MCM-22 a Si/Al = 21	
6.5 Modellazione dell'adsorbimento di tiofene in presenza di toluene come competitore su MCM-22 a Si/Al = 21124
6.6 Conclusioni125
6.7 Bibliografia126
7. Conclusioni.127

Capitolo 1

Il problema della riduzione dello zolfo nelle benzine per autotrazione

In questo capitolo è illustrata l'importanza della produzione delle benzine nel mondo della raffinazione del petrolio, si descrive il problema della riduzione dello zolfo e lo stato dell'arte sulle tecnologie attualmente disponibili per il suo abbattimento; sono infine delineate le linee di indagine perseguite nel presente lavoro.

1.1 Produzione delle benzine: impatto economico ed ambientale.

La produzione di benzina riveste un ruolo molto importante nel mercato del petrolio, rappresentando circa il 50% dei consumi annui di grezzo. I consumi di benzina derivano principalmente dall'uso per autotrazione [Courty and Gruson, 2001].

Sebbene la politica dell'Unione Europea si sia orientata alla incentivazione dell'utilizzo dei gasoli determinando un lieve calo nei consumi europei, complessivamente il consumo mondiale di benzina è sempre in crescita a causa dell'aumentata richiesta da parte di Stati Uniti d'America e dei paesi emergenti dell'Asia nei quali è in rapida crescita l'urbanizzazione ed il consumo per il trasporto di merci. Nella Figura 1.1 e 1.2 si possono osservare rispettivamente gli andamenti dei consumi annuali di benzina e di grezzo nel mondo.

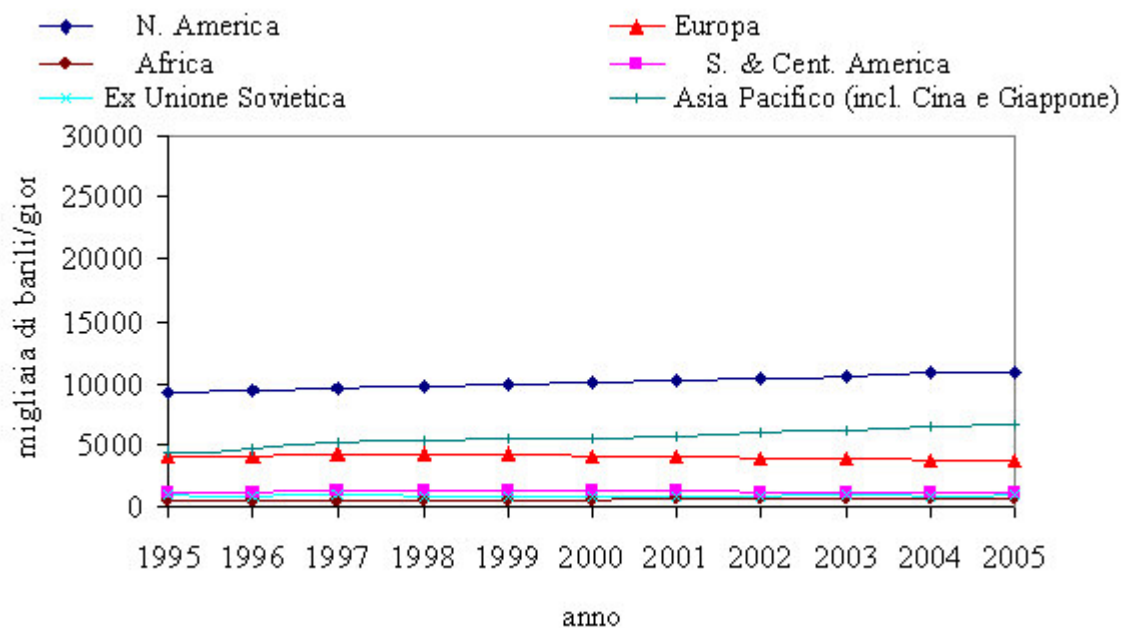


Figura 1. 1 *Andamento dei consumi di benzina annuali nel mondo. (riadattato da BP 2006).*

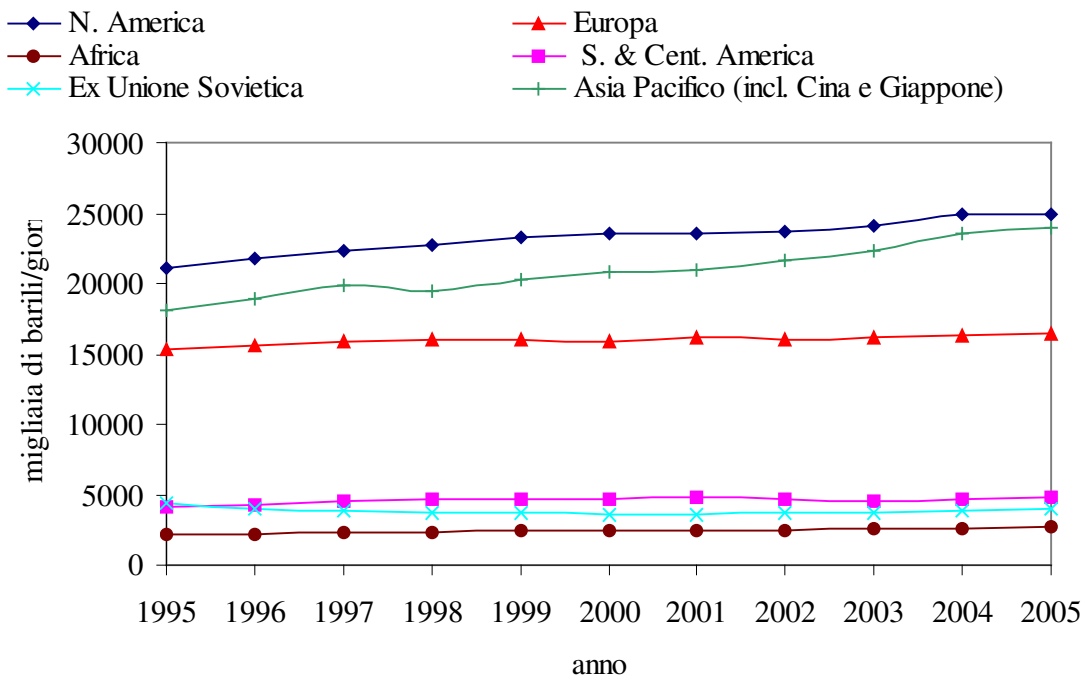


Figura 1. 2 *Andamento dei consumi di greggio annuali mondiali.(riadattato da BP 2006).*

All'aumento della richiesta di carburante si affianca però anche l'attenzione sempre maggiore nei confronti dell'ambiente e quindi all'ottenimento di prodotti il cui impatto ambientale sia il più basso possibile. Le norme emesse dall'Unione Europea, sempre più restrittive in campo ambientale, richiedono che, entro il 2005, il contenuto totale di zolfo nella benzina sia al di sotto del valore di 10 ppm in modo tale da assicurare, entro il 1 gennaio 2009, esclusivamente la distribuzione di benzina con un contenuto di zolfo a 10 ppm, un contenuto massimo di benzene non superiore al 1% v/v, un contenuto di idrocarburi aromatici totali non superiore a 42% v/v e un contenuto di olefine non superiore al 18% [Directive 2003/17/EC]. Allo stesso tempo però la stessa normativa prevede che il numero d'ottano (RON), che misura il potere antidetonante, non sia inferiore al valore di 95 per assicurare un corretto funzionamento dei motori per autotrazione. Infatti la buona qualità di una benzina finita per autotrazione è determinata principalmente dal potere antidetonante che viene espresso in termini di numero d'ottano. Il valore del numero d'ottano è legato alla concentrazione di isoparaffine, idrocarburi aromatici e di olefine che pertanto costituiscono un componente di valore della benzina che deve essere preservato almeno nella sua totalità. Il raggiungimento del limite delle olefine non costituisce un problema perché esse possono essere sottoposte a reazioni di addizione per l'ottenimento di tert-amil metil etere o ad alchilazione a isoparaffine e mantenendo pertanto il contributo positivo al numero d'ottano. L'abbattimento del benzene non determina ugualmente dei grossi problemi: può essere effettuato mediante l'eliminazione dei precursori o mediante processi di prefrazionamento che non hanno un grosso impatto sul processo di raffinazione. Invece l'abbattimento degli altri idrocarburi aromatici è più problematico, dal momento che attualmente non esistono delle tecnologie che consentano di trasformarli in composti altrettanto preziosi per il loro contributo al numero d'ottano [Courty and Gruson, 2001].

Il parametro forse più critico da raggiungere è sicuramente il basso contenuto di zolfo. La necessità di abbatterne il contenuto nelle benzine deriva dai numerosi danni che la sua presenza determina sull'ambiente. Durante la combustione lo zolfo viene trasformato in SO_x . Questa classe di composti crea dei danni diretti all'ambiente, essendo responsabile delle piogge acide, ma allo stesso tempo avvelena i catalizzatori presenti nelle marmitte inibendo l'abbattimento di NO_x e CO [Gatte et al., 1992]. Il raggiungimento di un tale

obiettivo comporta notevoli investimenti da parte delle raffinerie. Nell'ultimo decennio sono stati costruiti nuovi impianti che consentissero di andare incontro a queste specifiche con soluzioni diverse [Romanow-Garcia, 2000]. Tuttavia spesso queste tecnologie richiedono alti costi iniziali e di esercizio nonché consumo di materie prime che ne rendono poco favorevole l'utilizzo.

1.2 Importanza della benzina FCC nell'industria di raffinazione del petrolio.

Lo scarseggiare della disponibilità di materie prime di buona qualità ha fatto sì che la ricerca e gli investimenti nel campo della raffinazione del petrolio si siano orientati all'ottimizzazione dei processi di raffinazione in modo tale che, alla semplice distillazione, si affiancassero dei processi sempre più complessi, utili all'ottenimento di una quantità maggiore di prodotti più pregiati. Ogni singolo prodotto finito che proviene dal processo di raffinazione del petrolio è costituito da una miscela di prodotti, derivanti da diversi processi di trattamento. Così anche la benzina finita è costituita da una miscela di varie correnti provenienti da diversi impianti. Nella Figura 1.3 è riportato uno schema riassuntivo dei principali processi di raffinazione che portano alla produzione di benzina.

La benzina prodotta dal processo di cracking catalitico (FCC) costituisce una percentuale intorno al 40% del totale pool benzine ed ha un ruolo molto importante nella qualità del prodotto finito. Infatti apporta un notevole contributo al numero d'ottano grazie alla presenza di una alta percentuale di olefine e aromatici come si può vedere dalla Tabella 1.1. Dalla stessa si può anche notare che la benzina da FCC fornisce il contributo più elevato allo zolfo totale. Pertanto l'abbattimento dello zolfo contenuto nelle benzine da cracking assume un ruolo di primo piano nel problema della riduzione dello zolfo e risulta particolarmente importante che qualsiasi processo di abbattimento dello zolfo mantenga il più possibile inalterato il contenuto aromatici ed olefine.

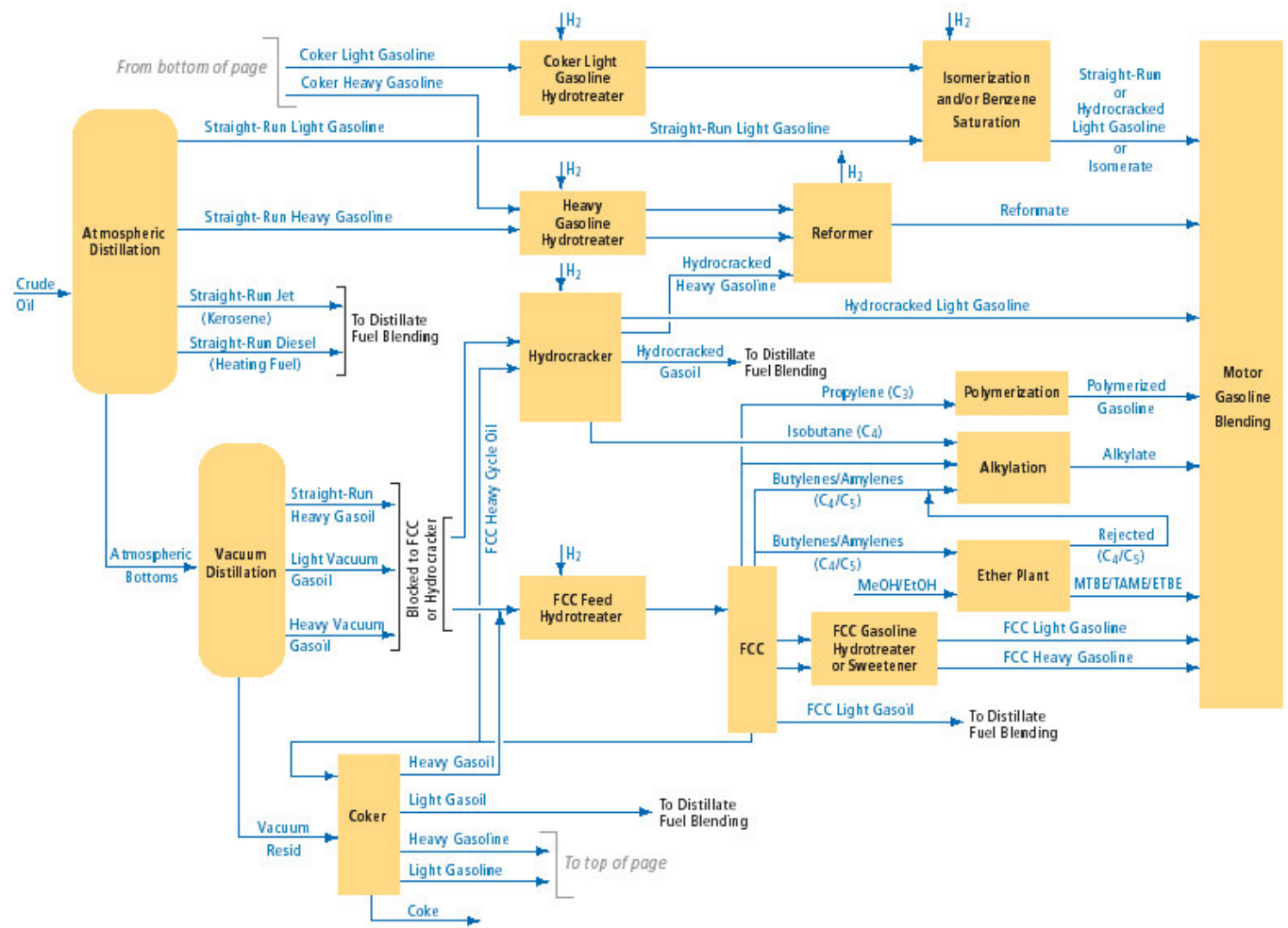


Figura 1. 3 Schema dei processi di raffinazione a benzine (da Chevron).

Tabella 1. 1 *Caratteristiche principali delle benzine derivanti dai vari processi di raffinazione. [Marcilly et al., 2001].*

Origine	USA (%)	UE (%)	S (ppm)	Arom. (vol%)	Benz. (vol%)	Olef. (vol %)	RON	MON
Distillaz.	3.8	8.5	100-200	2-4	1-2	<1	65-80	60-75
Reform.	34.0	40	0	60-75	3-5	<1	100	89
FCC	36	27	500-200	60-75	3-5	<1	93	80
Pirolisi	-0	-0	2 -4E3	5-60	2-35	20-35	82-96	74-85
HDC	2	-0	0	2-5	3	<0.5	85	80
Isom	4.5	10	0	<0.5	<0.5	<0.5	85-88	82-85
Alchilaz.	13	9	0	<0.5	<0.5	<1	94	92
Polim.	-0	-0	0-150	<0.5	<0.5	>95	95	82
Butani	5	5.5	0	0	0	-	92	92
MTBE	1.7	1.0	0	0	0	-	113-117	95-101

1.3 Origine del tiofene nella benzina da FCC

La maggior parte dei composti solforati presenti nelle benzine da cracking non proviene direttamente dalla carica ma deriva dalle reazioni che avvengono in presenza delle zeoliti che vengono utilizzate come catalizzatori acidi nel cracking catalitico. La classe di composti proporzionalmente preponderante nelle benzine da FCC è quella dei tiofeni. L'analisi GC/PFPD dei composti solforati presenti in una benzina "light cracked naphta" mostra che essa è costituita mediamente per circa il 40% da mercaptani e per il restante 60% da tiofene e dai suoi derivati alchilati, con uno zolfo totale compreso tra i 10 e i 30 ppm [Sassu et al., 2003]. La determinazione dell'origine dei composti solforati nei prodotti FCC è un problema che ha interessato molti autori. Partendo dal presupposto che la presenza di determinati composti nel prodotto dipende dalla composizione della carica di partenza, dalla composizione del catalizzatore e dalle condizioni di severità del processo, si possono fare alcune considerazioni di carattere generale sull'origine del tiofene nella benzina da FCC. Dupain [Dupain et al., 2003], conducendo uno studio sul comportamento

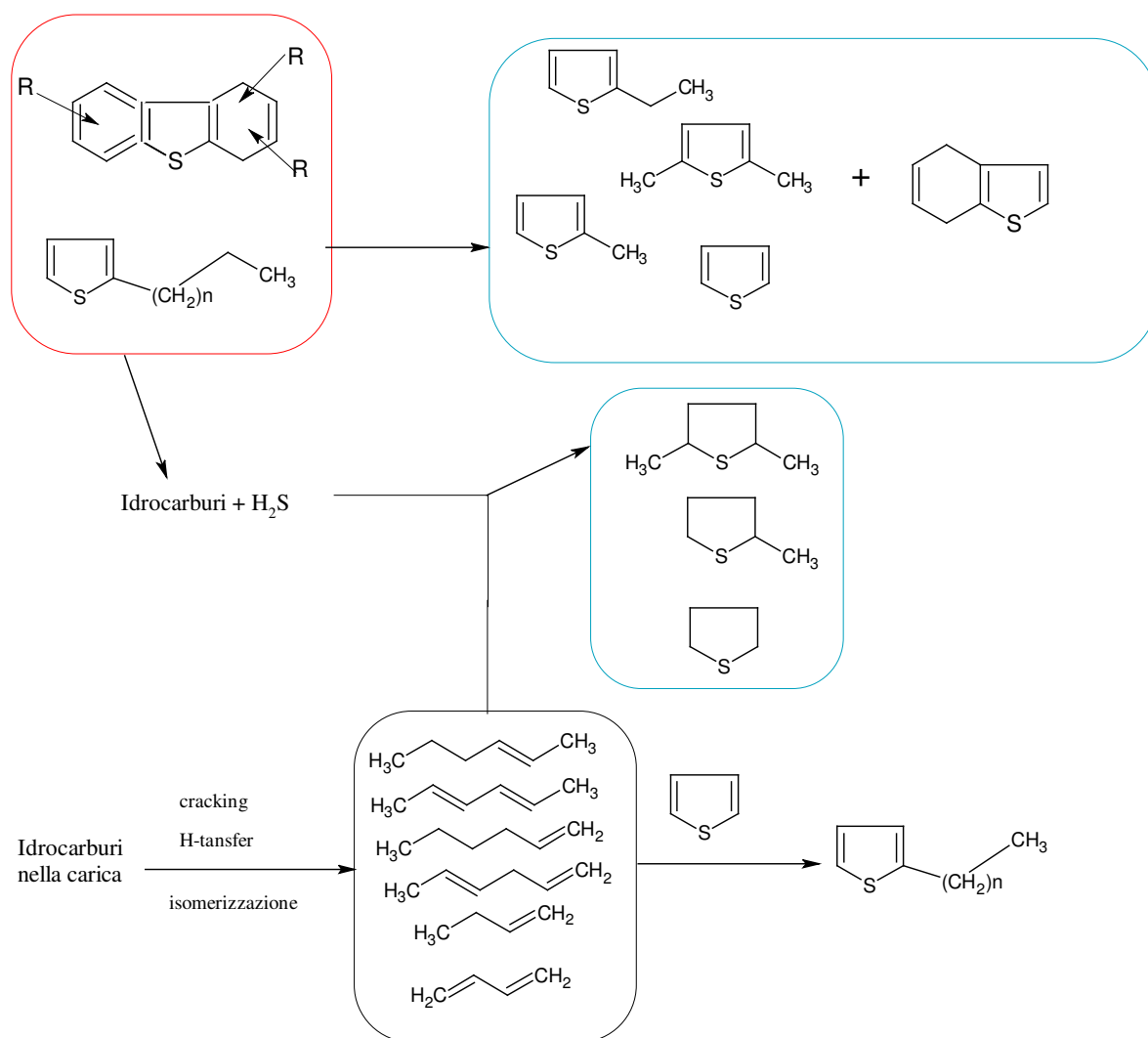
di un “extra heavy gas oil” come carica per il cracking catalitico, ha dimostrato che l’accumulo di tiofeni nel taglio benzina è dovuto alla refrattarietà di questa molecola rispetto al cracking, ipotizzando che il comportamento dei composti solforati riproduca il cracking degli idrocarburi (se si escludono dal modello i mercaptani che, essendo molto più reattivi, vengono trasformati in H₂S ed idrocarburi).

In realtà il meccanismo di formazione dei derivati tiofenici è estremamente complesso e può riguardare anche delle reazioni di addizione di H₂S (derivante dalla decomposizione dei composti solforati più reattivi, i.e. mercaptani) ad olefine. Infatti Brunet [Brunet et al., 2005] ipotizza tre possibili percorsi di reazione che possono essere descritti secondo lo Schema 1.1.

In questo schema di reazione i processi principali sono il cracking e l’addizione di H₂S a idrocarburi o olefine (formatesi per reazione di cracking e trasferimento di idrogeno dagli idrocarburi presenti nella carica).

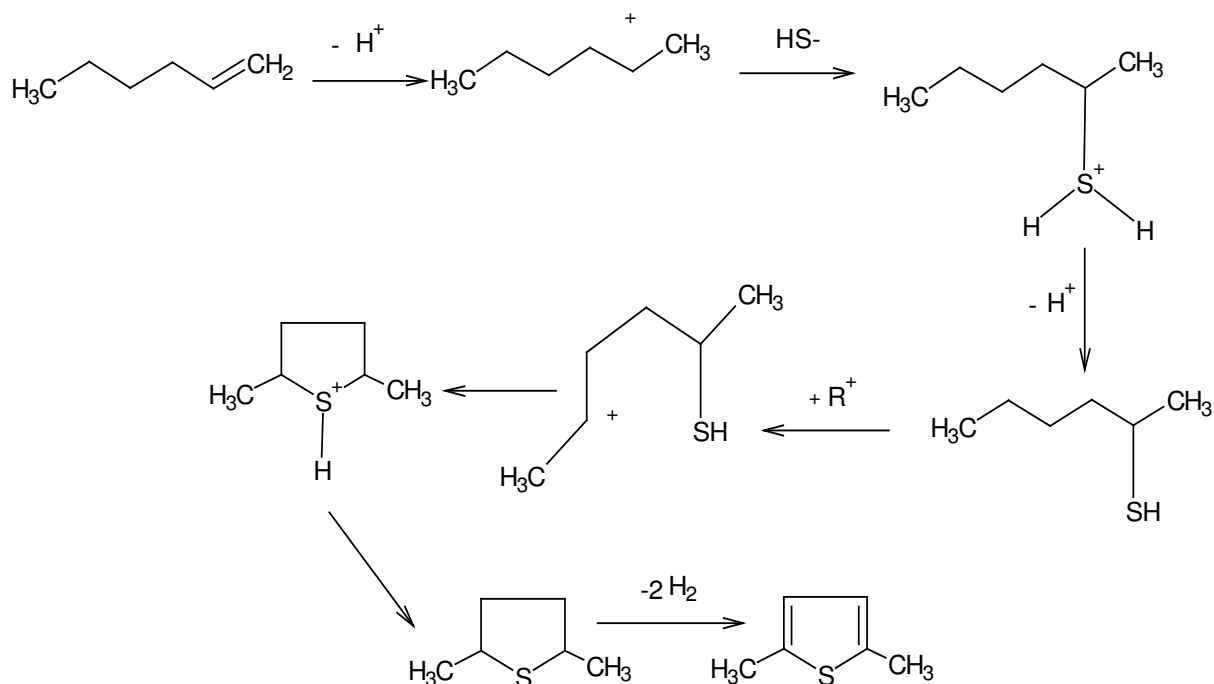
Anche altri autori spiegano l’alto contenuto di tiofeni nella benzina da cracking attribuendolo ad una reazione di ricombinazione delle olefine con H₂S, che è stata verificata conducendo uno studio su composti modello [Dupain et al., 2003; Leflaive et al., 2002] ipotizzando lo Schema di reazione 1.2.

Per quanto riguarda invece gli effetti che la reazione di cracking catalitico ha sul tiofene presente nella carica, Valla [Valla et al., 2006], conducendo uno studio su composti puri, ha osservato che il tiofene viene convertito per circa il 25% portando all’ottenimento di circa il 7% di tiofeni alchilati (con catene C1 e C2), il 3% di tetraidrotiofene per idrogenazione; il restante 15% viene trasformato in H₂S e zolfo nel coke. Gli autori dello studio spiegano in questo modo i prodotti ottenuti: i tiofeni con una catena alchilica corta derivano da una prima reazione di alchilazione attivata sui siti acidi del catalizzatore; successivamente una nuova attivazione da parte di un protone può avvenire su un carbonio dell’anello aromatico, portando alla eliminazione della catena alchilica.



Schema 1.1 Possibili percorsi di formazione di composti solforati nella benzina da FCC. Riadattato da Brunet et al. 2005.

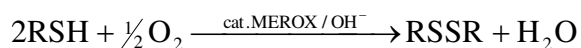
In alternativa l'attacco può avvenire sulla catena alchilica determinando la rottura di un legame C-C in posizione 1 o 2 rispetto all'anello aromatico. Gli stessi autori ipotizzano che il tetraidrotiofene sia un intermedio nella reazione di ottenimento di H₂S e derivi da trasferimento di idrogeno. Questo tipo di reazioni è comunque osservabile solo su catalizzatori con forti siti acidi.



Schema 1.2 Meccanismo di formazione del tiofene per addizione di H_2S alle olefine. Riadattato da Dupain et al. 2003.

1.4 Processi di desolfurazione della benzina attualmente in uso

Come già detto le due classi di composti principali presenti nella benzina da cracking sono i mercaptani e i tiofeni. Pertanto l'ottenimento di una benzina leggera a più basso zolfo deve tener conto della reattività di queste due classi di composti e della possibilità di poter sfruttare le loro caratteristiche per diminuirne il contenuto nella benzina. I mercaptani sono composti estremamente reattivi il cui abbattimento può essere realizzato facilmente senza l'utilizzo di processi molto dispendiosi. Il processo più diffuso per l'abbattimento dei mercaptani è il processo MEROXTM [Sullivan, 2004] prodotto e commercializzato dalla UOP, caratterizzato dalla ossidazione catalitica dei mercaptani a disolfuri in ambiente basico in presenza di un catalizzatore secondo la seguente reazione:



Questo processo viene distinto in estrattivo e addolcente. Il processo MEROX estrattivo può essere applicato ai gas o alle benzine leggere nei quali i mercaptani presenti esibiscono una alta reattività nei confronti di NaOH dal momento che presentano una catena alchilica corta (al massimo mediamente di tre atomi di carbonio). In esso i mercaptani vengono estratti dalla benzina mediante una soluzione acquosa di idrossido di sodio che viene poi rigenerata per ossidazione (secondo la reazione già descritta) e successiva estrazione dei disolfuri formati per contatto con un wash oil.

Il processo MEROX addolcente viene applicato alle correnti più pesanti (benzine pesanti, keroseni e gasoli) contenenti mercaptani con catena alchilica più lunga, che la soluzione di idrossido di sodio non riesce ad estrarre. Tali composti sono pertanto sottoposti solo ad un processo di addolcimento (trasformazione in disolfuri) che non determina un abbattimento dello zolfo totale ma porta comunque dei vantaggi legati alla trasformazione dei mercaptani, che rendono la benzina corrosiva e pertanto non conforme alle specifiche di legge.

L'eliminazione dei tiofeni è molto più complessa data la refrattarietà di questi composti. Il processo più utilizzato è l'idrogenazione selettiva che presenta però anche numerosi svantaggi. Infatti la difficoltà principale è quella di idrogenare selettivamente e quantitativamente il tiofene. La selettività è estremamente importante dal momento che il rischio è quello di idrogenare anche le olefine che invece sono un componente prezioso della benzina, poiché contribuiscono al miglioramento del potere antidetonante. Inoltre un'idrogenazione poco selettiva determinerebbe anche un notevole aumento dei consumi di idrogeno, che è un bene estremamente prezioso nell'industria di raffinazione. La risoluzione di questi problemi dal punto di vista industriale ha portato all'adozione di due strategie: da una parte processi di idrodesolforazione (HDS) estremamente selettivi che preservino il numero d'ottano anche attraverso un prefrazionamento della benzina, a questo punto l'idrodesolforazione applicata soltanto alla frazione più altobollente, che eliminerebbe il problema della idrogenazione delle olefine e dell'eccessivo consumo di idrogeno. La strategia alternativa prevede una desolforazione spinta ed un successivo recupero del numero d'ottano attraverso una isomerizzazione degli alcani [Brunet et al., 2005].

Fredrick [Fredrick, 2002] riporta in un suo lavoro lo stato dei processi di riduzione dello zolfo esistenti, che qui sono stati riassunti nella Tabella 1.2.

Tabella 1. 2 *Tabella riassuntiva dei principali processi esistenti per la riduzione dello zolfo nelle benzine [Fredrick, 2002].*

Tecnologia	Riduzione zolfo	Unità in funzione	Vantaggi	Svantaggi
Catalytic distillation hydrotreating	10-30ppm wt	una unità industriale	- diminuzione ottano - no perdita in volume	- consumo di idrogeno - costo del catalizzatore - alto investimento
Conventional hydrofining with octane recovery	10 ppm wt	una unità industriale	no diminuzione ottano	- costo del catalizzatore - sat. Totale olefine - consumo di idrogeno - Perdita volume fino a 5% - produz. RSH ricomb.
Selective cat naphta hydrofining	10 ppm wt	alcune unità industriali	No diminuzione volume	- perdita ottani - costo catalizzatore - può produrre RSH ricomb.
Dual catalyst reactor	10-30 ppmwt	alcune unità industriali	No diminuzione volume	- perdita ottani - costo del catalizzatore - può produrre RSH rec. - include sat. olefine
Low pressure fixed-bed hydroprocessing	10ppm wt	alcune unità industriali		- perdita ottani - perdita voume. 0.3-2% - saturazione olefine
Olefinic alkylation	10ppm wt	una unità industriale		- costo catalizzatore - perdita ottani - perdita volume
Adsorption	10ppm wt	Su scala pilota	- no perdita ottani - no perdita volume - no RSH ricomb.	- alti costi iniziali - zolfo recuperato come SO ₂
Extractive mass transfer	10ppm wt	no	- no perdita ottani - no perdita volume	- rimozione solo di RSH - alti costi

Questi processi trovano già applicazione nell'industria di raffinazione ma richiedono grossi investimenti nella costruzione degli impianti e spesso un notevole consumo di idrogeno.

Una tecnologia alternativa potrebbe essere rappresentata da un processo di adsorbimento selettivo. Questa tecnologia prevedrebbe l'uso di un adsorbente proprietario capace di bloccare selettivamente i composti contenenti zolfo; l'adsorbente sarebbe poi successivamente rigenerato.

Una volta individuato l'adsorbente che risponde alle necessità del processo, la tecnica presenterebbe il vantaggio di avere costi di esercizio abbastanza bassi (non richiede consumo di idrogeno) e un basso impatto sulla composizione della benzina, pur assicurando una buona rimozione dei composti solforati.

In questo settore si stanno effettuando molte ricerche che riguardano sia materiali tradizionali a basso costo, sia materiali di sintesi con strutture molto ben definite da utilizzare come adsorbenti. Lo stato dell'arte è presentato nel paragrafo seguente.

1.5 Processi di adsorbimento applicati alla benzina, stato dell'arte

Attualmente i processi di adsorbimento per la rimozione dei composti solforati nella benzina sono stati studiati soprattutto a livello accademico con scarse applicazioni nell'industria. Tuttavia in questi ultimi anni si nota, nella letteratura scientifica (specialmente in quella brevettuale), un interesse crescente nei confronti dell'abbattimento dei composti solforati per adsorbimento, in particolare su zeoliti.

Perché un processo di adsorbimento possa essere considerato vantaggioso deve rispondere ai seguenti requisiti: avere un basso costo, coinvolgere un adsorbente rigenerabile (o comunque che abbia bassi costi di smaltimento) con alta capacità di carico, avere alta selettività per i composti solforati, consentire di operare in condizioni blande [Aust and Bruccolini, 2004].

Esistono numerosi brevetti che riguardano l'adsorbimento di composti solforati su matrici solide con adsorbenti diversi.

Nella Tabella 1.3 è riportata una breve rassegna della letteratura sull'argomento. Un confronto tra le capacità di adsorbimento misurate dai vari autori per i diversi adsorbenti è

molto difficile, dato che da un lavoro all'altro variano il tipo di composti solforati presi in esame (tiofeni, mercaptani, disolfuri, solfuri o zolfo totale) e gli intervalli di concentrazione in cui sono effettuate le misure.

Tabella 1.3 *Tabella riassuntiva su alcuni riferimenti bibliografici riportanti l'estrazione di zolfo mediante supporti solidi.*

Riferimento	Adsorbente	Stream
Nagij M. M., Holmes E.S., Pai J. L., 1992, US Patent 5, 114, 689 assegnato a UOP	Due letti adsorbenti: uno fisico (zeoliti, carbone, gel di silice, allumina) e l'altro per il chemiadsorbimento costituito da ossido di zinco, spugna di ferro, allumina basica, carboni impregnati o composti chelanti.	Benzina, jet fuel, kerosene
Eberly P.E., Winter W.E., 1984 US Patent 4,464,252 assegnato a Exxon Research and Engineering Co	Catalizzatore esausto e rigenerato costituito da metalli non nobili del gruppo VIIB e metalli del gruppo VIB (Ni/Mo, Co/Mo, Ni/Co, Ni/W etc.) su supporto di allumina.	Benzine
Dodwell, 2002, US Patent 6,429,170 assegnato a Phillips Petroleum Company	Un supporto di perlite espansa, ossido di zinco, silice e allumina ed un metallo promotore (Ni o un ossido di Nichel)	benzine e gasoli da cracking.
Gupta R.P., Turk B.S., 2002, International Patent WO 02/22763A1 assegnato a Research Triangle Institute	Ossido di metallo attivo (ossido di zinco o ossido di ferro) su un supporto di allumina, silice o alluminosilicati.	benzina FCC o LCO
Poirier M.A., US Patent 6,027,636 assegnato a Exxon Research and Engineering Co.	Allumina, bayerite, brucite e idrotalcite.	Benzina, kerosene, gasoli
Ma X., Sun L., Song C., Catalysis Today, 2002, 77, 107-116	Composto di un metallo di transizione supportato su gel di silice.	Benzina
Mikhail S., Zaki T., Khalil L., Applied Catalysis A:	Carbone, coke derivante dal petrolio, polvere di cemento, minerale di	dimetil disolfuro come composto

General 2002, 227, 265-278	argilla carbone, coke derivante dal petrolio, polvere di cemento, minerale di argilla	modello
Katonah P.H.T., Lee M.N.Y., Heights Y., Manchanda K.D., 1969. US Patent, 3, 620,. 969 assegnato a Union Carbide Corporation	zeoliti X, Y, L e Ω	Benzine
Zinnen H.A., 1999, US Patent 5,935,422 assegnato a UOP LLC	zeolite KY impregnata con platino o palladio	Benzina FCC
Zinnen H.A., Laszlo T.N., Holmgren J.R., Arena B.J., 1998 US Patent 5,843,300 assegnato a UOP LLC	zeolite KX impregnata con platino o palladio	Benzina FCC
Brooke J.M., 1962, US Patent 3,051,646 assegnato a Phillips Petroleum Company	zeolite 13X	Benzina
Clark E.L. 1965, US Patent 3,211,644 assegnato a Union Carbide Corporation	zeolite NaX.	Benzina
Bartek R., 1999 US Patent 5,919,354 assegnato a Marathon Oil Company	catalizzatore FCC esausto, costituito da zeoliti Y scambiate con terre rare	Benzina
Salem A.B.S.H., Hamid H.S., Chem. Eng. Technol., 1997, 20, 342-347	Carbone attivo e zeolite 13X	Benzina
Allen G.C., 1985, US Patent 4,540,842 assegnato a El Paso Products Company	Zeoliti e carbone attivo	dimetil solfuro e CS ₂ da pentano
Kim J. H., Ma X., Zhou A., Song C., Catalysis Today, 2006, 111, 74-83.	Carbone attivo, allumina attivata, Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Gasolio
Wismann W., Gangwall S.K., 2002, US Patent 0043482 assegnato a DS2 Tech, Inc	Carbone attivo	Gasolio

Da tale letteratura appare comunque evidente la grande varietà di materiali studiata per un possibile uso come adsorbenti dello zolfo. Tali materiali comprendono, oltre ad adsorbenti tradizionali come carboni attivi, silice e allumina, anche materiali normalmente utilizzati in processi catalitici: catalizzatori di idrogenazione esausti, catalizzatori FCC esausti, diversi tipi di silice variamente funzionalizzata e una varietà di zeoliti (anche funzionalizzate con metalli). Il principale vantaggio degli adsorbenti tradizionali è dato dalla loro larga disponibilità, ciò che spiega l'attenzione che ad essi è stata dedicata.

Alcuni tra i diversi lavori condotti con l'obiettivo di trovare un adsorbente economico sono brevemente presentati nel seguito a titolo di esempio. Nel brevetto di Wismann [Wismann and Gangwall, 2002] è proposto di impiegare carbone attivo per trattare gasoli ad alto contenuto in zolfo; il carbone attivo sarebbe poi rigenerato attraverso lavaggio con solvente, in particolare toluene, la rimozione dei composti solforati dal gasolio viene effettuata anche in un altro lavoro [Kim et al., 2006] mediante carbone attivo, allumina attivata e $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ dimostrando che il carbone è l'adsorbente più efficiente. In un altro lavoro [Mikhail et al., 2002] è stato studiato l'adsorbimento di composti solforati modello su coke derivato da petrolio, caolinite e bentonite attivate con acidi, polvere di cemento e carbone. Qui gli autori mostrano che la bentonite ha le migliori capacità di adsorbimento, che sono attribuite ai siti acidi di Bronsted presenti in questo materiale. Non è però indagata l'influenza che altri composti presenti nelle benzine potrebbero avere sull'adsorbimento. Prove di adsorbimento direttamente su benzine, sempre impiegando carbone attivo, sono state condotte da [Salem and Hamid, 1997]. Gli autori confrontano il comportamento del carbone attivo con quello di una zeolite 13X, mostrando che il primo, alla temperatura di 80°C alla quale sono stati condotti i test, ha qualità adsorbenti superiori. Nonostante le inferiori prestazioni riportate nel lavoro di cui sopra, l'utilizzo delle zeoliti per l'adsorbimento è particolarmente interessante. Infatti, a differenza del carbone attivo, le zeoliti hanno strutture porose dall'architettura molto ben definita e con caratteristiche chimico-fisiche che, entro certi limiti, possono essere adattate alle necessità del processo variando le condizioni di sintesi e i successivi trattamenti. Per questa ragione, come appare dalla Tabella 1.3, un numero significativo di lavori è stato dedicato a questi materiali. Le zeoliti più frequentemente prese in esame sono le X e Y [Brooke, 1962; Clark, 1965;

Katonah et al., 1969; Allen, 1985; Salem and Hamid, 1997; Zinnen et al., 1998; Zinnen, 1999] ma anche le zeoliti L e Ω sono state considerate [Katonah et al., 1969].

Nessun lavoro è finora invece apparso in letteratura sull'impiego di zeolite MCM-22. Tra le diverse zeoliti, la MCM-22 presenta, come sarà descritto dettagliatamente nei capitoli successivi, la peculiarità di combinare in unica struttura le caratteristiche tipiche di zeoliti a pori medi con quelle di zeoliti a pori larghi. Come per tutte le zeoliti, inoltre, le sue caratteristiche acide possono essere variate in una certa misura. Questo insieme di fattori rende la MCM-22 un interessante candidato come adsorbente selettivo per i composti solforati, impiego per il quale essa è stata studiata in questo lavoro di tesi.

1.6 Linee di indagine del presente lavoro

Il lavoro è stato orientato sull'indagare il comportamento della forma acida della zeolite MCM-22 per l'adsorbimento in fase liquida, a temperatura ambiente e pressione atmosferica, di: (a) tiofene da miscele tiofene/isottano; (b) toluene da miscele toluene/isottano; (c) tiofene da miscele tiofene/toluene/isottano. Il tiofene e il toluene sono stati utilizzati come composti modello, rispettivamente, dei composti solforati e dei composti aromatici presenti nella benzina da cracking. L'adsorbimento di tiofene da soluzioni in isottano ricche in toluene è stato condotto con il fine di simulare, in modo semplificato, la competizione tra composti tiofenici e composti aromatici che prevedibilmente si verifica quando una benzina da cracking è messa a contatto con il solido adsorbente. Parallelamente l'indagine è stata condotta su un campione di carbone attivo, con lo scopo di confrontare il comportamento di questo materiale tradizionale, notoriamente mal-definito, con quello della MCM-22. Misure analoghe sono state eseguite anche su alcuni campioni di gel di silice, anch'esso considerato un adsorbente tradizionale. Campioni di MCM-22 a diverso rapporto silicio/alluminio ($\text{Si/Al} = 9, 21, 30 \text{ e } 46$) sono stati sintetizzati e trasformati nelle corrispondenti forme acide, che sono poi state caratterizzate in termini di struttura, morfologia, tessitura, e acidità superficiale attraverso una varietà di tecniche (diffrazione dei raggi X, microscopia elettronica a scansione, adsorbimento-desorbimento di azoto, microcalorimetria di adsorbimento di ammoniaca).

Lo stesso tipo di caratterizzazione è stato eseguito sui campioni di carbone attivo e gel di silice di origine commerciale. Per ciascun campione sono stati determinati i dati relativi all'equilibrio di adsorbimento. Informazioni sul meccanismo di interazione adsorbente-adsorbato sono state ottenute investigando con la spettrometria di massa la natura chimica dei composti organosolfurati trattenuti dal solido durante l'esperimento di adsorbimento. I dati sperimentali relativi all'equilibrio di adsorbimento su ognuno dei campioni sono stati analizzati utilizzando una serie di isoterme modello (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and Langmuir-Freundlich). Attraverso analisi di regressione non lineare (impiegando diverse funzioni errore e valutando l'errore totale normalizzato minimo) sono state determinate le equazioni di best-fit per gli equilibri di adsorbimento di toluene e tiofene. I corrispondenti parametri sono stati utilizzati per modellizzare la competizione tra tiofene e toluene in soluzioni in isotano ricche in toluene, ottenendo una descrizione matematica dell'equilibrio di adsorbimento utile per eventuali applicazioni.

1.7 Bibliografia

- Allen G.C., 1985, US Patent 4,540,842 assegnato a El Paso Products Company.
- Aust E., Bruccolini B., Oil Gas European Magazine 2/2004.
- Bartek R., 1999 US Patent 5,919,354 assegnato a Marathon Oil Company.
- BP statistical review of world energy 2006 da www.bp.com
- Brooke J.M., 1962, US Patent 3,051,646 assegnato a Phillips Petroleum Company.
- Brunet S., Mey D., Pèrot G., Bouchy C., Diehl F., Applied Catalysis A: General, 2005, 278, 143.
- Chevron Motor Gasoline Technical Review, www.chevron.com
- Clark E.L. 1965, US Patent 3,211,644 assegnato a Union Carbide Corporation.
- Courty P., Gruson J.F., Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP, 2001, 56, 5, 515.
- Directive 2003/17/EC of the European Parliament and of the Council of 3 March 2003 amending directive 98/70/EC relating to the quality of petrol and diesel fuels.
- Dodwell, 2002, US Patent 6,429,170 assegnato a Phillips Petroleum Company.

- Dupain X., Rogier L.J., Gamas E.D., Majjee M., Moulijn J.A., Applied Catalysis A: General, 2003, 238, 223.
- Eberly P.E., Winter W.E., 1984 US Patent 4,464,252 assegnato a Exxon Research and Engineering Co.
- Fredrick S., Hydr. Proc., Feb. 2002, 45.
- Gatte R., Harding R., Albro T., Chin D., Wormsbecher R.F., Am. Chem. Soc. Prepr. Div. Fuel. Chem., 1992, 37, 1, 33.
- Grace Davison Guide to fluid catalytic cracking – part one, August 1993.
- Gupta R.P., Turk B.S., 2002, International Patent WO 02/22763A1 assegnato a Research Triangle Institute.
- Katonah P.H.T., Lee M.N.Y., Heights Y., Manchanda K.D., 1969. US Patent, 3, 620, 969 assegnato a Union Carbide Corporation.
- Kim J. H., Ma X., Zhou A., Song C., Catalysis Today, 2006, 111, 74.
- Leflaive P., Lemberton J.L., Perrot G., Mirgain C., Carriat J.Y., Colin J.M., Appl. Catal. A: Gen., 2002, 227, 201.
- Ma X., Sun L., Song C., Catalysis Today, 2002, 77, 107.
- Marcilly C., Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, 2001, Vol. 56, No. 5, pp. 499.
- Mikhail S., Zaki T., Khalil L., Applied Catalysis A: General, 2002, 227, 265.
- Nagij M. M., Holmes E.S., Pai J. L., 1992, US Patent 5, 114, 689 assegnato a UOP.
- Poirier M.A., US Patent 6,027,636 assegnato a Exxon Research and Engineering Co
- Romanow-Garcia S., Hydrocarb. Proc. Editorial, 2000, 79, 9.
- Salem A.B.S.H., Hamid H.S., Chem. Eng. Technol., 1997, 20, 342.
- Sassu L., Delitala C., Diana M.L., Tronci S., and Melis S., Chemical Engineering Transactions, 2003, 3, 129.
- Sullivan D., The role of the Merox process in the era of low sulfur transportation fuels, 5th EMEA catalyst technology conference, March 2004.
- Valla J.A., Lappas A.A., Vasalos I.A., Applied Catalysis A:General, 2006, 297, 90.
- Wismann W., Gangwall S.K., 2002, US Patent 0043482 assegnato a DS2 Tech, Inc.
- Zinnen H.A., 1999, US Patent 5,935,422 assegnato a UOP LLC.

- Zinnen H.A., Laszlo T.N., Holmgren J.R., Arena B.J., 1998 US Patent 5,843,300
assegnato a UOP LLC.

Capitolo 2

Carbone attivo, silice e zeoliti: caratteristiche ed usi

In questo capitolo viene data una breve descrizione delle caratteristiche principali e gli usi più comuni del carbone attivo, della silice e delle zeoliti, cioè quelle classi di materiali cui appartengono gli adsorbenti studiati nel presente lavoro per la separazione del tiofene da miscele con idrocarburi.

2.1 Carbone attivo

Il termine carbone attivo si riferisce a materiali di origine anche molto diversa, a causa della grande varietà di precursori e processi di attivazione utilizzati per il suo ottenimento. Il Merck Index distingue, in base all'origine, quattro tipi principali di carbone: *animal charcoal*, ottenuto da ossa, carne, sangue carbonizzati; *gas black*, ottenuto dalla combustione incompleta di gas naturale; *lamp black* ottenuto dalla combustione di vari grassi, oli e resine; *activated charcoal*, preparato da legna e vegetali. Per quanto riguarda l'attivazione, si distingue in processi di attivazione per via fisica o per via chimica. L'attivazione di tipo fisico consiste nella carbonizzazione del precursore seguita dal trattamento con alcuni agenti attivanti come ad esempio CO₂ [Carrasco-Marin et al., 1996] o vapore ad alte temperature per sviluppare la struttura porosa. Questo tipo di attivazione viene largamente utilizzata per il carbone per uso alimentare [Burdock, 1997]. L'attivazione di tipo chimico consiste invece nella reazione del materiale con un agente chimico come ad esempio acido fosforico, cloruro di zinco o composti dei metalli alcalini.

[Karaca et al. 2003]. La struttura finale dei pori dipende dalla natura del materiale di partenza e dal processo di attivazione [Diaz-Teran et al., 2001]

Il carbone attivo funziona come una trappola molecolare [Salem and Hamid, 1997]: nell'ambiente confinato del sistema microporoso del solido, anche indipendentemente dallo stabilirsi di interazioni chimiche con siti specifici, le interazioni adsorbente-adsorbato sono fortemente esaltate e conducono al riempimento dei pori stessi (micropore filling) da parte della specie da separare, che viene quindi trattenuta in misura tanto maggiore quanto più elevato il volume microporoso dell'adsorbente. Il carbone attivo, grazie al valore molto alto di volume poroso, trova un largo impiego nella purificazione di acque da sostanze organiche come oli minerali, idrocarburi poliaromatici, fenoli e alogeni. Viene utilizzato per il trattamento di acque potabili e acque di scarico, oltre che per la bonifica delle acque di falda, che è uno degli usi più importanti negli Stati Uniti [Baker et al., 1992]. Un altro importante impiego è legato all'abbattimento di composti organici volatili (VOC) dalle emissioni gassose [Nayak and Medrano, 1999]. Trova inoltre applicazione anche in campo alimentare e medico (per esempio per prevenire o ridurre l'adsorbimento di veleno nello stomaco).

L'uso di carbone attivo come adsorbente dello zolfo presente nelle benzine è stato proposto da diversi autori. Per esempio, Salem [Salem and Hamid, 1997] ne paragona le capacità di adsorbimento con quelle di una zeolite 13X dimostrando che il carbone attivo è più efficiente a concentrazioni intorno ai 550 ppm di zolfo mentre la zeolite è più attiva a valori di concentrazione più bassi (< 50 ppm). Ancora, Allen [Allen, 1985] rimuove il disolfuro di carbonio da pentano utilizzando un carbone attivo originato da lignite, legna, pece, mentre Wismann [Wismann and Gangwall, 2002] desolfora il gasolio ad alto contenuto in zolfo mediante un processo che utilizza carbone attivo come adsorbente. Applicazioni su scala commerciale di tecnologie basate sull'uso del carbone attivo non sono state tuttavia finora sviluppate.

2.2 Gel di silice

Il gel di silice appartiene alla classe delle silici amorfe e può essere definito come una forma polimerica colloidale parzialmente disidratata dell'acido silicico, caratterizzata da un raggruppamento ordinato di particelle di silice polimerizzata (micelle) sferoidali con un diametro compreso tra i 2 e i 10 nm. Lo stato di aggregazione di tali micelle e la chimica di superficie sono responsabili delle proprietà di questo materiale. La sua composizione chimica può essere rappresentata dalla formula generale $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, in cui l'acqua è presente principalmente nella forma di gruppi idrossilici. Proprio la presenza dei gruppi idrossilici di superficie e la microporosità caratterizzano questo solido amorfo.

Il gel di silice viene solitamente preparato neutralizzando soluzioni acquose di silicati di metalli alcalini con acidi [Vail, 1952; Patrick, 1918; Iler, 1979]. La neutralizzazione del silicato determina la formazione dell'*idrosol*, la fase liquida contenente le micelle ottenute dalla polimerizzazione dei tetraedri del silicato. Le micelle tendono a interagire mediante la formazione di legami idrogeno e condensazione interparticellare, con una velocità che è funzione di molte variabili, come ad esempio il miscelamento, il pH, la temperatura [Iler 1979; Scherer, 1990], fino alla solidificazione dell'idrosol in *idrogel*. La micella è costituita da SiO_2 al suo interno e da SiOH sulla superficie, come evidenziato da studi ^{29}Si NMR [Wijnen et al., 1991]. Questo processo viene definito "anidrifazione", poiché la formazione del legame tra particelle adiacenti avviene con l'eliminazione di acqua tra gruppi idrossilici. Durante il processo di anidrifazione la tensione superficiale del solvente nei pori può determinare una contrazione del volume dell'idrogel, che determina l'agglomerazione delle particelle con formazione di una struttura microporosa nella quale la dimensione dei pori è determinata principalmente dalla dimensione delle microparticelle originarie. Se il processo viene effettuato lentamente la struttura collassa gradualmente fino ad un punto in cui non si ha più contrazione del volume (*xerogel*), se, viceversa, viene effettuato rapidamente la contrazione di volume può essere minimizzata. I materiali che vengono anidrificati con una trascurabile contrazione di volume sono comunemente noti come aerogel. La presenza dei gruppi silanologici superficiali ricoperti da gruppi idrossilici ad un valore di pH praticamente neutro [Ullmann's Enciclopedia] attribuisce un carattere polare alla superficie cosicché alcune molecole (quelle che possono formare ponti di

idrogeno) e gli idrocarburi insaturi (che possono formare legami di tipo π) possono essere adsorbiti in modo preferenziale rispetto alle molecole non polari. Questa struttura superficiale è altamente igroscopica; l'umidità adsorbita può comunque essere rimossa con facilità a temperature comprese tra i 100 e i 200 °C.

Il gel di silice trova una ampia gamma di applicazioni: come adsorbente per l'acqua e sostanze polari, ma anche in processi di purificazione nell'industria alimentare; è spesso presente nella formulazione di catalizzatori e supporti per catalizzatori, viene usato in processi di separazione in campo petrolchimico (processo Aroisorb per la separazione degli aromatici da paraffine e nafteni [Ruthven]), ed ha larghissimo impiego come fase stazionaria in cromatografia. Il suo più importante uso è comunque come agente anidrificante. Le sue buone capacità adsorbenti sono legate alla sua struttura microporosa e alle proprietà chimiche di superficie originate dalla presenza di silanoli superficiali.

2.3 Zeoliti

Le zeoliti sono alluminosilicati caratterizzati da una struttura cristallina con formula generale $M_{2/n}O \cdot Al_{2/n}O_3 \cdot ySiO_2$ dove n è il numero di ossidazione del catione M e y può variare da 2 a infinito. Dal punto di vista strutturale le zeoliti possono definirsi come polimeri cristallini costituiti da tetraedri TO_4 (SiO_4 o AlO_4^-) in cui ad ogni atomo di silicio e di alluminio sono coordinati quattro atomi di ossigeno condivisi con tetraedri adiacenti che costituiscono l'unità di cella su cui è basato il cristallo. La carica negativa presente sui tetraedri AlO_4^- è compensata dalla presenza di cationi extrastruttura. Sono note attualmente più di 130 diverse strutture, molte delle quali sono state ottenute per via sintetica.

La caratteristica principale delle zeoliti è che la loro struttura origina un sistema ordinato di canali e cavità dalle dimensioni ben definite. In base alla dimensione dei pori le zeoliti possono essere classificate in tre categorie [Guisnet and Gilson, 2002]:

- zeoliti a pori piccoli: con aperture dei pori originate dall'unione, attraverso un atomo di ossigeno, di 8 atomi T a formare anelli (8-member rings, 8 MR) che hanno un diametro interno di 0.30-0.45 nm

- zeoliti a pori medi: con aperture dei pori formate da 10 MR, che hanno un diametro interno di 0.45-0.60 nm
- zeoliti a pori grandi: con aperture dei pori formate da 12 MR, che hanno un diametro interno di 0.60-0.80 nm.

Esempi di strutture a pori piccoli, medi e grandi sono mostrate di seguito.

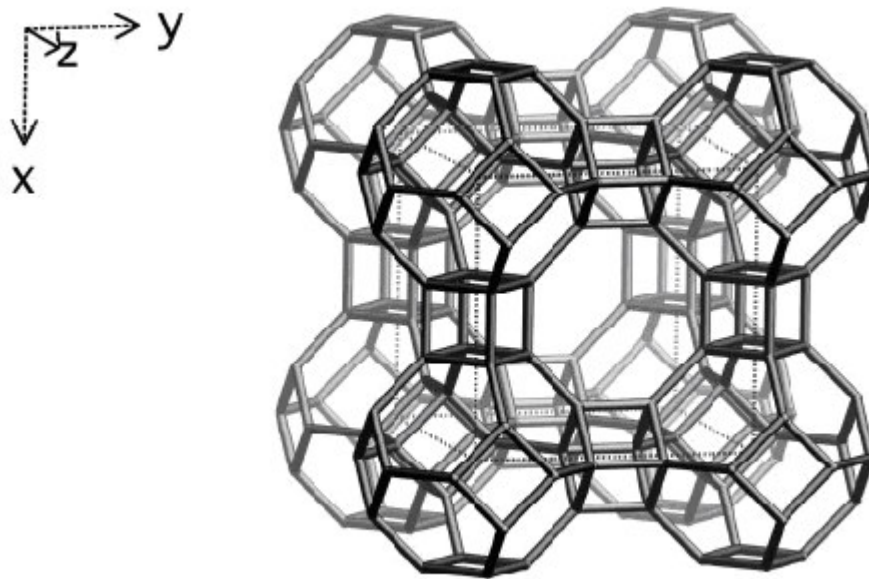


Figura 2.1. *Rappresentazione schematica della struttura della LTA a cui appartiene la zeolite A. La zeolite A è caratterizzata da un sistema di pori tridimensionali perpendicolari l'uno all'altro con canali 8MR $4.1 \times 4.1 \text{ \AA}$ che si aprono una grande cavità (diametro di 11.4 \AA) che si trova nel mezzo dell'unità di cella (Riprodotta da Atlas of Zeolites database).*

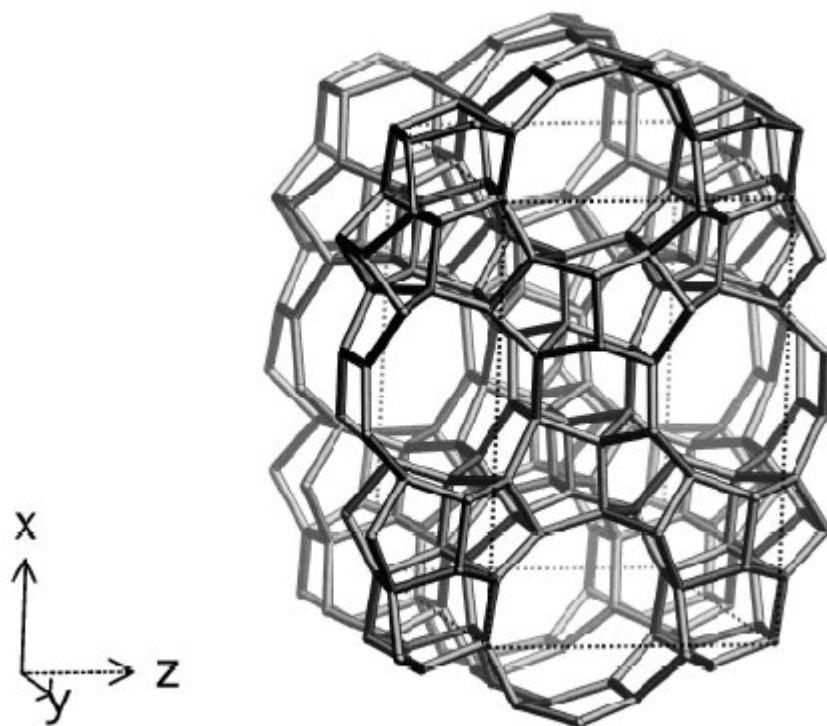


Figura 2.2 *Rappresentazione schematica della struttura della MFI a cui appartiene la zeolite ZSM-5. La zeolite ZSM-5 è caratterizzata da un sistema di pori tridimensionale con canali 10MR dritti e paralleli che sono connessi tra di loro mediante canali 10MR sinusoidali alternati con dimensioni $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$. (Riprodotta da Atlas of Zeolites database).*

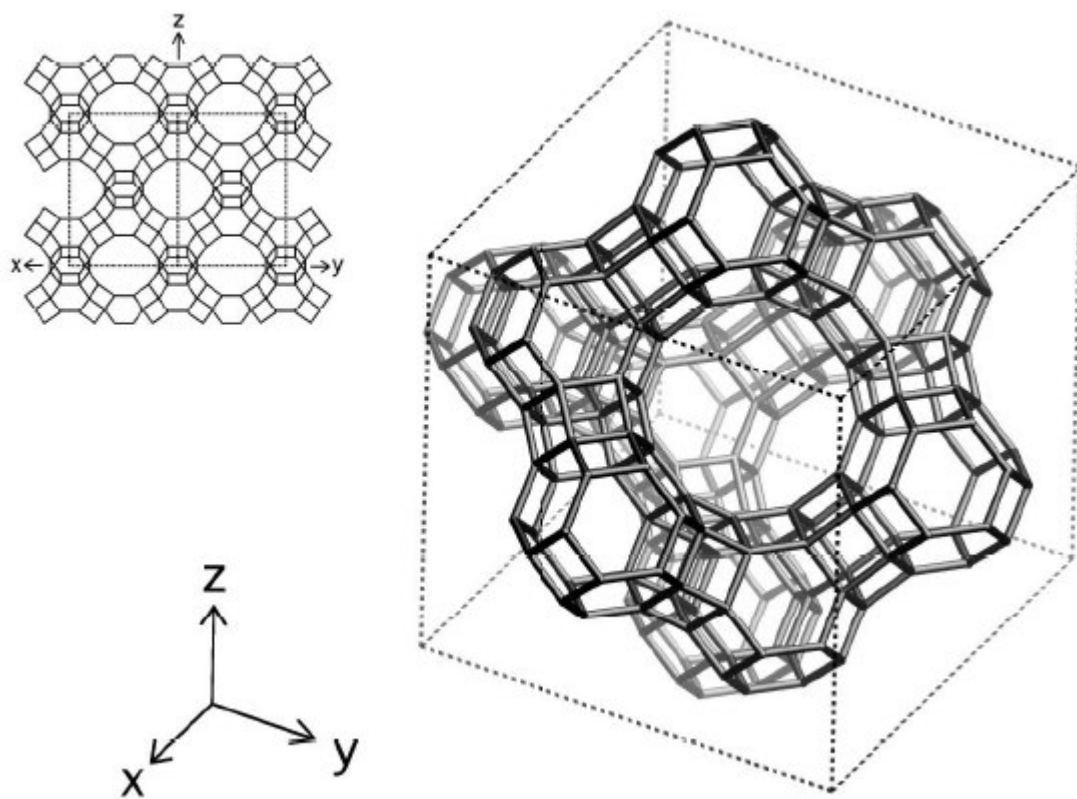


Figura 2.3 *Rappresentazione schematica della struttura Faujasite (FAU) a cui appartengono le zeoliti X ed Y, che si differenziano tra loro per il contenuto di alluminio, più alto per la X. La struttura è caratterizzata da supercage con approssimativamente 13 Å di diametro collegate da finestre di circa 7 Å di diametro (Riprodotta da Atlas of Zeolites database).*

Il confronto tra la dimensione dei pori delle zeoliti e il diametro cinetico della molecola ospite rende evidente che le zeoliti possono essere usate come setacci molecolari. Questi materiali sono quindi estesamente impiegati in processi di purificazione e separazione: nell'industria petrolchimica vengono usati come essiccanti per gli idrocarburi liquidi e per correnti gassose (etilene, propilene, idrogeno), oltre che nella purificazione di solventi; nel campo della chimica fine e nell'industria farmaceutica vengono utilizzati per l'essiccazione e la rimozione di impurezze [Sherman, 1999]. Le zeoliti trovano inoltre larga applicazione come catalizzatori acidi. Le caratteristiche acide vengono indotte in questi solidi attraverso

lo scambio dei cationi extrastrutturali (solitamente sodio per le zeoliti di sintesi) con ioni ammonio e successiva calcinazione che, liberando ammoniaca lascia protoni H^+ in posizioni extrastrutturali. Dato che ciascun tipo di zeolite può essere ottenuto con un ampio range di composizione (direttamente per sintesi o a seguito di trattamenti post sintesi) e che all'interno dei pori possono essere introdotti o anche direttamente sintetizzati vari composti, è possibile il loro impiego anche come catalizzatori acido-base, redox e bifunzionali. Un elenco delle principali applicazioni delle zeoliti sintetiche più comuni è riportato nella Tabella 2.1.

Tabella 2.1 *Principali applicazioni delle zeoliti sintetiche più usate commercialmente. (Riadattato da Marcilly et al. 2001).*

Zeolite	Applicazione
A	Detergenti, essiccazione, separazione
FAU X	Essiccazione, purificazione, separazione
FAU Y	Separazione e catalisi
MOR	Adsorbimento e catalisi
MFI (silicalite e ZSM-5)	Adsorbimento e catalisi

La più ampia applicazione delle zeoliti come catalizzatori è comunque legata alle proprietà fortemente acide di questi materiali (per esempio, il 95% del consumo mondiale di zeolite Y è dato dal suo uso nella formulazione di catalizzatori FCC per l'industria petrolifera). Nelle zeoliti i siti protonici, che catalizzano la maggior parte delle reazioni degli idrocarburi, sono associati con i gruppi idrossilici a ponte legati agli ossigeni strutturali che

collegano gli atomi di silicio e alluminio: $(Al(OH)Si)$. Pertanto il massimo numero di siti protonici è uguale al numero di atomi di alluminio strutturale; tuttavia, il numero effettivo è più basso, oltre che a causa dello scambio cationico, anche a causa della deidrossilazione e della dealluminazione che avvengono durante l'attivazione ad alte temperature. Il numero e la densità dei siti protonici può allora essere modificato durante la sintesi o durante i trattamenti post sintesi della zeolite. La forte acidità delle zeoliti comparata a quella dei silicoalluminati amorfi può essere spiegata con l'esistenza nelle prime di una interazione amplificata donatore-accettore [Mortier, 1984]. Inoltre dati NMR indicano che i gruppi OH dei silicoalluminati amorfi sono principalmente terminali, mentre quelli delle zeoliti sono principalmente a ponte: l'interazione di O con Al indebolisce il legame OH aumentando la forza acida. Nelle zeoliti l'angolo di legame T-O-T influenza la forza acida del protone associato: più grande è l'angolo più forti sono i siti [Rabo and Gajda, 1990]. La forza dei siti protonici dipende anche dal grado di scambio dei cationi sodio nella zeolite: infatti più è alto il livello di scambio più forti sono i siti protonici; ad un alto livello di scambio non si ha solo la creazione di siti protonici molto forti ma anche un aumento della forza dei siti protonici già presenti nella zeolite [Guisnet and Edimbourg, 2001]. Studi teorici e sperimentali mostrano che è il fatto che l'atomo di Al sia circondato da atomi di Al o Si ad influenzare la forza acida dei siti protonici; ciascun atomo di Al è circondato da quattro atomi di Si nel primo strato e, a seconda del tipo di zeolite, da 9-12 atomi di Si o Al nel secondo strato: la forza dei siti protonici dipenderebbe dal numero di atomi di Al in questo secondo strato [Pines et al., 1984]. Le specie di alluminio extrastrutturale create per bando "steaming" (trattamento termico con vapore) inducono un aumento dell'attività catalitica nelle zeoliti, attribuito alla creazione di siti che esibiscono una aumentata acidità a causa dell'interazione tra i gruppi idrossilici a ponte (siti di Brönsted) e le confinanti specie di alluminio extrastrutturale (siti di Lewis) [Mirodatos and Barthomeuf, 1981]. Un ruolo significativo nella attività catalitica delle zeoliti ha anche l'accessibilità dei siti protonici che dipende della posizione dei gruppi OH e dalla dimensione delle molecole reagenti. Ad esempio nella faujasite la frazione di protoni localizzati nelle supercavità è accessibile per molte molecole organiche mentre la frazione localizzata nei prismi esagonali è inaccessibile a tutte le molecole organiche. Nella MFI tutti i siti protonici sono posizionati

alle intersezioni dei canali e sono ugualmente accessibili o inaccessibili alle molecole reagenti.

Nella maggior parte dei casi le reazioni catalitiche su zeoliti avvengono all'interno dei canali e delle cavità intracristalline, ciò che permette di considerare questi materiali alla stregua di nanoreattori, cioè reattori a scala molecolare. Di conseguenza la reattività e la selettività delle reazioni che avvengono sui catalizzatori zeolitici, e anche la loro stabilità rispetto all'esercizio, dipendono dalla forma e dalla dimensione delle cavità, dei canali e delle loro aperture. Questo fatto è all'origine della cosiddetta "shape selectivity". La più semplice forma di shape selectivity deriva dalla impossibilità di alcune molecole presenti in una miscela reagente di accedere ai pori della zeolite (selettività dei reagenti) o di alcune molecole prodotto di uscire da questi stessi pori (selettività dei prodotti). La shape selectivity di reagenti e prodotti è comunque osservabile non solo quando la dimensione delle molecole è maggiore della dimensione delle aperture dei pori ma anche quando la loro velocità di diffusione è significativamente più bassa rispetto a quella di altre molecole.

La shape selectivity sullo stato di transizione (o spazioselettività) si ha quando la formazione di intermedi di reazione è limitata stericamente dallo spazio disponibile vicino ai siti attivi. Contrariamente alla selettività dei reagenti e dei prodotti, la spazioselettività non dipende dalle velocità di reazione e di diffusione ma i due meccanismi di selettività possono agire contemporaneamente [Song et al.,1989]. Dal momento che molte molecole possono trasformarsi contemporaneamente attraverso processi monomolecolari o bimolecolari è facile capire che la forma e la dimensione dello spazio disponibile vicino ai siti attivi spesso determina la selettività della trasformazione. Normalmente lo stato di transizione di un processo bimolecolare è più ingombrante rispetto a quello di una reazione monomolecolare pertanto il primo tipo di reazione sarà più sensibile alle costrizioni steriche rispetto al secondo. Si deve anche notare che i siti attivi localizzati sulla superficie esterna, benché spesso in piccola quantità rispetto ai siti interni, possono in alcuni casi giocare un ruolo nella catalisi, determinando una diminuzione della selettività rispetto a quella propria dei pori interni. Inoltre, poiché le molecole organiche hanno dimensioni confrontabili con quelle dei pori, le interazioni che ne risultano sono molto forti e originano all'interno del sistema microporoso delle zeoliti valori di concentrazione molto più elevati rispetto a quelli tipici di catalizzatori convenzionali. Questo fatto, che induce

spesso a parlare delle zeoliti come di “solventi solidi” [Rabo and Gajda, 1990; Barthomeuf, 1987; Derouane, 1998], esalta l’attività catalitica rispetto quella dei catalizzatori convenzionali.

Tra le diverse zeoliti, la MCM-22 (codice IZA, International Zeolite Association: MWW), sintetizzata per la prima volta dai ricercatori della Mobil nel 1990, possiede una struttura porosa unica ed insolita [Rubin and Chu, 1990; Leonowicz et al., 1994]. Essa è mostrata in figura 2.4.

Aperture a 10 MR danno accesso a due sistemi porosi indipendenti. Uno di essi è tridimensionale ed è formato da grandi supercavità cilindriche a 12 MR con dimensioni $7.1 \times 7.1 \times 18.4 \text{ \AA}$, interconnesse attraverso canali dritti e obliqui a 10 MR di $4.0 \times 5.5 \text{ \AA}$; vi sono sei aperture per supercavità, come mostrato in modo schematico in Figura 2.5; le supercavità sono impilate una sull’altra per mezzo di prismi esagonali (double 6 MR), attraverso i quali le molecole non possono praticamente diffondere.

Il secondo sistema poroso è bidimensionale, formato da canali sinusoidali a 10 MR di $4.0 \times 5.0 \text{ \AA}$ interconnessi tra loro e che circondano i prismi esagonali che connettono le supercavità; una piccola cavità ($6.4 \times 6.9 \text{ \AA}$) è situata lungo ciascun canale sinusoidale. Anche questo secondo sistema poroso è mostrato schematicamente in figura 2.6. Inoltre, supercavità troncate sono presenti sulla superficie esterna della zeolite [Roque-Malherbe et al 1995]. Benché la modulazione fine delle caratteristiche di setaccio molecolare, associate con le proprietà acide della forma idrogenionica, rendono questa zeolite molto interessante per processi di separazione, il suo impiego per la separazione del tiofene da soluzioni idrocarburiche non è stato finora studiato.

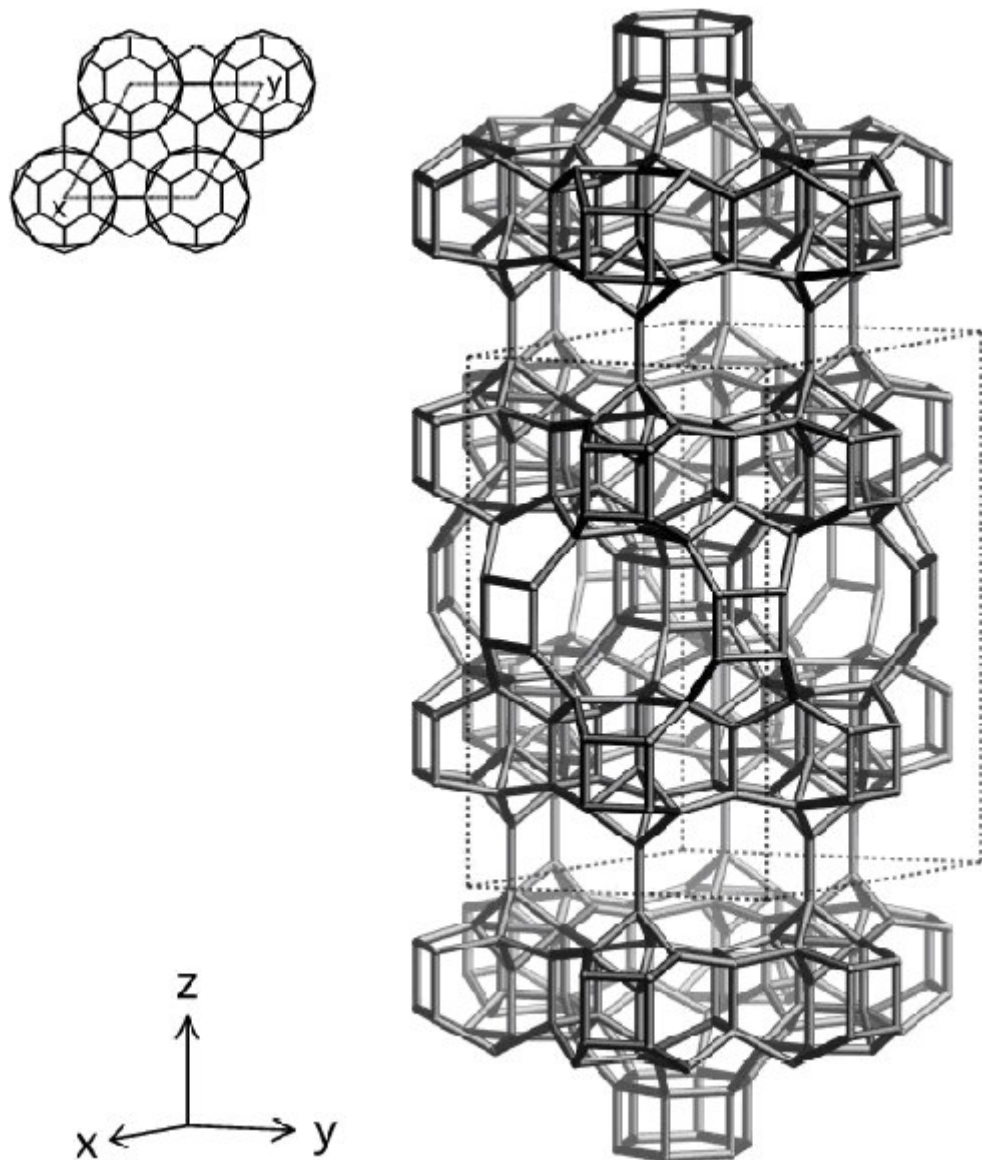


Figura 2.4 *Rappresentazione schematica della struttura MWW a cui appartengono le MCM-22 riprodotta da Atlas of Zeolites database.*

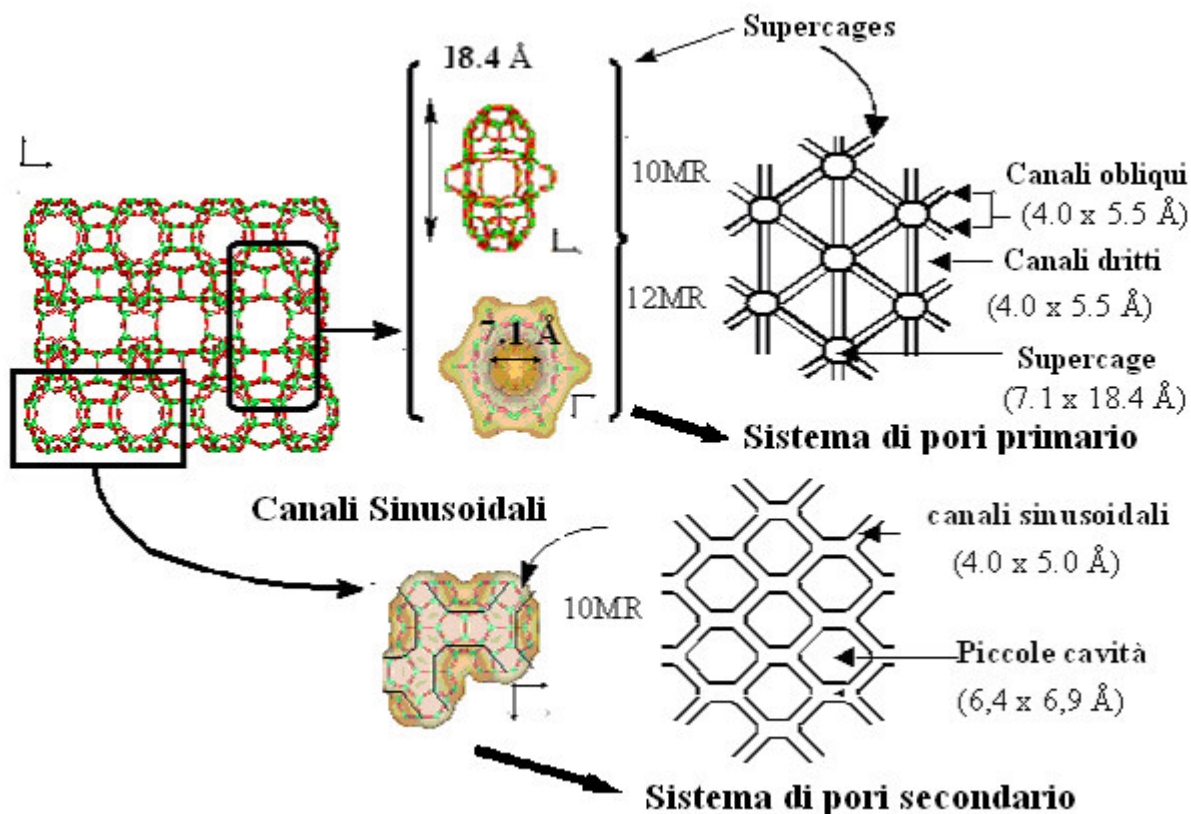


Figura 2.5 Rappresentazione schematica del sistema poroso della zeolite MCM-22.

2.4 Bibliografia

- Allen G.C. 1985 US Patent n. 4,540,842 assegnato a El Paso Products Company
- Baker F.S., Miller C.E., Repik A.J., Tolles E.D., in Kirk-Othmer Enciclopedia of Chemical Technology, 1992, 4, 1015.
- Barthomeuf D., in Materials Chemistry and Physics, 1987, 17, 49.
- Brinker C.J., Scherer G.W., Sol Gel Science, 1990, Academic Prss, San Diego.
- Burdock , G.A., in Enciclopedia of Food and Color additives. Boca Raton: CRC.
- Carrasco-Marin F., Alvarez-Merino ME, Moreno-Castilla C., Fuel 1996, 75, 966.
- Derouane E.G., J. Of Mol. Catal. A: Chemical 1998, 134, 29.
- Diaz-Teran J., Nevskaia D.M., Lopez-Peinado A.J., Jerez A., Colloids & Surf.A Physiochem. & Engineer. Aspects, 187-188, 167.

- Guisnet M., Edimbourg, in Supported Catalysts and their Applications., 2001, Royal Society of Chemistry, Cambridge
- Guisnet M., Gilson J., in Zeolites for Cleaner Technologies, 2002, Imperial College Press, London.
- Iler R.K., in The Chemistry of Silica. 1979, J. Wiley & Sons, New York.
- Karaca S., Bayrak R., Gurses A., Fuel, 2003, 86, 1013.
- Leonowicz M. E., Lawton J.A., Lawton S., Rubin M.K., Science 1994, 264, 1910.
- Mirodatos, C., and Barthomeuf, D.J., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1981, 39
- Mortier W.J., Proceedings 6th Int. Zeolite Conference, 1984 Ed. Olson D. and Bisio A.,
- Nayak V., Medrano S., Environmental Technology, January/February 1999
- Patrick W.A., US1 297724, 1918.
- Pines L.A., Maher P.J., Watcher W.A., J. of Catalysis, 1984, 85, 466.
- Rabo J., Gajda G.J., in Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves, 1990, NATO ASI Series B: Physics, Plenum Press New York.
- Roque-Mahlerbe R., Wendelbo R., Mifsud A., Corma A., J. Phys. Chem., 99, 1995, 14064.
- Rubin M.K., Chu P., U.S. Patent 1990, 4, 954, 325.
- Ruthven D.M.. in Principles of adsorption and adsorption processes. 1984 John Wiley & sons.
- Salem A.B.S.H., Hamid H.S., Chem. Eng. Technol., 1997, 20, 342.
- Sherman J.D., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1999, 96, 3471.
- Song C., Garces J., Sugi Y., in Shape Selective Catalysis in Industrial Application, Chemical Industries, 1989, 1.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry , vol A23, Silica, 1993, VCH Publishers.
- Vail J.G., Soluble Silicates, ACS Monograph Series, 1952, vol.2, Teinhold, New York
- Wijnen et al., J. Colloid Interface Sci., 1991, 145, 17.
- Wismann W., Gangwal S.K., 2002, US Patent 0043482A1 assegnato a DS2 Tech., Inch.

Capitolo 3

Procedure sperimentali e dettagli strumentali.

Le misure di adsorbimento eseguite nel presente lavoro sono state condotte su MCM-22 (Si/Al = 21), carbone attivo, gel di silice (Capitolo 4) e MCM-22 (Si/Al = 9, 30, 46) (capitolo 5). La procedura seguita per preparazione di questi adsorbenti sarà descritta nei corrispondenti capitoli. Di seguito sono invece riportate le informazioni sperimentali relative alle tecniche utilizzate per loro caratterizzazione, i dettagli sulle apparecchiature, la metodica seguita per le misure di adsorbimento e la procedura di recupero e identificazione dei composti organosolforati trattenuti dal solido nel corso dell'adsorbimento stesso.

3.1 Tecniche di caratterizzazione degli adsorbenti

Gli adsorbenti sono stati caratterizzati, riguardo alla struttura, mediante diffrazione ai raggi X, alla morfologia mediante microscopia elettronica a scansione, alla tessitura mediante adsorbimento fisico di azoto, alla acidità superficiale mediante microcalorimetria di adsorbimento di ammoniaca.

3.1.1 Diffrazione di raggi X (XRD)

L'analisi XRD è stata condotta per identificare la struttura degli adsorbenti di natura zeolitica e il loro grado di cristallinità, utilizzando un diffrattometro (3K5 Italstructure) con sorgente di radiazione $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$), monocromatore di grafite sul raggio

diffratto e rivelatore a scintillazione. I pattern di diffrazione sono stati registrati nel range di 2θ tra 2 e 46° , con una scansione ogni 0.5° e un tempo di conteggio di 5 s. L'identificazione delle fasi è stata realizzata per confronto con i dati di letteratura.

3.1.2 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Le immagini di microscopia elettronica a scansione sono state acquisite con un microscopio FEI Quanta 200, operando a 30KV sui campioni precedentemente ricoperti da un film di Au in un evaporatore.

3.1.3 Adsorbimento fisico di azoto

Le proprietà di tessitura sono state misurate mediante adsorbimento fisico di azoto alla temperatura di -196°C . Le isoterme di adsorbimento e desorbimento sono state ottenute con lo strumento Sorptomatic 1990 (Fisons Instruments) in modo automatizzato. La procedura prevede l'attivazione del campione direttamente nella cella di misura per trattamento termico (250°C , velocità di riscaldamento di $1^\circ\text{C}/\text{min}$) sotto vuoto per 12 h. Mediante l'invio di dosi successive di N_2 fino al raggiungimento della pressione di saturazione si determina l'isoterma di adsorbimento. Con una procedura analoga si ottiene l'isoterma di desorbimento. I metodi impiegati per l'analisi delle isoterme saranno indicati direttamente nel corso della discussione dei risultati (Capitolo 4, Capitolo 5).

3.1.4 Microcalorimetria di adsorbimento di ammoniaca

3.1.4.1 Apparecchiatura

Lo studio delle proprietà acido-base superficiali di tutti i sistemi in esame è stato condotto mediante misure di adsorbimento di ammoniaca. La determinazione del calore sviluppato in corrispondenza dell'adsorbimento è stata effettuata per mezzo di un calorimetro a flusso di calore Tian-Calvet (C80D, Setaram).

Le celle (di misura e di riferimento) in quarzo, poste all'interno del microcalorimetro, sono collegate ad una apparecchiatura volumetrica (Figura 3.1). Un sistema di elettrovalvole (Leybold) permette di dosare i gas sonda da inviare al campione. L'intero apparato viene mantenuto sotto vuoto (circa 4×10^{-5} Torr, misurato con un Penning) mediante un sistema di due pompe, una rotativa (Trivac, Leybold) e una turbomolecolare (Turbovac, Leybold).

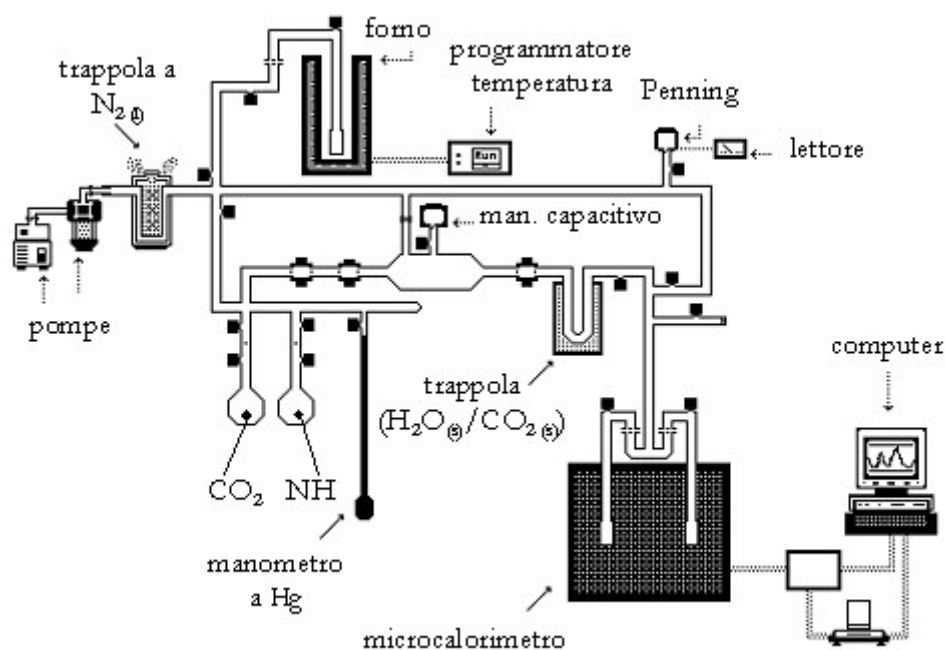


Figura 3.1 Schema della apparecchiatura volumetrica e del calorimetro per le misure di adsorbimento di NH_3 e CO_2 .

3.1.4.2 Procedura

Le misure calorimetriche sono precedute da una fase di attivazione, che ha lo scopo di eliminare le impurezze adsorbite dal catalizzatore. Una quantità pesata di campione (circa 0.10 g) viene attivata sotto vuoto (alla pressione alla quale viene eseguita la misura, 4×10^{-5} Torr), collegando la cella di misura alla apparecchiatura volumetrica. La cella viene riscaldata per mezzo di un fornello collegato a un programmatore (Eurotherm) che permette di selezionare temperatura, durata del trattamento termico e velocità di riscaldamento. Tutti i campioni in esame sono stati attivati a 400 °C (velocità di riscaldamento 1 °C/min) per 12 ore.

Terminata l'attivazione, la cella contenente il campione viene lasciata raffreddare e inserita all'interno del calorimetro. Appropriate dosi di gas (circa $10 \mu\text{mol/g}$) vengono inviate successivamente sul catalizzatore. Prima di inviare una nuova dose si attende il raggiungimento dell'equilibrio. La pressione di equilibrio relativa a ciascuna dose inviata viene misurata per mezzo di un manometro capacitivo (Leybold); dalla caduta di pressione

si calcola la quantità di gas adsorbito. Contemporaneamente, la quantità di calore sviluppato durante l'adsorbimento di ciascuna dose si calcola integrando l'area sottesa dal corrispondente picco nel termogramma derivante dalla misura calorimetrica. La misura si interrompe ad una pressione di equilibrio finale di 1 Torr.

Le misure vengono effettuate a 80 °C, temperatura che permette sia di minimizzare l'adsorbimento fisico che di facilitare un'eventuale migrazione superficiale dell'adsorbato in un tempo compatibile con la durata dell'esperimento.

Dopo una fase di degasaggio a 80 °C per 12 h, si esegue una seconda misura di adsorbimento con le stesse modalità della prima.

3.1.4.3 Trattamento dei dati

Per ciascuna dose di gas sonda inviata, dopo il raggiungimento dell'equilibrio di adsorbimento si misurano la pressione di equilibrio, P_i , la quantità adsorbita, Δn_i , e il calore sviluppato, $\Delta Q_{int,i}$. La procedura ha termine quando si raggiunge una pressione relativamente alta senza un significativo sviluppo di calore. In queste condizioni, se il fenomeno di adsorbimento è di tipo puramente chimico, la quantità adsorbita diventa trascurabile e ciò indica che praticamente tutti i siti di adsorbimento sono stati saturati. Se, come spesso accade, all'adsorbimento chimico si sovrappone quello fisico, si osserva un ulteriore aumento della quantità adsorbita, accompagnato però da un effetto termico di modesta entità.

Da un esperimento di questo tipo è possibile determinare i parametri attraverso i quali i risultati vengono espressi. In corrispondenza di ciascuna dose, si ottengono: la pressione di equilibrio, P , la quantità adsorbita sino a tale dose, $n = \sum \Delta n_i$, e il corrispondente calore sviluppato $Q_{int} = \sum \Delta Q_{int,i}$. I risultati possono essere riportati in termini di:

- a) quantità adsorbita, n , in funzione della pressione di equilibrio, P (isoterma di adsorbimento);
- b) calore integrale, Q_{int} , in funzione della pressione di equilibrio, P (isoterma calorimetrica);
- c) calore integrale, Q_{int} , in funzione della quantità adsorbita, n ;
- d) calore differenziale, Q_{diff} , in funzione della quantità adsorbita, n .

I grafici del calore integrale in funzione della quantità adsorbita (c), ottenuti combinando i due set di dati (a) e (b), permettono di individuare regioni caratterizzate da un calore di adsorbimento costante, rivelate dalla variazione lineare del calore integrale con l'aumentare della quantità di gas sonda adsorbito. La maggior parte delle informazioni relative all'adsorbimento della molecola sonda sono però riassunte nei grafici (d) del calore differenziale in funzione della quantità adsorbita.

Il calore differenziale, che rappresenta l'entalpia molare di adsorbimento, è correlato al calore integrale di adsorbimento dalla relazione:

$$Q_{\text{diff}} = [\delta Q_{\text{int}}/\delta n]_{T,m}$$

Dove T e m sono rispettivamente la temperatura e la massa del campione.

Le curve di Q_{diff} in funzione della quantità adsorbita n si ottengono approssimando il calore differenziale con il rapporto incrementale $\Delta Q_{\text{int},i}/\Delta n_i$ e riportandolo in funzione dei corrispondenti valori di n, presi nel punto medio di ciascun incremento Δn_i . Alternativamente, si può determinare la funzione analitica che meglio si adatta ai dati di calore integrale e quindi derivarla rispetto alla quantità adsorbita.

Solitamente il calore differenziale diminuisce con la quantità adsorbita, in quanto vengono occupati per primi i siti che danno luogo a una interazione più forte con le molecole sonda e presentano perciò un valore più elevato di Q_{diff} , l'adsorbimento procede quindi con lo stabilirsi progressivo di interazioni sempre più deboli tra molecole sonda e siti superficiali. La presenza di uno o più step nel grafico di Q_{diff} indica l'esistenza sulla superficie del solido di altrettante famiglie di siti; i siti appartenenti ad una data famiglia sono caratterizzati dallo stesso calore di adsorbimento e quindi dalla stessa forza di interazione. In assenza di famiglie di siti con calore differenziale uniforme, il grafico mostra un decremento graduale di Q_{diff} al crescere della quantità adsorbita.

E' importante sottolineare che le curve di Q_{diff} in funzione di n rappresentano la vera distribuzione della forza dei siti quando l'adsorbimento non è limitato da processi cinetici. Per questa ragione è opportuno scegliere con cura la temperatura alla quale eseguire le misure di adsorbimento, in modo da assicurarsi che eventuali fenomeni di diffusione

superficiale (cioè la migrazione della molecola sonda verso siti di forza diversa) raggiungano l'equilibrio in un tempo compatibile con la durata dell'esperimento.

Al primo esperimento di adsorbimento si fa seguire una fase di degasaggio e una nuova prova di adsorbimento, i cui dati sono utilizzati per costruire l'isoterma di riadsorbimento. Durante la fase di degasaggio il gas desorbe da tutti i siti sui quali era adsorbito in modo reversibile; il successivo riadsorbimento del gas sonda ha luogo sui siti così resi disponibili. In questo modo è possibile distinguere l'adsorbimento reversibile dall'irreversibile: la quantità totale di gas sonda adsorbito sulla superficie del solido si determina mediante la prima isoterma; la quantità di gas sonda adsorbito irreversibilmente viene calcolata come differenza delle due isoterme (adsorbimento – desorbimento).

3.2 Misure di adsorbimento

3.2.1 Procedura.

Le prove di adsorbimento sono state condotte in batch a temperatura ambiente e pressione atmosferica, mettendo a contatto l'adsorbente con una soluzione tiofene (Fluka, purum \geq 98% GC), toluene (MercK KgA GC grade) o tiofene + toluene in isottano (MercK KgA GC grade). Il corretto contatto tra fase solida e fase liquida è stato ottenuto mantenendo il sistema sotto agitazione costante in una apparecchiatura (FC6S Jar Test Apparatus, VELP Scientifica) modificata ad hoc. L'apparecchiatura commerciale (concepita per lo svolgimento di test di cessione in acqua) è stata modificata in modo che i contenitori nei quali condurre le prove di adsorbimento potessero essere chiusi, per evitare variazioni di concentrazione dovute alla volatilizzazione di alcuni componenti della miscela. La corretta tenuta del sistema è stata verificata conducendo prove in bianco (in assenza di adsorbente) della durata di 12 ore. Prove preliminari sono state condotte mettendo a contatto isottano (0.1 L, come bianco) e soluzioni di tiofene in isottano (0.1 L), concentrazione iniziale di tiofene variata nel range 8.6×10^{-4} mol/L – 1.87×10^{-2} mol/L) con una quantità di adsorbente compresa tra 0.1 e 0.2 g determinando la concentrazione di tiofene residua in ciascuna soluzione in funzione del tempo nell'arco di 24 h, in modo da stabilire il tempo necessario per il raggiungimento dell'equilibrio. E' stata anche valutata l'influenza della

velocità di agitazione. I risultati di queste prove hanno permesso di stabilire che un tempo di 6 h e una velocità di agitazione di 200 rpm garantiscono il raggiungimento dell'equilibrio. Queste condizioni sono state quindi adottate in tutte le prove, dalle quali sono state tracciate le isoterme sperimentali per l'adsorbimento di (a), tiofene da soluzioni tiofene/isottano, (b), toluene da soluzioni toluene/isottano e (c), tiofene da soluzioni tiofene/toluene/isottano. Le concentrazioni iniziali di tiofene e toluene nei casi (a) e (b) sono state variate tra 4.33×10^{-5} e 2.43×10^{-2} mol/L e tra 2.28×10^{-4} e 2.61×10^{-2} mol/L, rispettivamente. Nel caso (c) la concentrazione iniziale di toluene è stata mantenuta uguale in tutte le prove e pari a 5×10^{-2} mol/L, mentre la concentrazione iniziale di tiofene è stata variata tra 1.95×10^{-5} e 4.80×10^{-2} mol/L. Prima di ogni prova l'adsorbente è stato trattato in aria (3 °C/min fino a 200 °C, 1 h in isoterma, poi 1 °C/min fino a 450 °C) se zeolite, o azoto (200 °C per 12 h), se carbone attivo o gel di silice.

3.2.2 Analisi

Per ogni punto dell'isoterma di adsorbimento è necessario determinare la quantità adsorbita sul solido e la corrispondente concentrazione di tiofene (o toluene) in equilibrio nella soluzione. La prima è stata determinata per differenza tra la concentrazione iniziale nella fase liquida e quella di equilibrio, misurate mediante cromatografia liquida utilizzando un'apparecchiatura HPLC (Agilent Technologies, 1100 series) dotata di detector UV e ad indice di rifrazione differenziale, utilizzando una colonna Lichrospher 100 NH2 250x4mm ID, 5µm, e n-eptano come solvente (Suprasolv Merck KGaA). Per coprire gli ampi range di concentrazione investigati si è proceduto nel modo indicato di seguito.

Per il tiofene:

- per concentrazioni comprese tra 2.54×10^{-5} mol/L e 4.10×10^{-4} mol/L è stata costruita una retta di taratura utilizzando il segnale del detector UV alla lunghezza d'onda di 230 nm con banda 4 nm;
- per concentrazioni comprese tra 4.10×10^{-4} mol/L e 3.44×10^{-3} mol/L è stato utilizzato sempre il segnale del detector UV acquisendo la lunghezza d'onda 250 nm con banda 100 nm;

- per concentrazioni comprese tra 2.78×10^{-3} mol/L e 9.18×10^{-2} mol/L è stato utilizzato il segnale del detector ad indice di rifrazione differenziale.

Per il toluene:

- per valori di concentrazione compresi tra 5.9×10^{-6} mol/L e 3.55×10^{-3} mol/L è stato utilizzato il segnale del detector UV alla lunghezza d'onda di 217 nm con banda 4 nm, costruendo però due rette di taratura diverse: una per l'intervallo 5.9×10^{-6} mol/L – 2.35×10^{-4} mol/L e l'altra per l'intervallo 2.35×10^{-4} mol/L - 3.55×10^{-3} mol/L;
- per valori di concentrazione compresi tra 3.55×10^{-3} mol/L e 7.60×10^{-2} mol/L è stato utilizzato il segnale del detector ad indice di rifrazione differenziale.

Per le soluzioni tiofene/toluene/isottano si verifica una sovrapposizione tra il picco del tiofene e quello del toluene; in questo caso la concentrazione di tiofene è stata determinata misurando lo zolfo totale per fluorescenza UV (ThermoEuroglas TN-TS 3000).

3.3 Recupero ed analisi dei prodotti adsorbiti.

Questa procedura ha lo scopo di caratterizzare la natura chimica dei composti organosolforati trattenuti dal solido durante il fenomeno dell'adsorbimento, in modo da contribuire a chiarire il meccanismo di interazione adsorbato-adsorbente. Il metodo è un adattamento di quello proposto da Guisnet [Guisnet and Magnoux, 1989] per la caratterizzazione del coke intrappolato nelle strutture zeolitiche durante reazioni acido-catalizzate.

Dopo gli esperimenti di adsorbimento di tiofene, l'adsorbente è stato separato dalla fase liquida per filtrazione e sottoposto a disgregazione della matrice per trattamento con una soluzione di acido fluoridrico al 40%. Questa fase è stata seguita dalla estrazione dei composti organosolforati con diclorometano. Il solvente è stato quindi fatto evaporare e la fase oleosa ottenuta è stata recuperata e analizzata mediante GC/MS. La stessa procedura è stata utilizzata per caratterizzare i prodotti derivanti dall'adsorbimento di toluene da soluzioni di toluene/isottano. Prove in bianco sono state condotte mettendo a contatto l'adsorbente con solo isottano; il solido filtrato è stato trattato con HF e CH_2Cl_2 , come

riportato sopra, e il liquido raccolto è stato analizzato mediante GC/MS per essere utilizzato come riferimento.

L'analisi GC/MS è stata effettuata su gascromatografo HP 5890 series accoppiato con uno spettrometro di massa quadrupolare HP59721A nelle seguenti condizioni: carrier gas He; colonna HP5-MS; temperatura della camera 80 °C, isoterma per 5 minuti, 5 °C/min fino a 300 °C, isoterma per 60 min; energia di ionizzazione del detector 70 eV; temperatura del quadrupolo 100 °C; temperatura della sorgente: 200 °C.

3.4 Bibliografia

- Guisnet M., Magnoux P., Appl. Cat., 1989, 54, 1.

Capitolo 4

Adsorbimento in fase liquida di tiofene e toluene su zeolite MCM-22, carbone attivo e gel di silice

In questo capitolo vengono confrontate le proprietà adsorbenti di tre materiali di origine diversa nei confronti di tiofene e toluene, composti modello che simulano, rispettivamente, la frazione organosolfurata e aromatica delle benzine. Due di essi (carbone attivo e gel di silice) sono campioni commerciali, comunemente utilizzati come adsorbenti in numerosi processi; il terzo, una zeolite MCM-22 con rapporto $\text{Si/Al} = 21$, è stato appositamente sintetizzato per questo scopo. Tutti gli adsorbenti sono stati caratterizzati con una varietà di tecniche prima di eseguire le misure di adsorbimento; è stata anche investigata la natura dei composti adsorbiti sul solido nel corso del processo. I risultati hanno permesso di chiarire le modalità di interazione tra adsorbente e adsorbato e il meccanismo complessivo del processo di adsorbimento.

4.1 Origine degli adsorbenti

Come già anticipato, il carbone attivo e il gel di silice impiegati in questo lavoro sono di origine commerciale. Il primo è un campione granulare di carbone DARCO, Sigma Aldrich, costituito da lignite attivata con vapore ad una temperatura sufficiente per la rimozione dell'acqua e dei materiali organici volatili e poi lavato con acidi. Il secondo è un campione di Silica Gel E, Fluka. La MCM-22 è stata sintetizzata ad hoc, come riportato nei paragrafi successivi.

4.1.1 Preparazione della MCM-22

La MCM-22 è stata ottenuta per sintesi idrotermale a partire da alluminato sodico e gel di silice in ambiente basico per NaOH, in presenza di esametileneimmina (HMI) come agente templante. La procedura prevede due fasi: la prima, in autoclave, porta al cosiddetto precursore; la seconda trasforma, per accurata calcinazione, il precursore nella MCM-22 vera e propria, in forma sodica. Il precursore ha una struttura a strati bidimensionali, mostrata in Figura 4.1, i cui canali sono esclusivamente quelli sinusoidali accessibili attraverso i 10 MR. La calcinazione di questo sistema a strati conduce all'eliminazione dell'agente templante e all'unione degli strati per condensazione dei gruppi silanolic terminali; si forma così il sistema delle supercavità a 12 MR orientate parallelamente all'asse c (Figura 4.1).

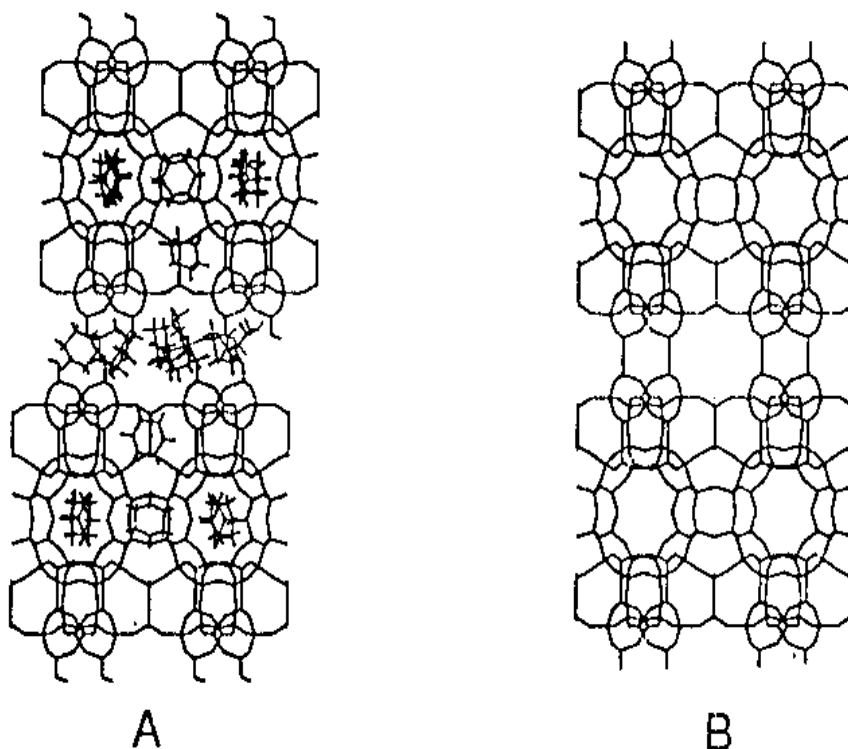


Figura 4.1 Struttura della MCM-22 prima (A) e dopo (B) la calcinazione.

La forma sodica della MCM-22 è poi convertita nella corrispondente forma acida, che è quella usata per le misure di adsorbimento, attraverso scambio ionico. Di seguito sono riportati i dettagli preparativi [Meloni 2000].

Si procede sciogliendo l'alluminato sodico (0.451 g, Carlo Erba 56 % Al_2O_3 , 37 % Na_2O) in acqua ed agitando fino a quando la soluzione diventa limpida. Si aggiunge poi NaOH (0.40 g, Prolabo 98 %), si agita fino a dissoluzione e si addiziona goccia a goccia HMI (4.09 g, Aldrich 99 %), continuando ad agitare per 10 minuti. Si aggiunge quindi la silice (Degussa Aerosil 200) agitando vigorosamente per dieci minuti, fino all'ottenimento di una consistenza cremosa e si lascia riposare per 30 minuti. Il composto viene trasferito in un'autoclave che viene mantenuta alla temperatura di 150°C per sette giorni sotto rotazione (60 rpm) in modo da assicurare una buona cristallizzazione. Il solido risultante viene recuperato per filtrazione, lavato con acqua fino a pH inferiore a 9 ed essiccato in stufa a $40\text{-}80^\circ\text{C}$ per 12 h. Il precursore così ottenuto viene calcinato portando la temperatura a 200°C ($3^\circ\text{C}/\text{min}$), mantenendola per 1 h e poi aumentandola ancora ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) fino 550°C ; queste condizioni sono mantenute per 12 h per garantire la completa eliminazione della esametilenimmina. La forma sodica della MCM-22 ottenuta in questo modo viene trasformata nella corrispondente forma acida per scambio ionico, mettendola a contatto per 1 h alla temperatura di 80°C , sotto agitazione a ricadere, con una soluzione 1 M di nitrato di ammonio (Carlo Erba pro-analisi). Il campione viene filtrato, lavato con acqua distillata e sottoposto alla stessa procedura per altre due volte, al termine delle quali viene calcinato a 400°C per 4 h in modo da rimuovere l'ammoniaca. Il rapporto Si/Al, determinato mediante analisi ICP, della soluzione ottenuta per solubilizzazione della zeolite in HF, è pari a 21

4.2 Caratterizzazione degli adsorbenti

4.2.1 MCM-22

4.2.1.1 Struttura

Il pattern XRD del prodotto risultante dalla procedura di sintesi della forma sodica della MCM-22 è mostrato nella Figura 4.2.

Il confronto (Tabella 4.1) con le posizioni e le intensità dei picchi con quelle riportate da Rubin [Rubin and Chu, 1990] permettono di identificare il materiale come zeolite MCM-22 cristallina.

Tabella 4.1 Confronto tra il pattern di diffrazione per la MCM-22 determinato sperimentalmente e i dati di letteratura.

MCM22 Si/Al=21		[Rubin and Chu, 1990]	
d (Å)	I/Imax (%)	d (Å)	I/Imax (%)
12,35	100	12.36± 0.2	20-100
11,04	49	11.03± 0.2	20-60
8,84	59	8.83± 0.14	20-100
6,86	15	6.86± 0.14	0-40
6,19	51	6.18± 0.12	20-100
		6.00± 0.10	0-40
5,55	19	5.54± 0.10	0-40
		4.92± 0.09	0-20
4,65	9	4.64± 0.08	0-20
4,38	19	4.41± 0.08	0-40
		4.25± 0.08	0-20
		4.10± 0.07	0-60
4,05	26	4.06± 0.07	0-60
3,91	39	3.91± 0.07	20-100
3,74	27	3.75± 0.06	0-40
3,56	23	3.56± 0.06	0-40
3,42	73	3.42± 0.06	60-100
3,30	21	3.30± 0.05	0-40
3,19	22	3.20± 0.05	0-40
3,11	16	3.14± 0.05	0-40
		3.07± 0.05	0-20
		2.99± 0.05	0-20
2,83	8	2.82± 0.05	0-20
		2.78± 0.05	0-20
2,68	11	2.68± 0.05	0-20
2,59	8	2.59± 0.05	0-20

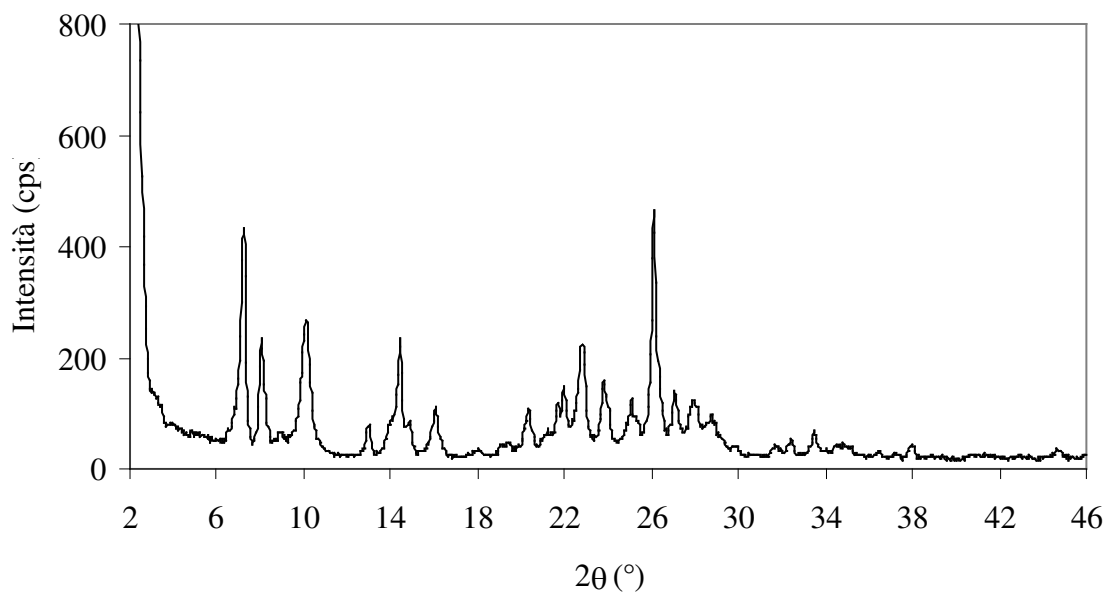


Figura 4.2 *Pattern di diffrazione della MCM-22.*

4.2.1.2 Tessitura e morfologia

Gli esperimenti di adsorbimento/desorbimento di azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ hanno dato origine all'isoterma riportata nella Figura 4.3. Il suo carattere “rettangolare”, ovvero l'improvviso aumento della quantità adsorbita a valori molto bassi di p/p_0 , seguito da un lungo plateau praticamente orizzontale che si estende fino a valori molto elevati di p/p_0 , è caratteristico di un solido microporoso [Roquerol et al., 1999], in accordo con la natura zeolitica del materiale studiato. Il ripido aumento del volume adsorbito che si ha quando il valore di p/p_0 si avvicina al valore di 1 e la presenza di un loop di isteresi molto stretto, confinato nella regione a valori di p/p_0 vicino all'unità, può essere preso come un'indicazione della presenza, in piccola misura, di mesopori larghi (o macropori stretti) a forma di fessura, presumibilmente originati dalla aggregazione di particelle lamellari.

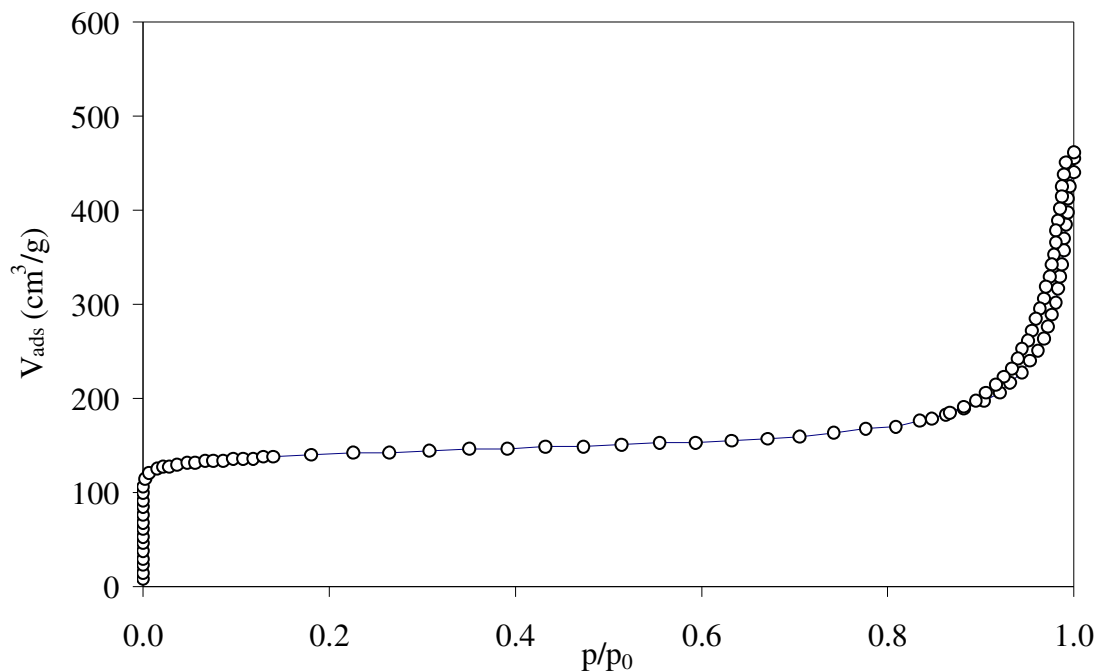


Figura 4.3 *Isoterma di adsorbimento-desorbimento di azoto per la zeolite MCM-22.*

Questo sembra confermato dalle immagini SEM riportate nella Figura 4.4.

Esse mostrano infatti che la MCM-22 si presenta sotto forma di lamelle compenstrate a formare particelle lamellari relativamente piccole (Figura 4.4 A) o raggruppate aggregati sferici di grandi dimensioni (Figura 4.4 B).

Per l'analisi dettagliata della isoterma di adsorbimento di azoto si è ritenuto opportuno adottare il metodo di Dubinin-Radushkevich (DR), più appropriato al carattere quasi esclusivamente microporoso della MCM-22. Il metodo prevede [Rouquerol et al., 1999] la costruzione del cosiddetto DR-plot, che è riportato in Figura 4.5.

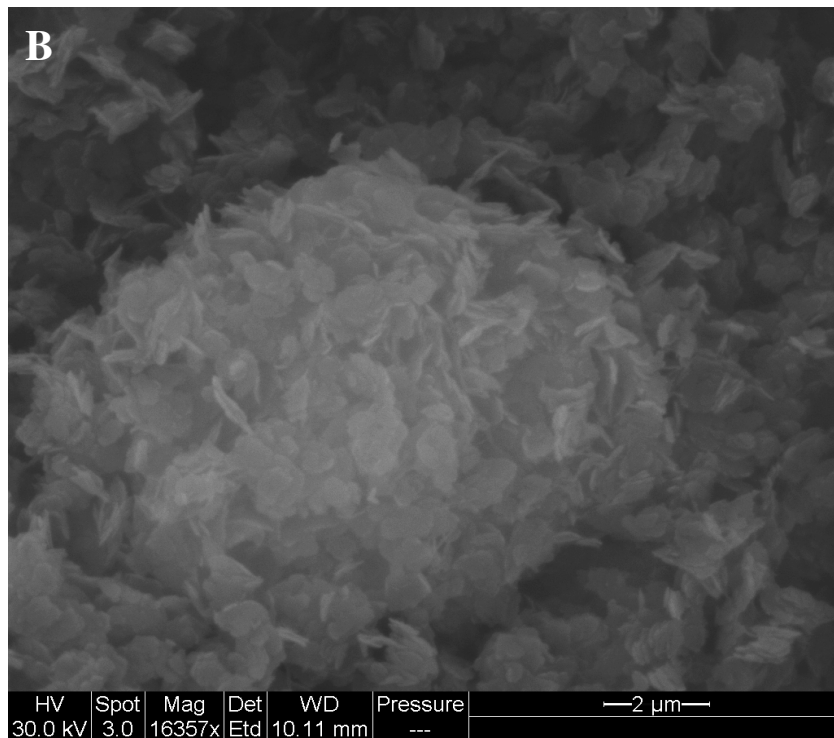
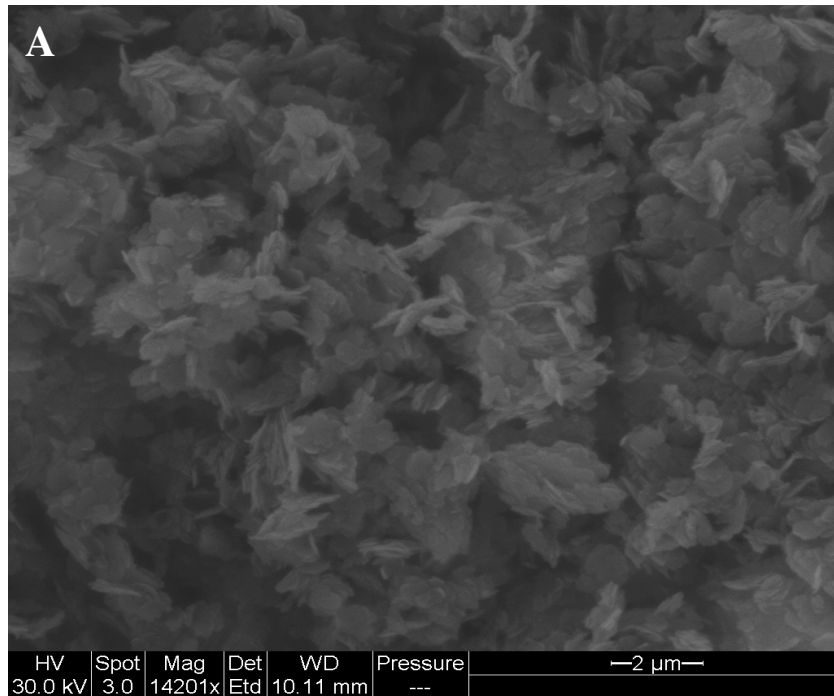


Figura 4.4 *Micrografie SEM della zeolite MCM-22 a Si/Al=21.*

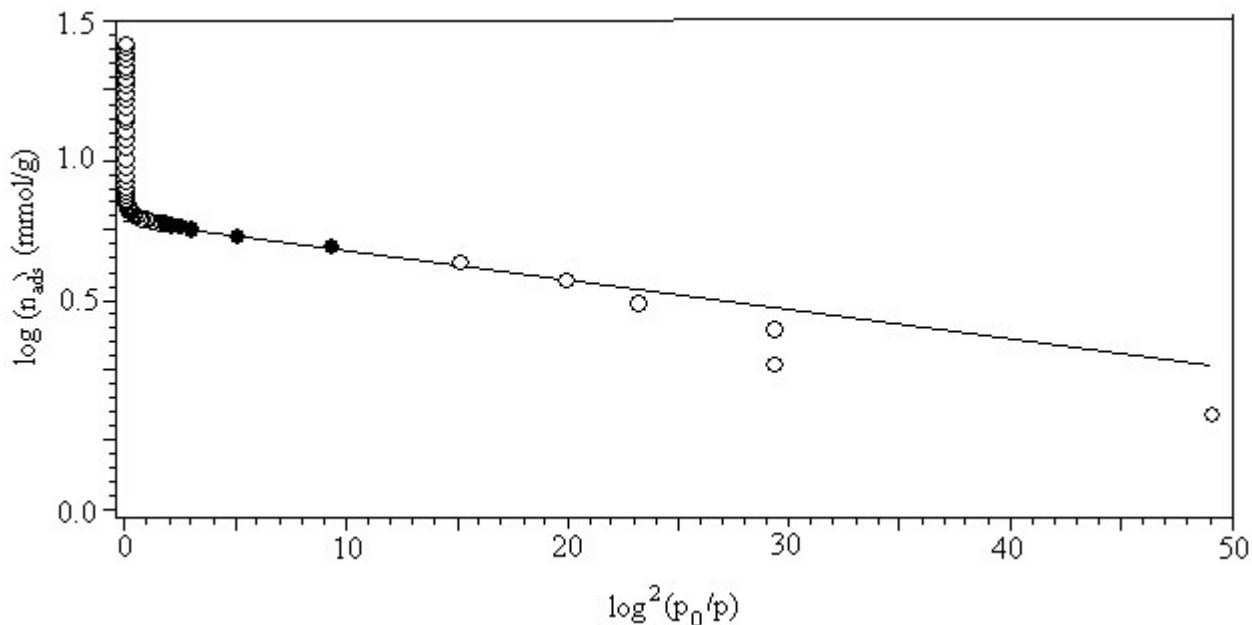


Figura 4.5 DR- plot per la MCM-22 .

Dall'intercetta e dalla pendenza della parte lineare del DR-plot si ricavano, rispettivamente, il valore del volume microporoso totale ($v_{DR} = 0.2002 \text{ cm}^3/\text{g}$) e dell'area superficiale microporosa ($S_{DR} = 597 \text{ m}^2/\text{g}$). Benché sia lineare su un'ampia regione di p/p_0 , il DR-plot mostra una deviazione verso l'alto a valori molto bassi dell'ascissa, ciò che indica la presenza di micropori larghi, designati "supermicropori" da Dubinin. Ulteriori informazioni sono state ottenute a questo proposito con il metodo dell' α_s -plot [Roquerol et al., 1999]. Il grafico corrispondente, costruito impiegando l'equazione di Harkins-Jura, è riportato in Figura 4.6. Esso mostra due distinte regioni lineari: una più lunga che si estende nel range 0.6-2.4 α_s ed una più breve a valori di α_s minori di 0.5.

L'estrapolazione dell'intercetta di queste due parti permette di valutare il volume totale microporoso: v_t (dal ramo lungo nella regione ad alti valori di α_s) e il volume dei micropori stretti ("ultramicropori"), v_u (dal ramo corto nella regione a bassi valori di α_s).

Il volume dei supermicropori, v_s , può essere calcolato dalla differenza $v_t - v_u$. In tal modo sono stati ottenuti i seguenti valori: $v_t = 0.1841 \text{ cm}^3/\text{g}$ (in buon accordo con v_{DR}); $v_s = 0.1350 \text{ cm}^3/\text{g}$; $v_u = 0.0491 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Il volume degli ultramicropori (cioè quelli sui quali si verifica il riempimento primario da parte dell'azoto alla temperatura di $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) rappresenta solo il 27% del volume microporoso totale; la maggior parte dello spazio microporoso sembra originato dalla struttura dei supermicropori ($v_s = 73\%$ del totale).

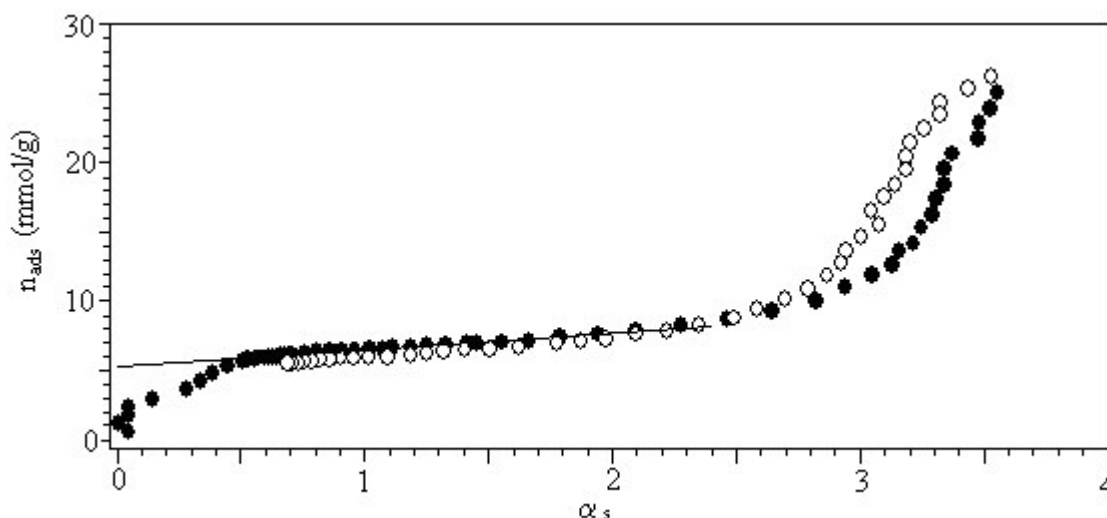


Figura 4.6 α_s - Plot per la zeolite MCM-22.

Una valutazione semiquantitativa del range della dimensione dei micropori può essere ragionevolmente tentata tenendo in considerazione [Roquerol et al. 1999] che il riempimento primario dei micropori avviene in pori di larghezza $< 2d$ e il riempimento secondario in pori fino a circa $5d$ (dove $d = 0.36\text{ nm}$, rappresenta il diametro molecolare dell'azoto). Poiché a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ le molecole di azoto non sono in grado di accedere a canali di zeolite con dimensioni inferiori ai 0.4 nm [Breck, 1974], la dimensione degli ultramicropori dovrebbe essere di $0.4\text{-}0.7\text{ nm}$; mentre per i supermicropori si può ipotizzare una dimensione di $0.7\text{-}1.8\text{ nm}$. In base a queste osservazioni si può considerare che il volume dei supermicropori della MCM-22 sia originato dalle sue grandi supercavità cilindriche ($0.71 \times 0.71 \times 1.84\text{ nm}$), mentre il volume degli ultramicropori sarebbe associato ai canali dritti e obliqui ($0.40 \times 0.55\text{ nm}$) e ai canali sinusoidali ($0.40 \times 0.50\text{ nm}$). Questa ipotesi sembra essere supportata da simulazioni di adsorbimento di azoto un cristallo ideale di MCM-22 [Meloni, 2000], dalle quali si è concluso che il 70% delle molecole di azoto occupano le supercavità e il rimanente 30% i canali sinusoidali. Si può

notare il buon accordo tra le quote di volume legate ai supermicropori e agli ultramicropori stimate per la presente MCM-22 (73% e 27% rispettivamente) con i corrispondenti valori previsti dalla simulazione.

4.2.1.3 Acidità superficiale

Dato il comportamento basico del tiofene, le caratteristiche acide degli adsorbenti giocano prevedibilmente un ruolo chiave nel processo di adsorbimento. La determinazione della acidità superficiale degli adsorbenti è stata condotta per via microcalorimetrica, utilizzando ammoniacca come molecole sonda. Essa, per la sua elevata forza basica, dovrebbe essere capace di rivelare siti acidi su un ampio range di forza: da molto forti a molto deboli. I risultati per la MCM-22 sono riportati in Figura 4.7, in cui il calore differenziale di adsorbimento, Q_{diff} , è rappresentato in funzione della quantità di ammoniacca adsorbita, n_A .

Il valore di Q_{diff} decresce da circa 250 a circa 25 kJ/mol all'aumentare del grado di ricoprimento, fino ad un valore di n_A di circa 1325 $\mu\text{mol/g}$. La quantità di ammoniacca irreversibilmente adsorbita (calcolata come indicato nel paragrafo 3.1.4.3) è di 520 $\mu\text{mol/g}$. In questa isoterma possono essere schematicamente individuate tre regioni: (1), un drastico decremento di Q_{diff} da 250 a circa 70 kJ/mol all'approssimarsi di n_A al valore di 520 $\mu\text{mol/g}$, cioè al completamento dell'adsorbimento irreversibile; (2), un'ulteriore diminuzione (anche se meno ripida) di Q_{diff} fino a circa 50 kJ/mol, valore raggiunto per n_A pari a circa 930 $\mu\text{mol/g}$; (3), una brusca diminuzione a gradino, che porta Q_{diff} al valore di circa 25 kJ/mol, valore che si mantiene costante fino al completamento del processo.

I valori bassi di Q_{diff} che caratterizzano questa terza regione sono molto vicini al valore del calore di liquefazione dell'ammoniacca (20.2 kJ/mol a 80 °C calcolati mediante la relazione di Watson [Reid et al., 1987]) e quindi non possono essere ascritti alla interazione con siti acidi, ma piuttosto a fenomeni di condensazione che avvengono sulla superficie del solido.

Nella seconda regione i valori di Q_{diff} sono in un range abbastanza stretto (70-50 kJ/mol) e sono abbastanza simili ai calori differenziali di adsorbimento osservati quando l'ammoniacca viene adsorbita su campioni di silice pura [Cardona-Martinez and Dumesic, 1990; Colòn et al., 1998].

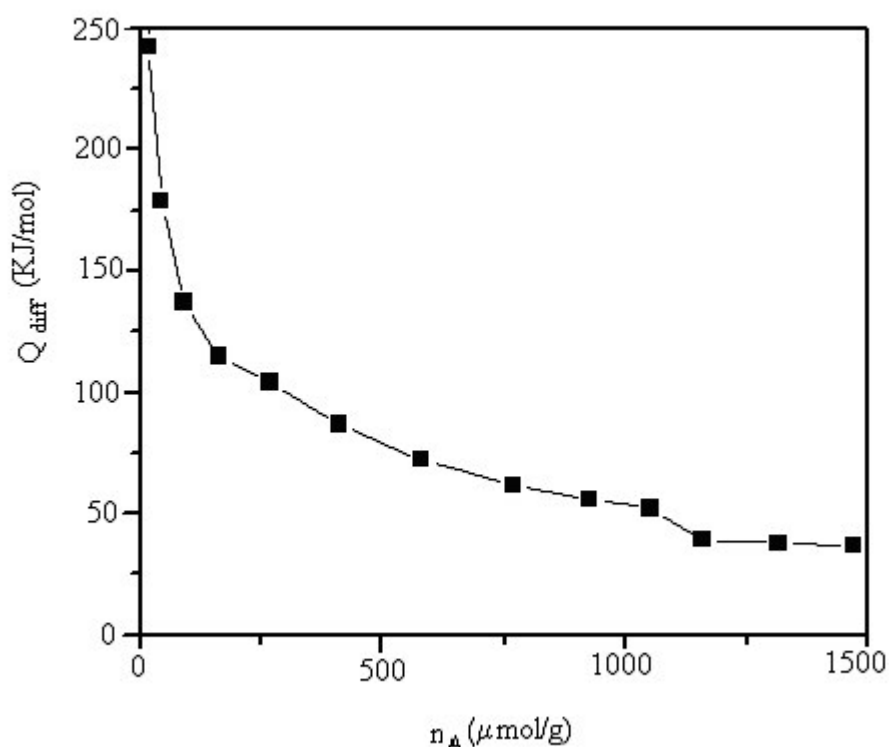


Figura 4.7 Calore differenziale di adsorbimento, Q_{diff} , in funzione della quantità di ammoniaca adsorbita, n_A , per la zeolite MCM-22.

Pertanto questa seconda regione potrebbe essere originata da interazioni aspecifiche (attraverso legami a idrogeno) con la parte silicea della MCM-22; i siti adsorbitori della NH_3 sarebbero i silanoli di superficie, la cui presenza è stata effettivamente rivelata su campioni di MCM-22 attraverso studi IR [Corma et al., 1995; Onida et al., 1999; Meloni et al., 2001]. Il marcato andamento decrescente nella regione dell'adsorbimento irreversibile è indicativo di una grande eterogeneità nella forza dei siti, che rispecchia la differente natura e posizione dei siti acidi nella zeolite MCM-22 come è stato evidenziato nei già citati studi IR [Corma et al., 1995; Onida et al., 1999; Meloni et al., 2001]. In questi studi si riporta che la acidità della MCM-22 è originata da gruppi idrossilici $\text{Al}(\text{OH})$ legati a specie Al extrastrutturali e da gruppi idrossilici $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ legati a ponte, localizzati in tre posizioni diverse non equivalenti: le supercavità, i canali sinusoidali, legati ai prismi esagonali tra due supercavità.

4.2.2 Carbone attivo

4.2.2.1 Composizione elementale e morfologia

Data l'estrema eterogeneità della composizione dei carboni attivi si è ritenuto opportuno caratterizzare tale materiale anche dal punto di vista chimico. La Tabella 4.2 evidenzia la presenza di una varietà di elementi, ovviamente legata all'origine del materiale.

Tabella 4. 2 *Composizione del carbone attivo.*

Elemento	Contenuto^a (%wt)	Elemento	Contenuto^a (%wt)
Al	1.60	C	76.46
Si	5.03	H	0
K	0.23	N	0.36
Ca	0.20	S	0.84
Ti	0.22	Na	0.22
Fe	0.29	Mg	0.12
Ceneri	16.4		

^a Il contenuto di carbonio, idrogeno, azoto e zolfo è stato determinato con la strumentazione CHNS-O (CE Instruments, E1110). Gli altri elementi sono stati determinati per fluorescenza a raggi X (spettrometro ARL Advant'X). Il dato relativo alle ceneri è stato determinato mediante calcinazione del prodotto in muffola a 650°C (ASTMD2866-04).

Un'immagine SEM del carbone attivo è mostrata nella Figura 4.8.

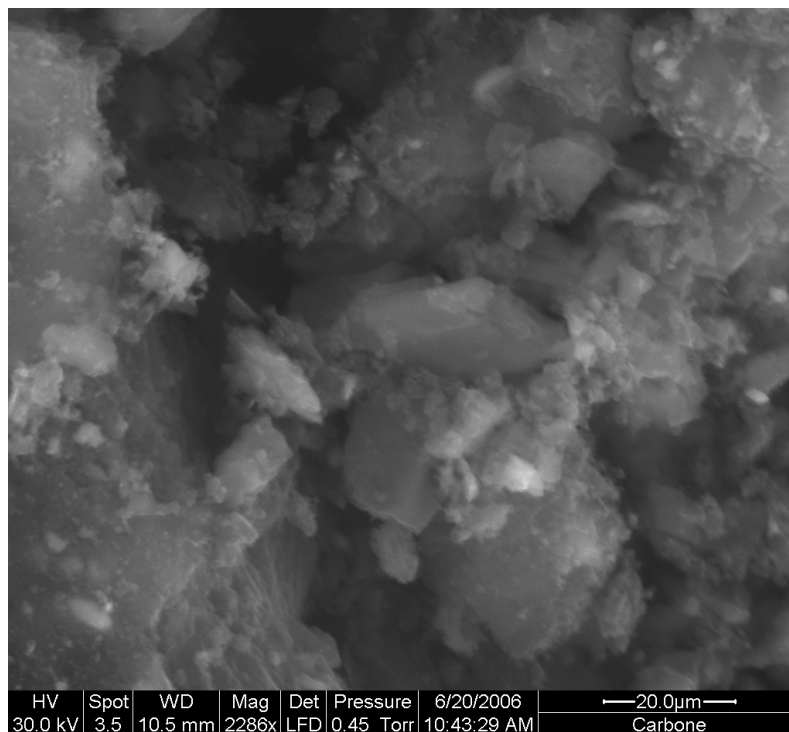


Figura 4.8 *Micrografia SEM del carbone attivo.*

4.2.2.2 Tessitura

L'isoterma di adsorbimento di azoto per il carbone attivo è mostrata nella Figura 4.9. Anche in questo caso, come per la MCM-22, a bassi valori di p/p_0 è osservabile un drastico aumento della quantità di azoto adsorbita.. A differenza della seconda, tuttavia, l'isoterma del carbone attivo presenta un plateau con un carattere meno orizzontale e, inoltre, un ampio ciclo di isteresi del tipo H4, secondo la classificazione IUPAC [Rouquerol et al., 1999]. Si tratta di un andamento, comune a molti carboni attivi, che risulta da un notevole carattere mesoporoso del solido, associato a microporosità. A causa di queste pronunciate caratteristiche mesoporose, la determinazione dell'area superficiale e della distribuzione della dimensione dei mesopori sono state effettuate con i metodi BET e BJH rispettivamente. Il campione ha mostrato un'area superficiale (S_{BET}) di $612 \text{ m}^2/\text{g}$ ed una distribuzione monomodale della dimensione dei mesopori molto stretta, centrata a 3.8 nm

(non mostrata per brevità). La microporosità è stata determinata sulla base dell' α_s -plot, mostrato in Figura 4.10.

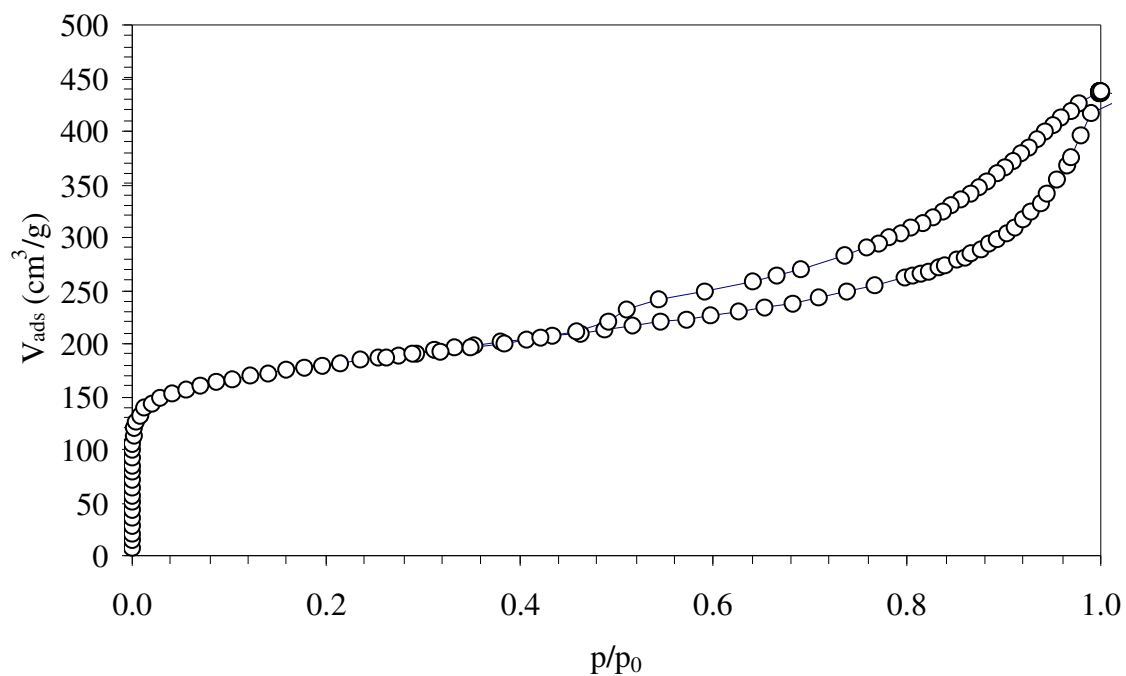


Figura 4.9 *Isoterma di adsorbimento-desorbimento di azoto per il carbone attivo.*

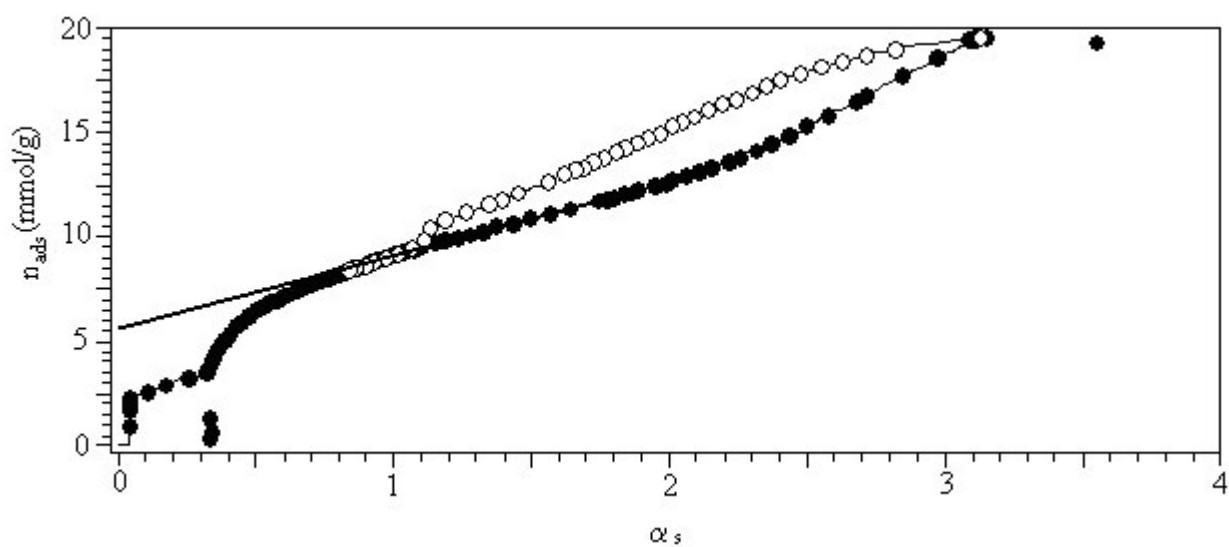


Figura 4.10 *α_s -Plot per il carbone attivo.*

L'estrapolazione della ben definita sezione lineare che si estende sul range 0.9-2 α_s dell' α_s -plot fornisce un volume microporoso totale, v_t , pari a 0.1957 cm³/g. A causa della mancanza di linearità nel α_s -plot, per bassi valori di α_s , non è stato possibile valutare il volume degli ultramicropori.

4.2.2.3 Acidità superficiale

E' noto che i carboni attivi hanno proprietà acide, che sono attribuite alla presenza di gruppi fenolici e carbossilici (ed eventualmente lattoni) [Roquerol et al. 1999]. Tuttavia, a causa del carattere mal definito di questi materiali, un'accurata descrizione della natura dei loro siti acidi non è ancora apparsa in letteratura. Ciò che può essere osservato per il campione presente (Figura 4.11) è la grande eterogeneità dei siti capaci di adsorbire ammoniaca, rivelata dalla drastica diminuzione di Q_{diff} da 275 a circa 25 kJ/mol all'aumentare del grado di ricoprimento, e il valore totale di n_A molto basso (circa 375 μ mol/g) se paragonato a quello della MCM-22.

L'adsorbimento irreversibile di ammoniaca avviene fino al valore di 65 μ mol/g e ad un valore di Q_{diff} di circa 100 kJ/mol. La maggior parte dei siti che adsorbono ammoniaca reversibilmente hanno valori di calore differenziale al di sotto dei 50 kJ/mol; una frazione significativa di questi è molto vicina a 25 kJ/mol.

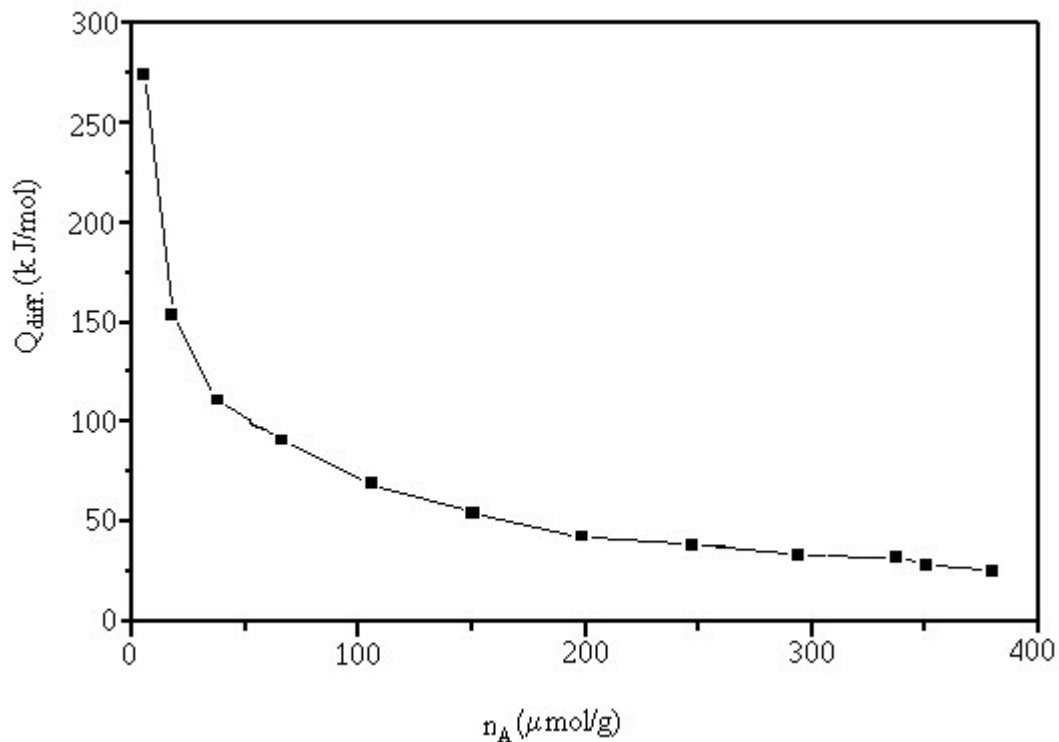


Figura 4.11 Calore differenziale di adsorbimento, Q_{diff} , in funzione della quantità di ammoniaca adsorbita, n_A , per il carbone attivo.

4.2.3 Gel di silice

4.2.3.1 Tessitura

L'isoterma di adsorbimento di azoto del gel di silice è riportata nella Figura 4.12. Essa mostra l'assenza di loop di isteresi caratteristica dei solidi privi di mesoporosità. Il carattere microporoso è invece evidente dal brusco aumento del volume adsorbito a valori di p/p_0 molto bassi. L'area superficiale e il volume microporoso, determinati col metodo DR (non mostrato per brevità), sono risultati pari a $781 \text{ m}^2/\text{g}$ e $277 \text{ cm}^3/\text{g}$, rispettivamente.

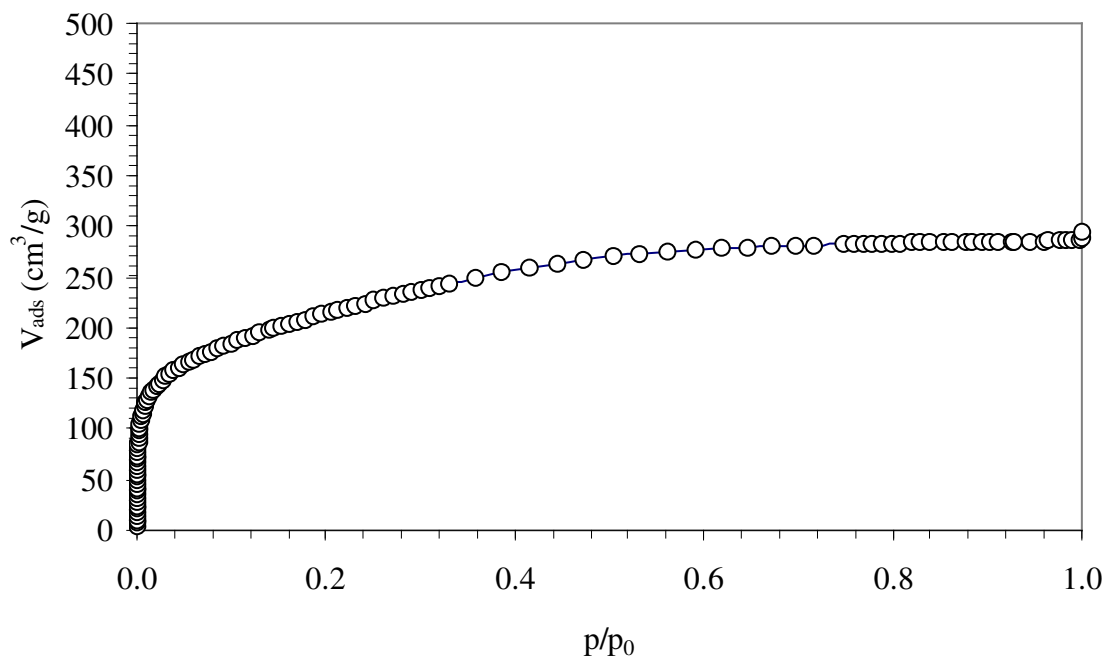


Figura 4.12 *Isoterma di adsorbimento-desorbimento di azoto per il gel di silice.*

4.2.3.2 Acidità superficiale

I risultati delle misure microcalorimetriche (Figura 4.13) mostrano che la quantità di siti in grado di adsorbire ammoniaca è piuttosto bassa e che siti acidi forti sono del tutto assenti. I valori di Q_{diff} sono quelli caratteristici per le silici, in accordo con i dati riportati in letteratura [Cardona-Martinez and Dumesic, 1990; Colòn et al., 1998] e sono attribuibili all'adsorbimento dell'ammoniaca sui silanoli superficiali.

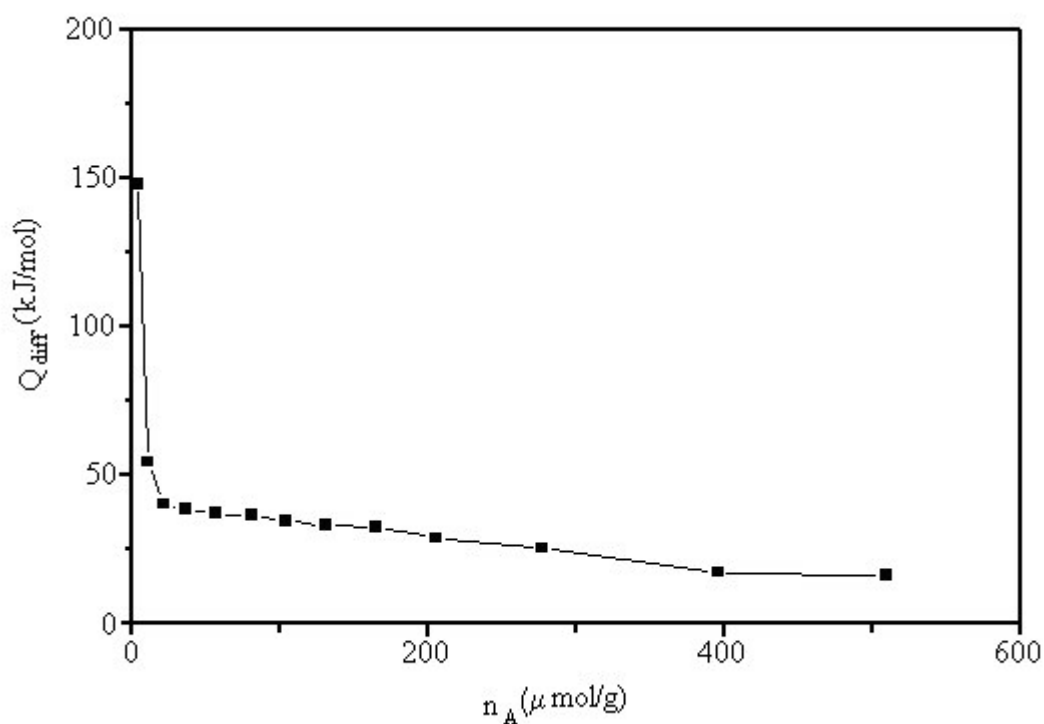


Figura 4.13 Calore differenziale di adsorbimento, Q_{diff} in funzione della quantità di ammoniaca adsorbita, n_A , per il gel di silice.

4.3 Misure di adsorbimento

I risultati relativi agli equilibri di adsorbimento di tiofene da soluzioni tiofene/isottano (contenenti concentrazioni dell'eterociclico tipiche di una benzina da cracking) sono mostrati per i diversi adsorbenti in Figura 4.14, dove la quantità di tiofene adsorbita, n_{TH} , è riportata in funzione della concentrazione di tiofene in equilibrio nella fase liquida, c_{TH} .

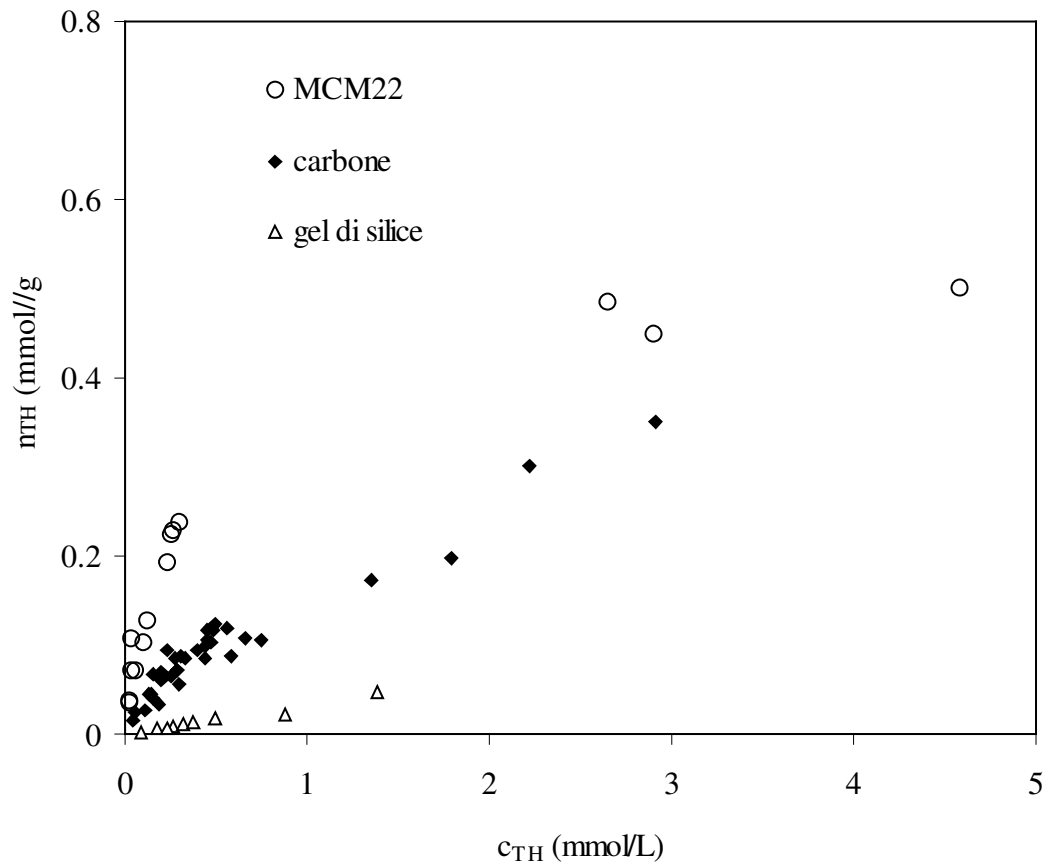


Figura 4.14. *Isoterma di adsorbimento di tiofene da soluzione di tiofene/isottano per carbone attivo, MCM-22, e gel di silice.*

Per la MCM-22 la quantità di tiofene adsorbita, n_{TH} aumenta all'aumentare del valore della concentrazione di equilibrio del tiofene in fase liquida, c_{TH} , fino al raggiungimento di un plateau; per il carbone attivo i punti relativi ai dati di adsorbimento cadono sotto quelli della MCM-22. Il gel di silice mostra dei valori di adsorbimento di tiofene estremamente bassi.

Analogamente a quanto fatto per il tiofene, sono state indagate le proprietà di adsorbimento della MCM-22, del carbone attivo e del gel di silice nei confronti del toluene da soluzioni toluene/isottano (Figura 4.15).

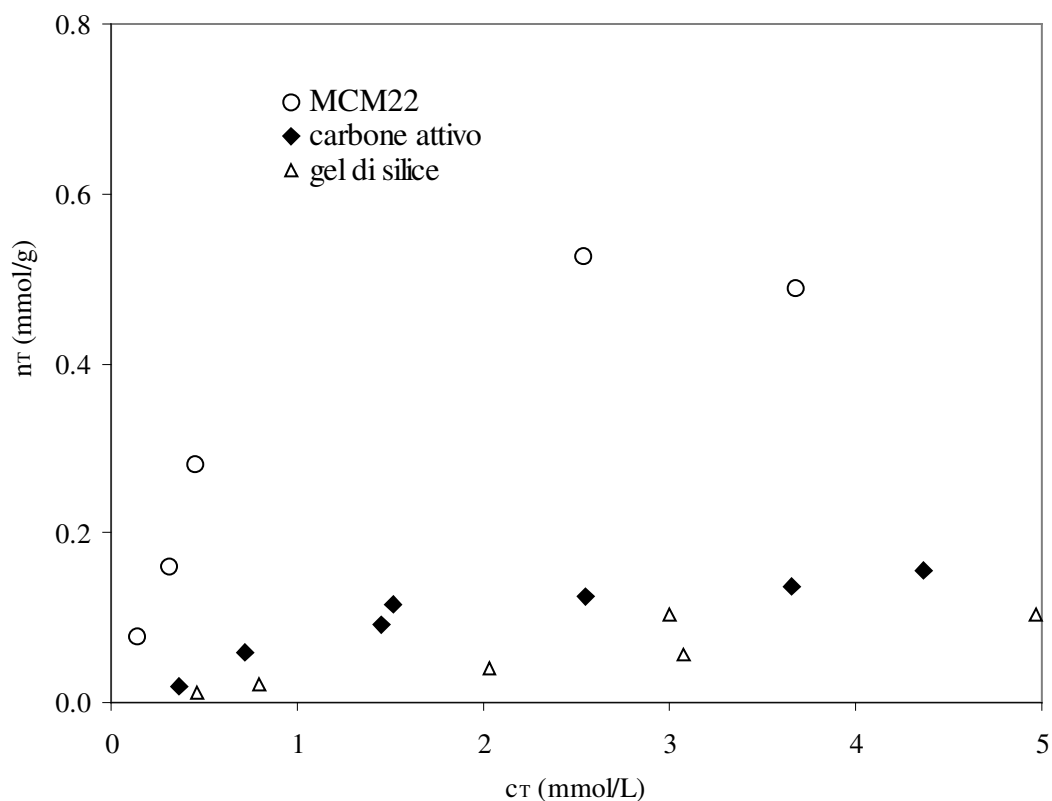


Figura 4.15. *Isoterma di adsorbimento di toluene da soluzione di toluene /isottano per carbone attivo, MCM-22, gel di silice e gel di silice.*

La Figura mostra che, per tutti e tre gli adsorbenti, la quantità di toluene adsorbita, n_T , aumenta con la concentrazione di equilibrio del toluene in fase liquida, c_T ; l'andamento per la MCM-22 è più ripido rispetto a quello del carbone attivo e del gel di silice. In tutti e tre i casi le curve tendono al raggiungimento di un plateau; quello della MCM-22 presenta dei valori più alti rispetto al carbone attivo e al gel di silice. Da questo deriva che: (a), la MCM-22 è il migliore adsorbente per il toluene da soluzioni di toluene/isotoluene; viceversa la quantità di toluene adsorbita dal gel di silice è estremamente esigua; (b), si può prevedere che si verificherà una competizione tra toluene e isotoluene nell'adsorbimento da soluzioni toluene/isotoluene; (c) si può ancora prevedere che, come conseguenza di tale competizione, l'adsorbimento del toluene sarà più sfavorito su MCM-22 che su carbone attivo, dato che la MCM-22 adsorbe toluene e isotoluene nelle stesse quantità, mentre l'adsorbimento di toluene su carbone attivo è più limitato rispetto a quello di toluene

(confronta le Figure 4.14 e 4.15). Allo scopo di verificare in quale misura la presenza del toluene come competitore riduca la capacità di questi adsorbenti di trattenere il tiofene, ulteriore lavoro sperimentale è stato condotto su MCM-22, carbone attivo e gel di silice impiegando soluzioni tiofene/toluene/isottano. Per simulare il rapporto idrocarburi aromatici/tiofene della benzina da cracking catalitico, la quantità di toluene nelle miscele tiofene/toluene/isottano è stata mantenuta in notevole eccesso rispetto a quella del tiofene. In Figura 4.16 la quantità di tiofene adsorbito sui tre adsorbenti è riportata in funzione della concentrazione di tiofene nelle soluzioni tiofene/toluene/isottano ricche in toluene.

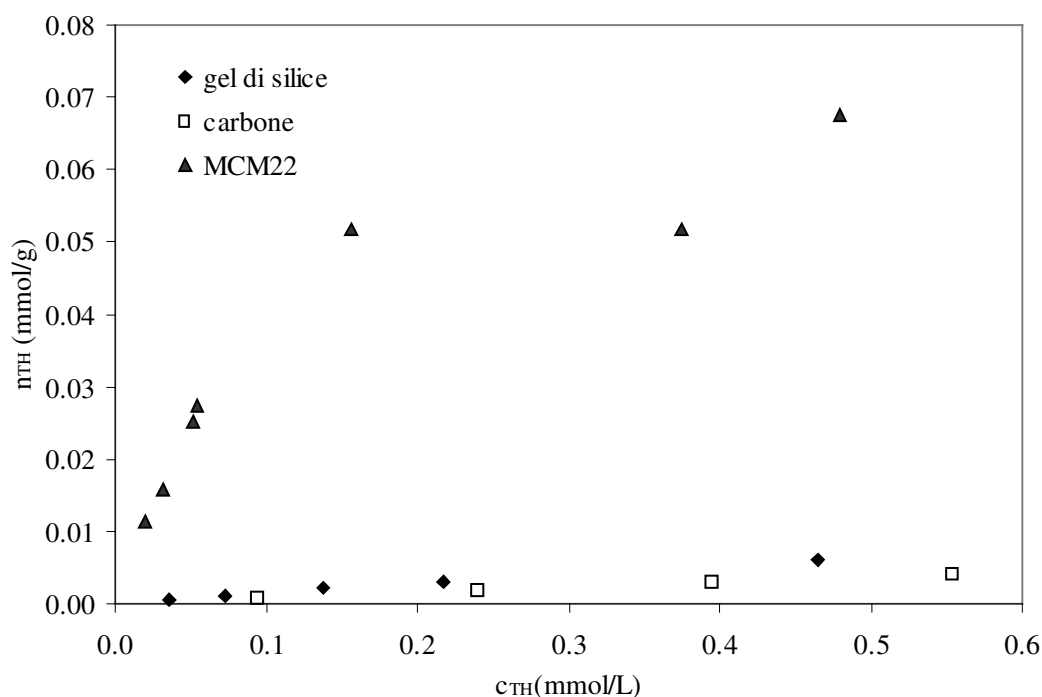


Figura 4.16 Confronto delle proprietà adsorbenti per il carbone attivo, la zeolite MCM22 $Si/Al=15$ e il gel di silice nei confronti del tiofene da soluzioni di tiofene/ toluene/ isottano (concentrazione iniziale toluene costante = 0.075mol/L)

Contrariamente a quanto previsto sopra nei punti (b) e (c), si può osservare che, nonostante la presenza del toluene, l'adsorbimento del tiofene sulla MCM-22 avviene ancora in misura marcata, sebbene più bassa rispetto a quanto osservato nelle soluzioni tiofene/isottano. Viceversa il carbone attivo non è più in grado di adsorbire quantità

significative di tiofene; l'andamento di n_{TH} in funzione di c_{TH} per questo adsorbente è quasi sovrapponibile a quello per il gel di silice.

4.4 Natura delle interazioni adsorbato-adsorbente

Le prestazioni superiori della MCM-22, evidenti dalla Figura 4.14, suggeriscono che l'adsorbimento di tiofene su questo solido coinvolga una interazione di natura particolare, capace di minimizzare l'effetto del toluene come competitore. Oltre alle prevedibili interazioni di tiofene e toluene (che sono molecole basiche) con i siti acidi, si dovrebbe considerare la possibilità che il tiofene adsorbito dia luogo a reazioni che lo trasformino in altri prodotti. E' noto che il tiofene, a differenza del toluene, può subire attacco elettrofilo in soluzione acida [Jackson, 1987] con la formazione di composti oligomerici stabili. Su solidi acidi, la formazione di oligomeri è stata osservata durante il desorbimento a temperatura programmata (TPD) di tiofene da zeoliti HZSM5 [Yu et al., 2002; Chica et al. 2004], H-Beta, e H-Y [Chica et al., 2005], oltre che nel corso di adsorbimento in fase liquida di tiofene su zeolite HY [Richardeau et al., 2004]. Misure FTIR eseguite su sistemi tiofene/zeolite HY confermano la formazione di oligomeri. Su questa base si potrebbe suggerire che anche nel caso della MCM-22 l'adsorbimento del tiofene sia di tipo reattivo e conduca alla formazione di oligomeri. Per verificare questa possibilità, sono state condotte ulteriori prove sperimentali su miscele tiofene/isottano e toluene/isottano in un range molto ampio di concentrazioni di tiofene e toluene, in modo da ottenere isoterme per questi due adsorbati piuttosto estese. Inoltre, la natura chimica dei composti organosolfurati adsorbiti sulla MCM-22 è stata investigata mediante analisi GC/MS, dopo aver dissolto la matrice zeolitica in HF e recuperato la frazione organica con diclorometano.

Le isoterme sperimentali per l'adsorbimento di tiofene e toluene sono riportate nella Figura 4.17. L'isoterma di adsorbimento del toluene mostra un ampio plateau che indica la saturazione dei siti capaci di adsorbire toluene. L'isoterma del tiofene, che praticamente coincide con quella del toluene nella regione caratterizzata da valori più bassi di c_{TH} ,

mostra un andamento a gradino: dopo un primo breve plateau, viene raggiunto un secondo, ampio plateau. Questo comportamento suggerisce che, dopo la saturazione (parziale o completa) dei siti adsorbitori di tiofene di un certo tipo, prenda piede una seconda fase in cui l'adsorbimento riprende, ma su siti di tipo diverso o su molecole di tiofene già adsorbite. E' importante osservare che la quantità di toluene corrispondente alla saturazione (n_T circa 0.625 mmol/g) e la quantità di tiofene corrispondente al primo step di saturazione (n_{TH} circa 0.500 mmol/g) sono entrambi abbastanza vicini alla concentrazione di siti acidi della MCM-22 (520 $\mu\text{mol/g}$). Tuttavia, mentre l'adsorbimento del toluene ha termine una volta che tutti i siti acidi sono stati occupati, l'adsorbimento del tiofene continua ad aver luogo anche se non ci sono più siti acidi disponibili. La quantità di tiofene adsorbita durante questo secondo step, calcolato come differenza tra i valori n_{TH} del plateau più alto e quello più basso nella Figura 4.17, è di circa 0.470 mmol/g.

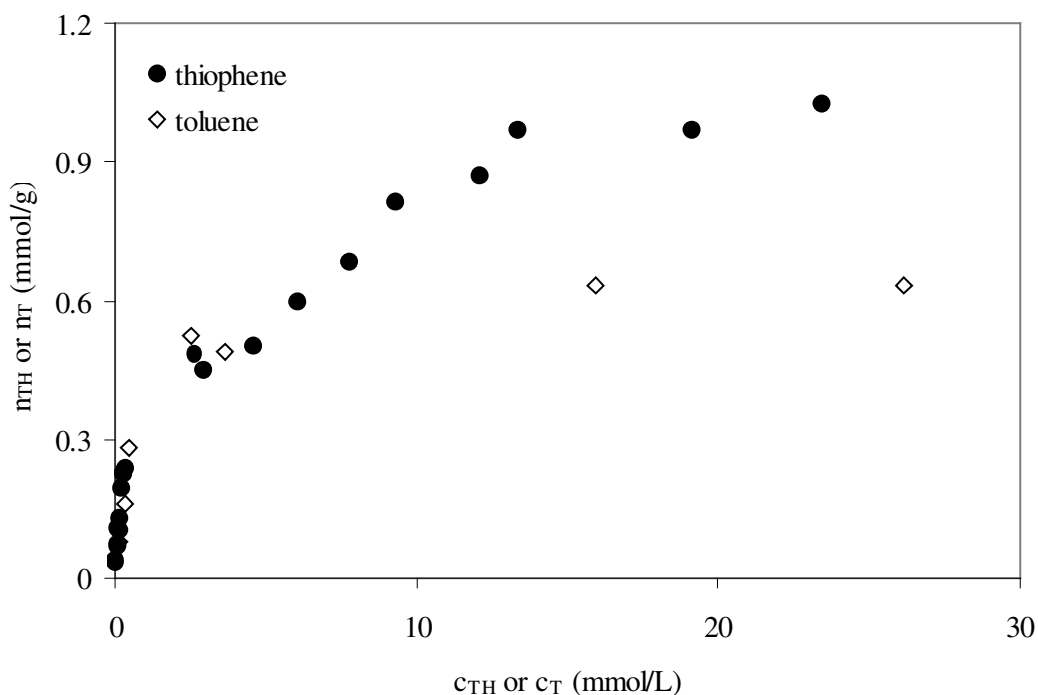


Figura 4.17 Isotherme di adsorbimento di tiofene da soluzioni tiofene/isottano e toluene da miscele toluene/isottano su MCM-22.

E' interessante notare che questo valore è abbastanza vicino alla concentrazione dei siti che adsorbono ammoniaca attraverso legami idrogeno aspecifici, cioè i gruppi silanolicici della MCM-22 ($n_A \cong 0.410$ mmol/g, regione (2) nella Figura 4.7, paragrafo 4.2.2.3).

Su questa base, la sezione dell'isoterma del tiofene che termina con il breve plateau potrebbe essere attribuita ad adsorbimento per protonazione, mentre il secondo step di adsorbimento sarebbe dovuto allo stabilirsi di interazioni tra gruppi silanolicici e molecole di tiofene. Una tale possibilità è in accordo con quanto riportato in letteratura [Geobaldo et al.,1999]: la formazione di tiofene protonato in posizione α è stata osservata per il sistema tiofene/H-Y e lo stabilirsi di interazioni tiofene-silanoli è stata rivelata per il sistema tiofene/silicalite. Si potrebbe pensare che, nell'ambiente confinato delle supercavità, le interazioni tiofene-silanoli, sebbene deboli, producano un aumento della concentrazione locale del tiofene in prossimità delle molecole protonate di tiofene già formate, favorendo così il verificarsi di reazioni bimolecolari di oligomerizzazione. E' importante notare che dopo gli esperimenti di adsorbimento il campione di MCM-22 appariva colorato dal giallo pallido e giallo intenso fino all'arancione, secondo l'entità dell'adsorbimento del tiofene. Anche questo fenomeno può essere preso come una indicazione della formazione delle specie protonate coinvolte nel processo di oligomerizzazione, come dimostrato da Geobaldo [Geobaldo et al.,1999] mediante studi IR su zeolite H-Y.

4.5. Evidenza diretta dell'adsorbimento reattivo del tiofene sulla MCM-22

Prove dirette del verificarsi dell'adsorbimento reattivo del tiofene sono state ottenute dall'analisi GC/MS sul materiale adsorbito, recuperato in diclorometano dopo l'esperimento di adsorbimento su MCM-22. Il segnale TIC è mostrato nella Figura 4.18.

I prodotti che vi appaiono, identificati dall'interpretazione degli spettri massa, sono riportati in Tabella 4.3 e sono discussi nel seguito.

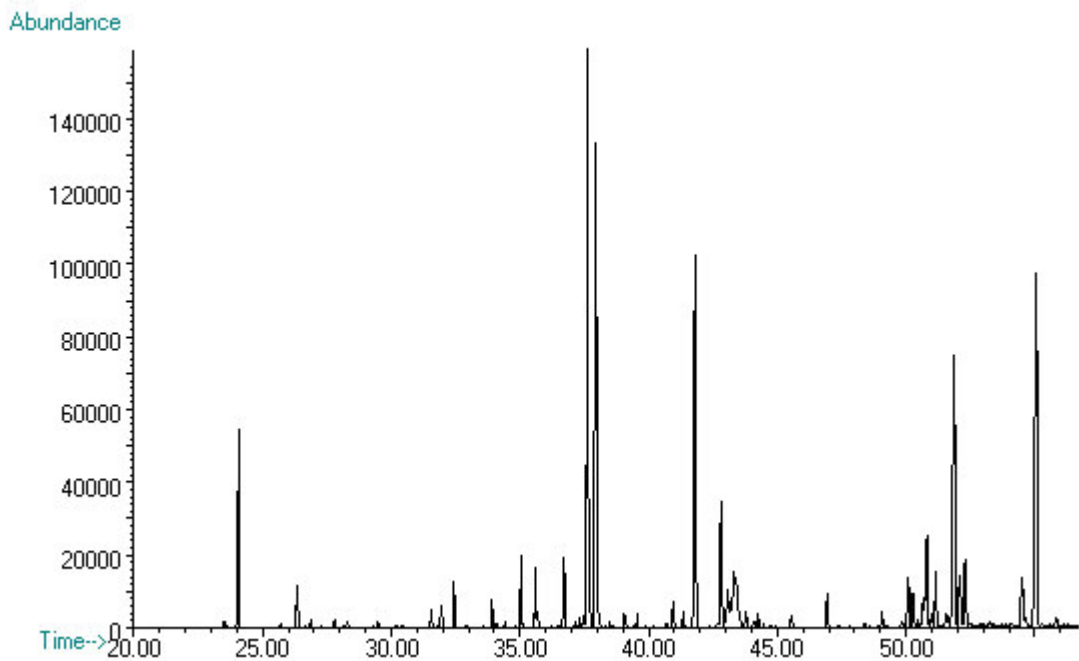
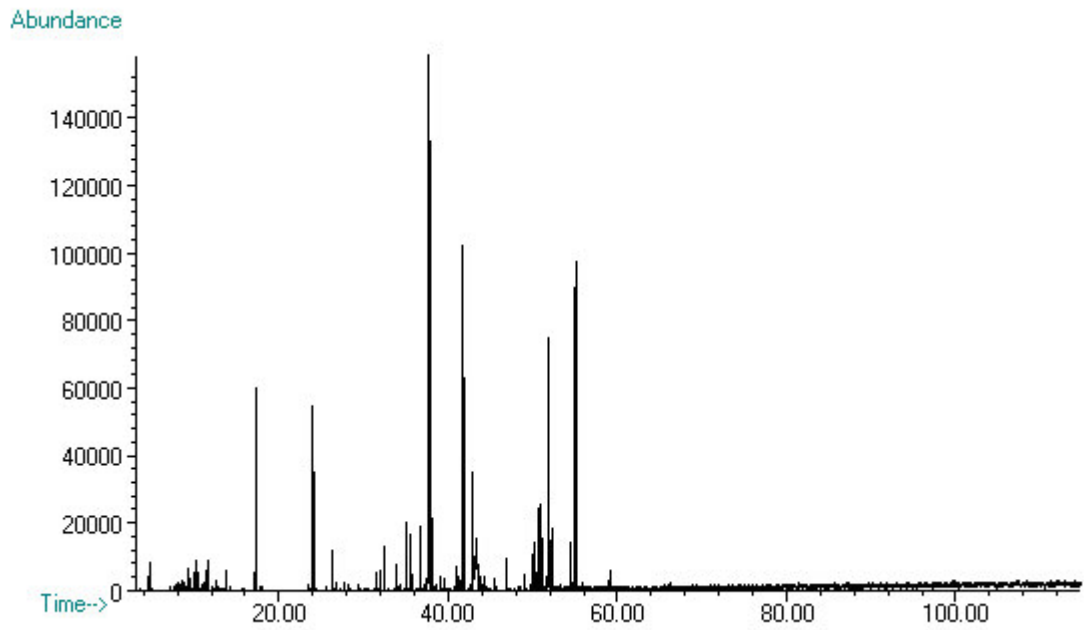
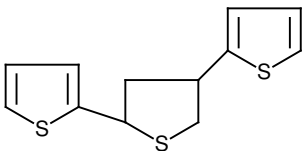
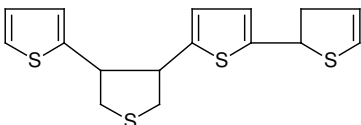
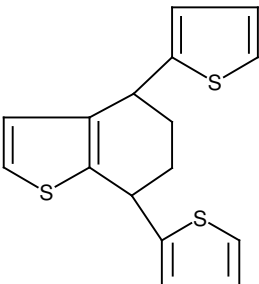
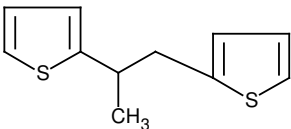
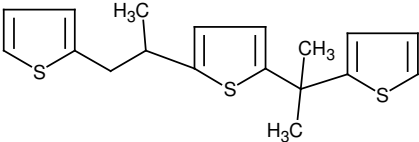
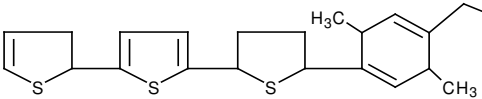


Figura 4.18 Segnale TIC dell'analisi GC/MS dei prodotti recuperati dalla MCM-22 dopo la prova di adsorbimento di tiofene da soluzione tiofene/isottano. In basso è mostrato l'ingrandimento della regione di interesse.

Tabella 4.3. Assegnazione dei picchi del segnale TIC riportato in figura 4.18.

Picco	Tempo di ritenzione	Peso Molecolare	Formula generale	Struttura
1	37.62-37.96	252	$C_{12}H_{12}S_3$	 <p>(2 diastereoisomeri)</p>
2	51.83	336	$C_{16}H_{16}S_4$	 <p>(famiglia di picchi con altri isomeri o diastereoisomeri)</p>
3	42.83	302	$C_{16}H_{14}S_3$	
4	24.06	208	$C_{11}H_{12}S_2$	
5	41.76	332	$C_{18}H_{20}S_3$	
6	55.05	456	$C_{25}H_{27}S_4$	

I composti a tempo di ritenzione, r.t., di 37.62 e 37.96 minuti con peso molecolare 252 presentano gli spettri di massa mostrati in Figura 4.19, attribuibili ai due diastereoisomeri geometrici del trimero **1**. La corrispondente frammentazione è mostrata nello schema 4.1.

Lo spettro del picco a r.t. 51.83 e m/z 336 (Figura 4.20) è consistente con la struttura del tetramero (**2**) che presenta l'anello tiofenico n. 2 completamente saturo e il n. 4 con una sola insaturazione. La frammentazione del composto **2** (Schema 4.2) decorre attraverso una serie di rotture alfa e induttive seguite da trasposizioni di H e/o strutturali, a partire dallo ione molecolare e da ioni a elettroni pari; in questo secondo caso si sono registrate esclusivamente le più probabili perdite di molecole neutre, fatta eccezione per la formazione dello ione a m/z 134 che deriva da quello a m/z 193. Tale perdita è comunque giustificata dalla formazione di uno ione aromatico (benzotiofene) [Karni and Mandelbaum, 1980]. Gli ioni a m/z 205 ed m/z 193 derivano rispettivamente dalla perdita di una molecola di tiofene dagli ioni a m/z 289 e 277. Il cromatogramma della miscela presenta altri sei picchi a m/z 336 e con spettri simili al composto **2**, da ascrivere, pertanto, ai diversi isomeri del tetramero. Nello schema di frammentazione non vengono riportati gli ioni alle basse masse che, essendo comuni a tutti i derivati tiofenici, sono poco rappresentativi di ciascuna struttura. La formazione dei composti **1**, **2** è stata precedentemente osservata anche da altri autori [Richardeau et al., 2004] per il sistema tiofene/zeolite HY. Questi composti deriverebbero dall'interazione del tiofene protonato, originato dall'adsorbimento sui siti acidi del solido, con altre molecole di tiofene, come mostrato per il composto **1** nello Schema 4.3.

Il composto a r.t. 42.83 e m/z 302 presenta uno spettro (Figura 4.21) e la corrispondente frammentazione (Schema. 4.4) consistente con la struttura **3**. Tale struttura deriva dai composti **1** e **2** per eliminazione di H₂S ed una successiva addizione di una molecola di tiofene protonato (Schema 4.5).

Il composto a r.t. 24.06 m/z 208 (spettro di massa in Figura 4.22 e frammentazione in schema 4.6) presenta un'elevata perdita di CH₃ e lo ione a m/z 109; pertanto gli è stata assegnata la struttura **4**, derivante dall'addizione di due anelli tiofenici ad una molecola di propene. Anche il composto **5** a r.t. 41.76 m/z 332 deriva dalle reazioni di addizione e sostituzione fra tre anelli tiofenici e due molecole di propene; la sua struttura sembra

l'unica che può ragionevolmente giustificare lo spettro di massa mostrato in Figura 4.23, la cui corrispondente frammentazione è riportata nello schema 4.7.

Infatti, il picco base a m/z 317, dovuto alla perdita di 15 dallo ione molecolare può essere attribuito alla presenza nella molecola di uno o più gruppi metilici legati alla posizione allilica, benzilica o in posizione β rispetto ad un eteroatomo saturo, in modo da poter dare una rottura α . Inoltre lo ione a m/z 302, in assenza di altre specie atomiche, può essere dovuto alla perdita di una molecola di etano, oppure, più probabilmente, ad una perdita consecutiva di due gruppi metilici che forniscono una struttura aromatica, o più in generale una maggiore coniugazione [Karni and Mandelbaum, 1980]. Dall'altra parte, i picchi a m/z 97, 109, 125 giustificano la presenza di un anello tiofenico legato a uno, due o tre gruppi metilenici e/o metinici.

Il coinvolgimento di molecole di propene in reazioni di trasformazione del tiofene adsorbito può risultare a prima vista sorprendente, dato che pone il problema dell'origine di questo alchene. Si potrebbe avanzare la proposta esso derivi dal cracking del solvente isottano, ciò che implica però ammettere che la MCM-22 sia in grado di catalizzare, in qualche misura, questa reazione anche alle blande condizioni di esercizio impiegate. A parziale supporto di questa ipotesi si può però citare il fatto che altri autori [Richardeau et al., 2004] osservano durante l'adsorbimento di tiofene su zeolite HY (in condizioni sperimentali del tutto identiche al quelle del presente lavoro) la trasformazione acidocatalizzata del toluene a metil difenil metano, reazione che normalmente richiede condizioni altrettanto severe del cracking dell'isottano. Anche riconoscendo che il problema dell'origine del propene rimane aperto, bisogna tuttavia ammettere che solo con la formazione del composto **5** si può giustificare lo spettro di massa osservato sperimentalmente. Quest'ultimo è totalmente incompatibile con ipotesi alternative che prescindano dal coinvolgimento del propene, come la possibilità che il composto a m/z 332 possa essere un tetramero con un solo anello tiofenico parzialmente saturato. Il composto a r.t. 55.05 m/z 456 (spettro di massa in Figura 4.24) risulta ancora più particolare. Infatti anche esso non può essere un semplice prodotto di oligomerizzazione del tiofene, anche con diverso grado di saturazione, e non può neppure derivare da prodotti di riarrangiamento di oligomeri dello stesso tiofene. Una struttura lineare, analoga al composto **5** si può ugualmente escludere in quanto comporterebbe un numero di

insaturazioni tali da non giustificare i picchi più abbondanti. Pertanto, al composto m/z 456 è stata assegnata la struttura **6**, nella quale un trimero del tiofene è legato ad un altro anello tiofenico mediante un anello cicloesadienico generato dalla trimerizzazione del propilene seguita da una deidrogenazione. Questa struttura è in accordo sia con la perdita di uno che di due metili -in questo caso si ha la formazione di sistema aromatico- che con i picchi a m/z 213 e 205 che rappresentano rispettivamente la rottura dell'anello n. 3 (saturato) seguita dalla trasposizione di un atomo di idrogeno e, con la perdita di tre anelli tiofenici. Sono inoltre presenti i picchi a m/z 97, 109, 125 tipici di un anello tiofenico legato a gruppi alchilici (schema 4.8).

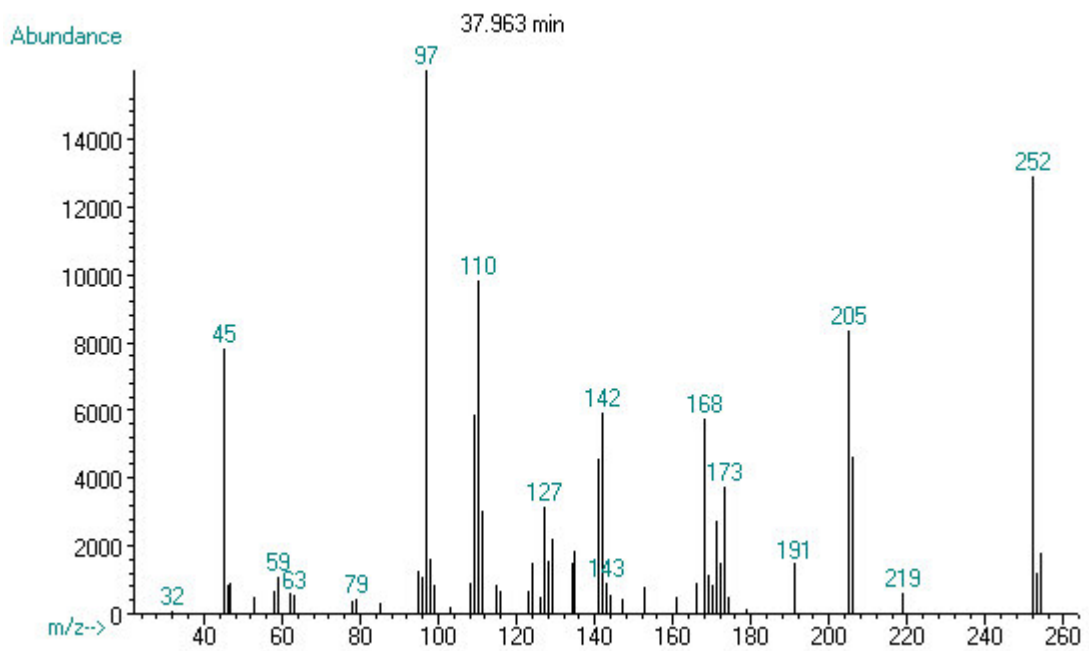
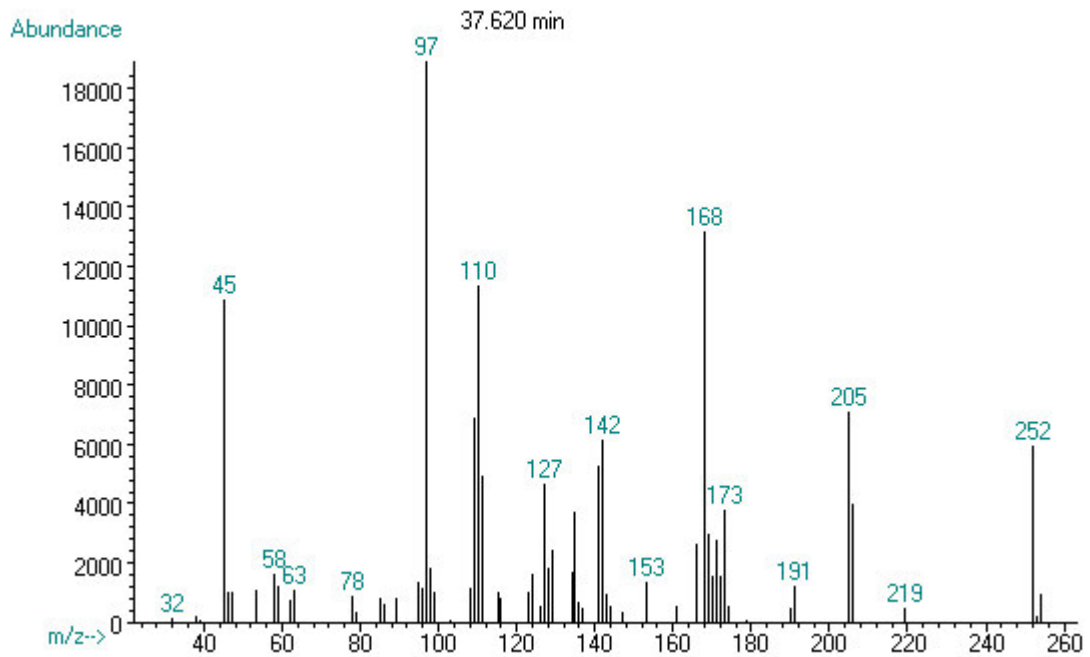
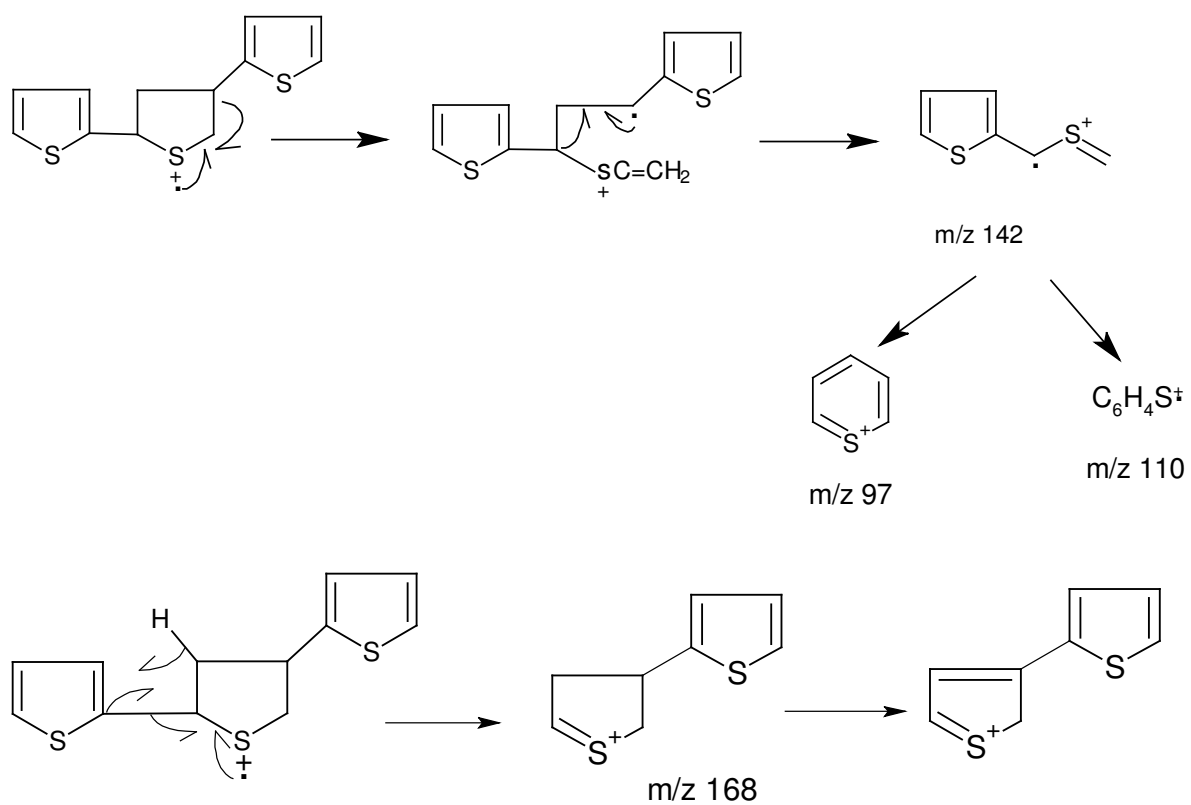


Figura 4.19 Spettri MS corrispondenti ai picchi a r.t. 37,62 e 37,96 minuti .



Schema 4.1 Frammentazione corrispondente agli spettri di massa della Figura 4.19.

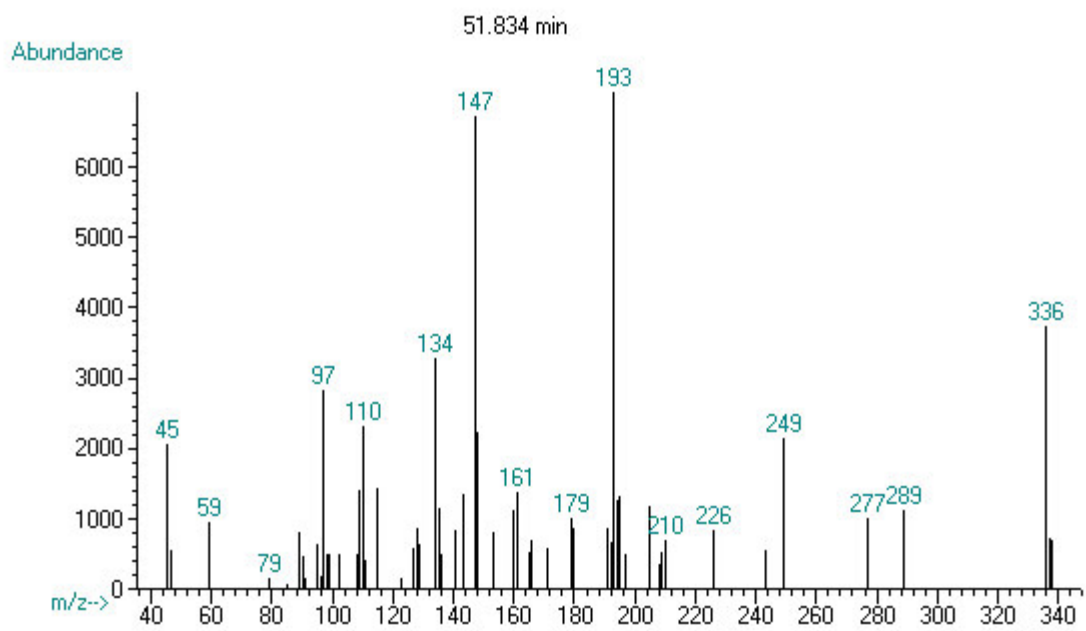
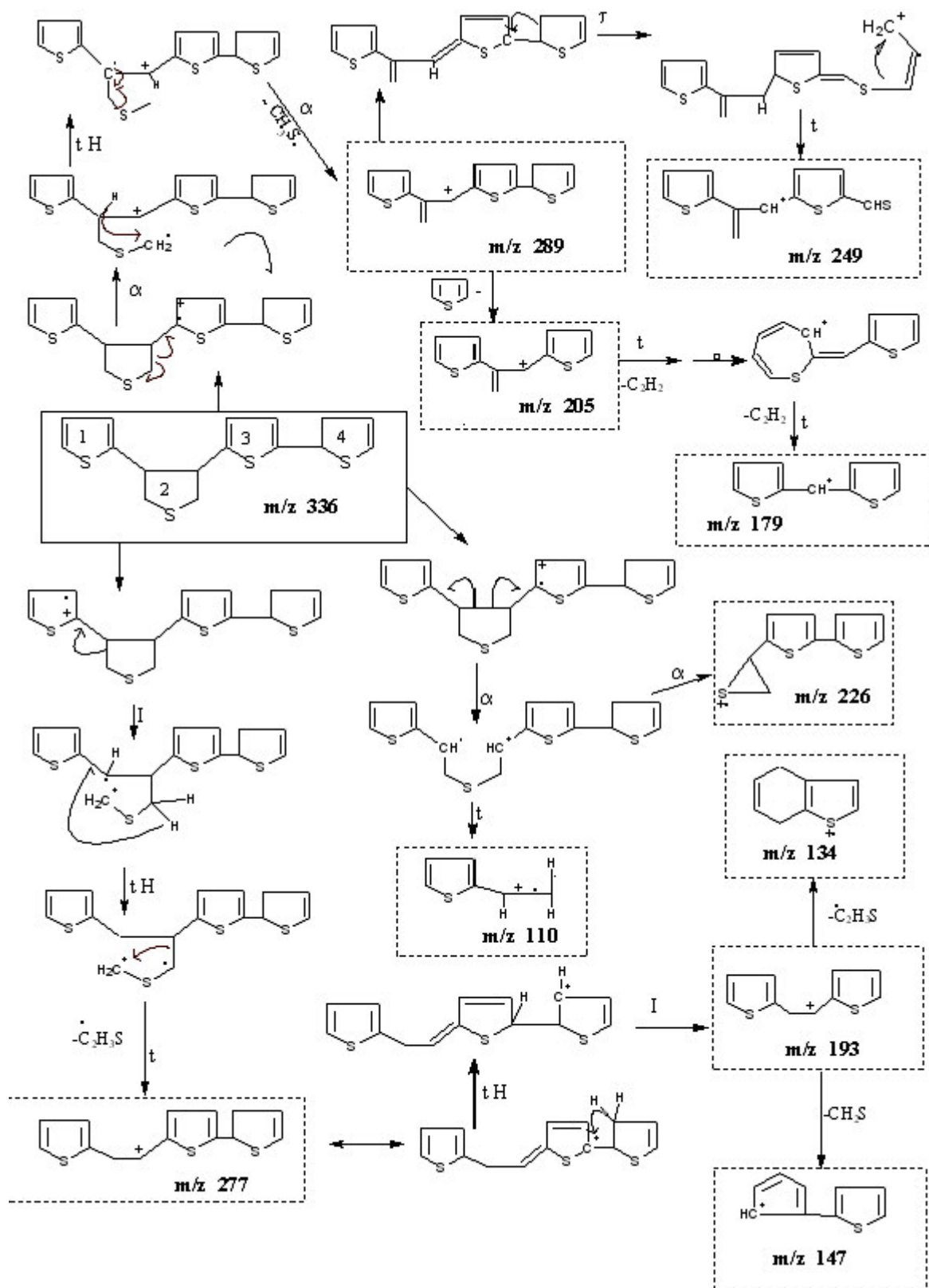
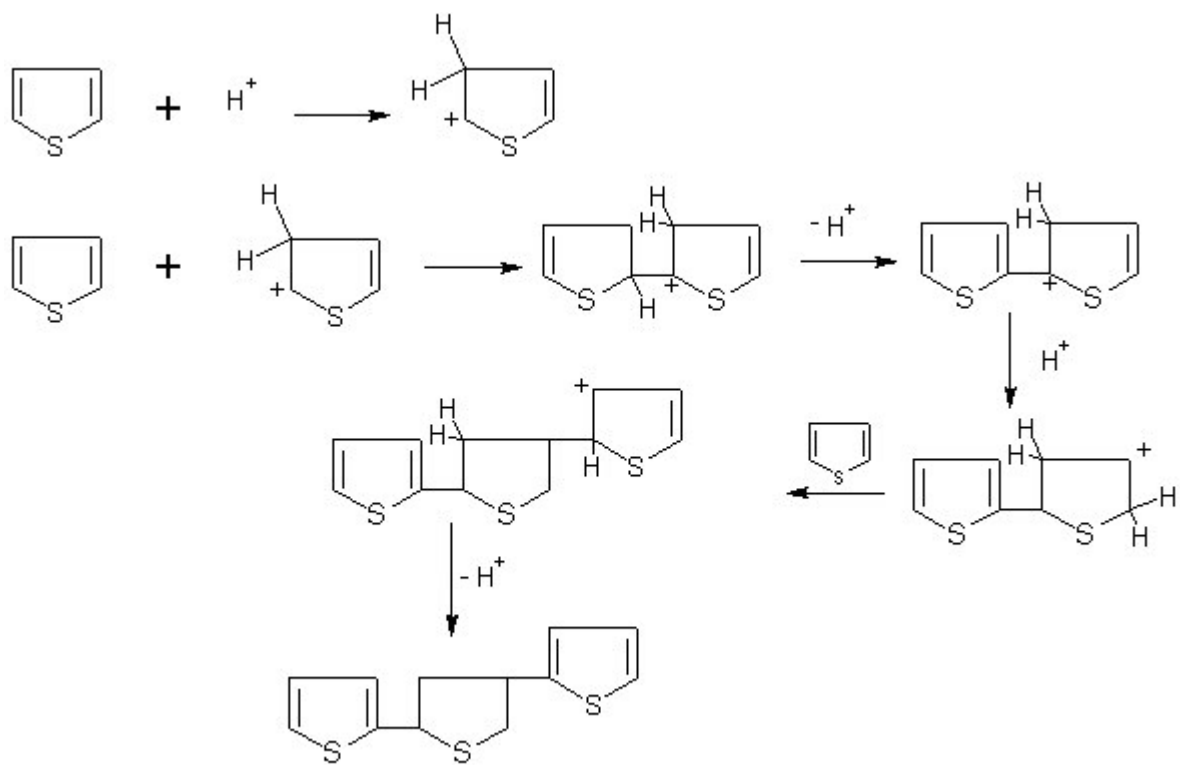


Figura 4.20 Spettro MS corrispondente al picco a r.t. 51.83



Schema 4.2 Frammentazione corrispondente allo spettro di massa della Figura 4.20.



Schema 4.3 *Meccanismo di formazione del trimero.*

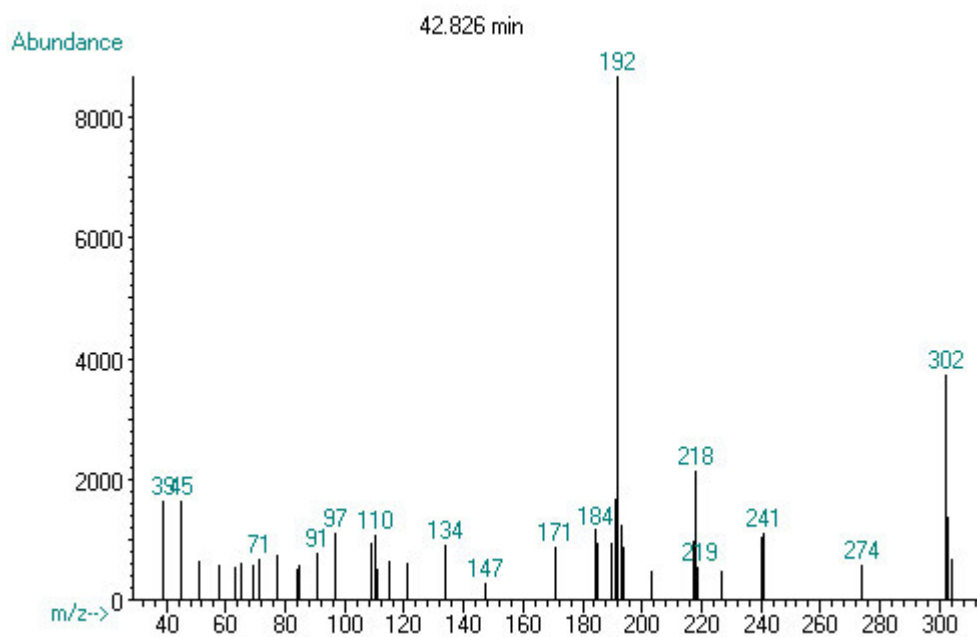
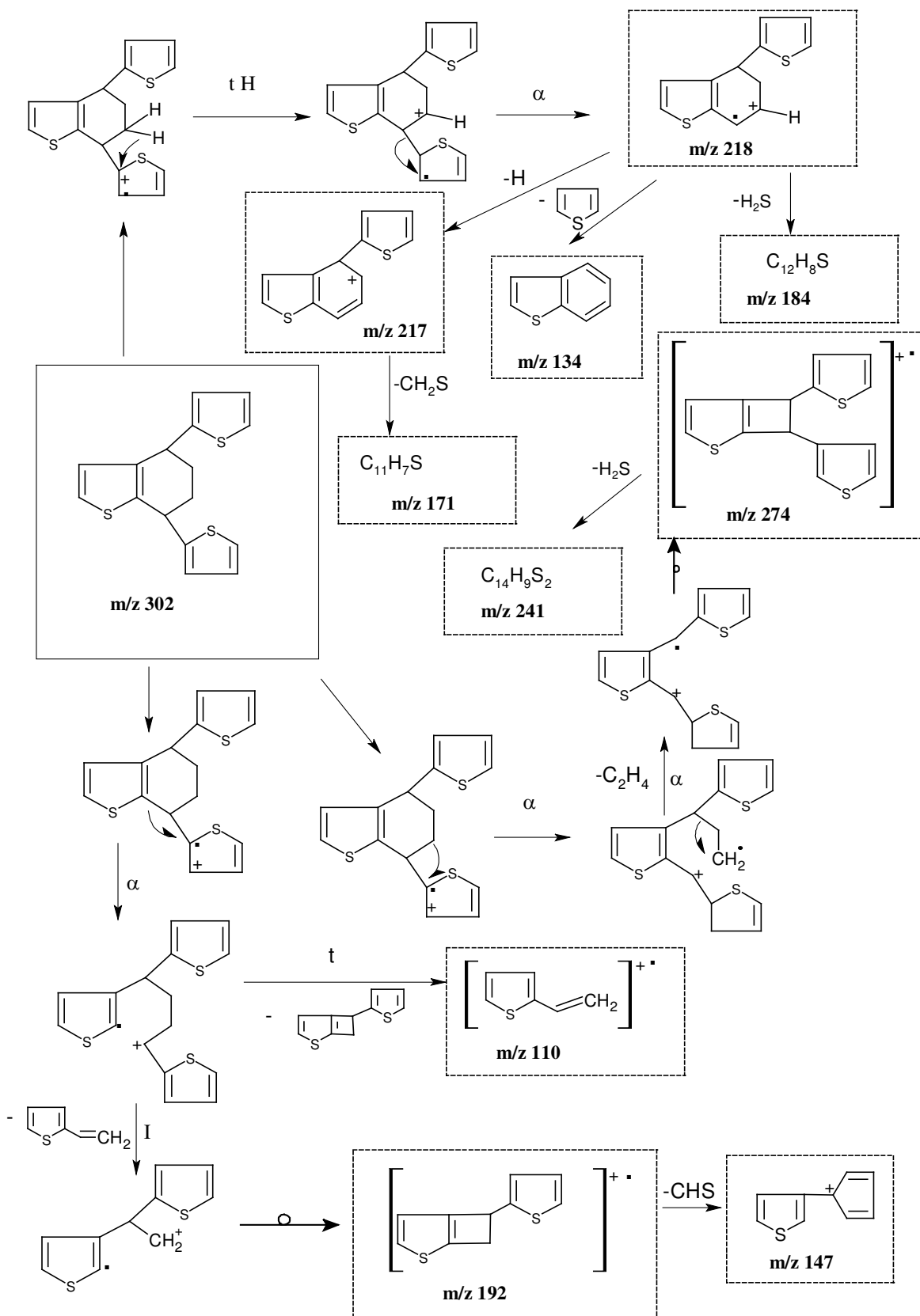
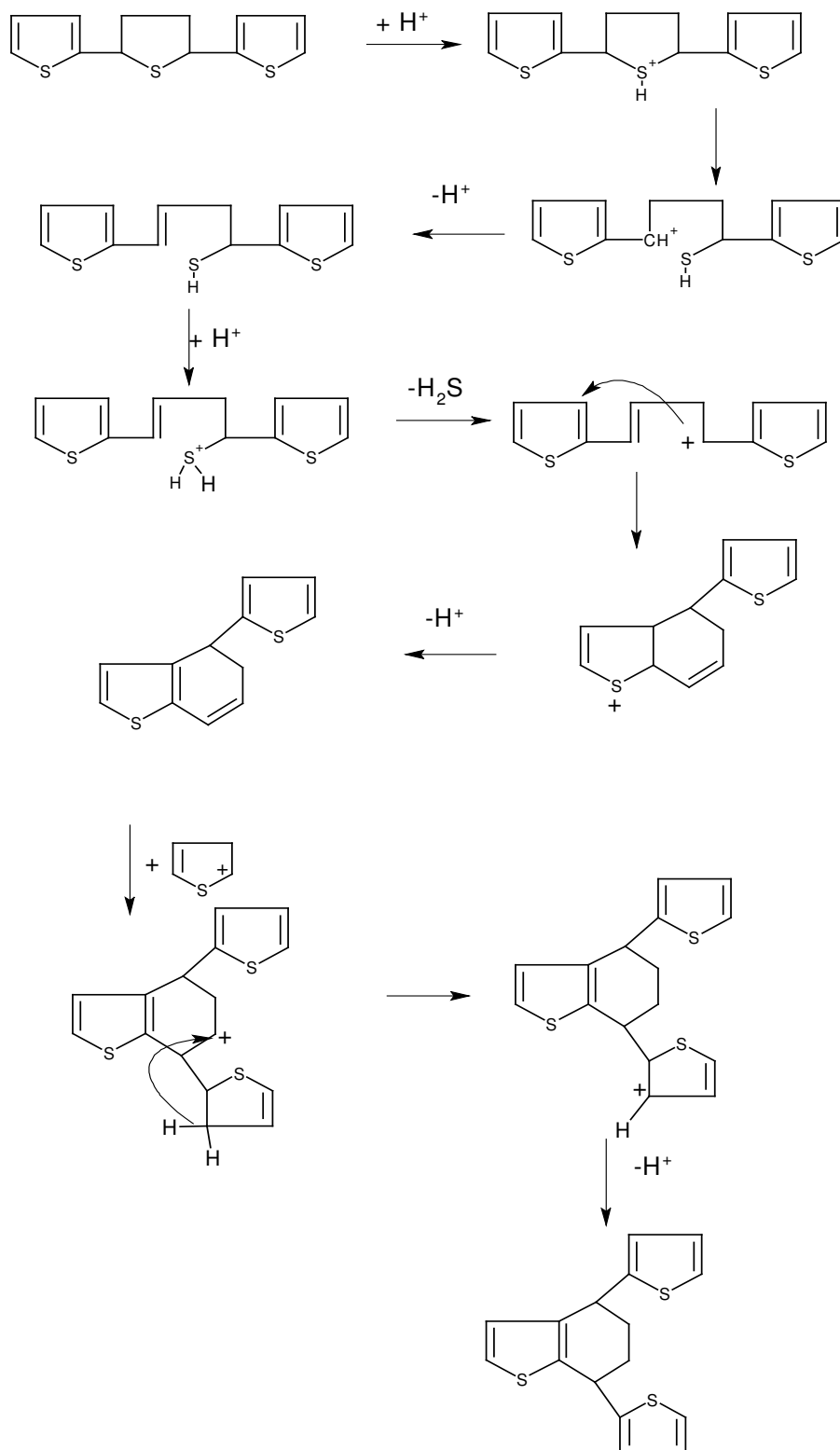


Figura 4.21 Spettro MS corrispondente al picco a r.t. 42.83.



Schema 4.4 Frammentazione corrispondente allo spettro di massa della Figura 4.21



Schema 4.5 Meccanismo di formazione del composto 3.

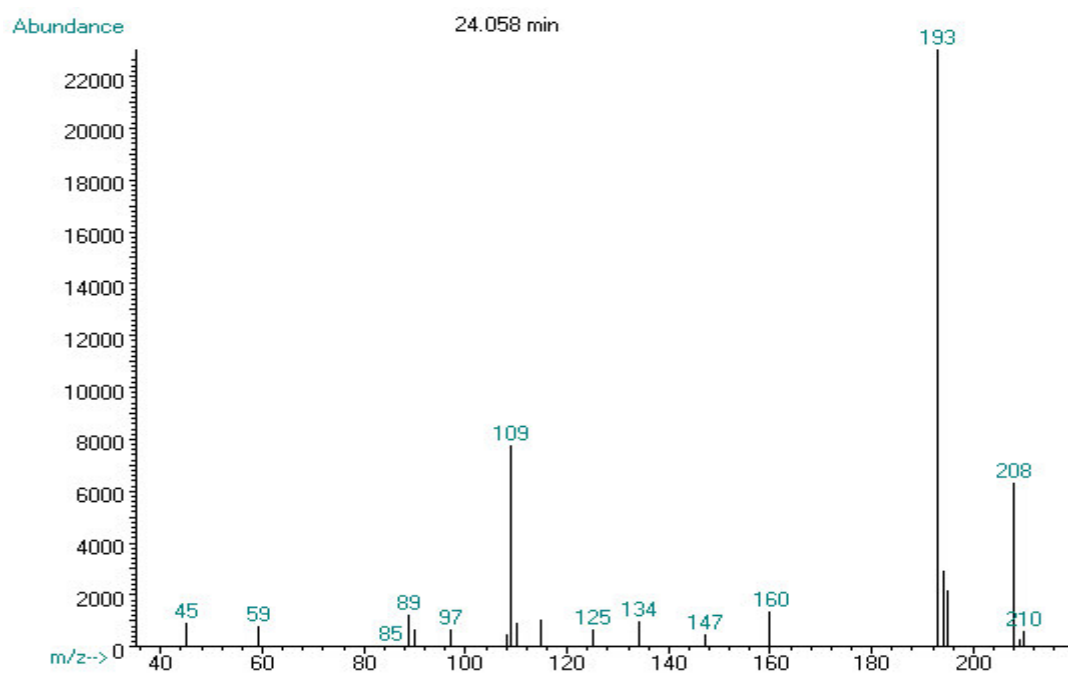
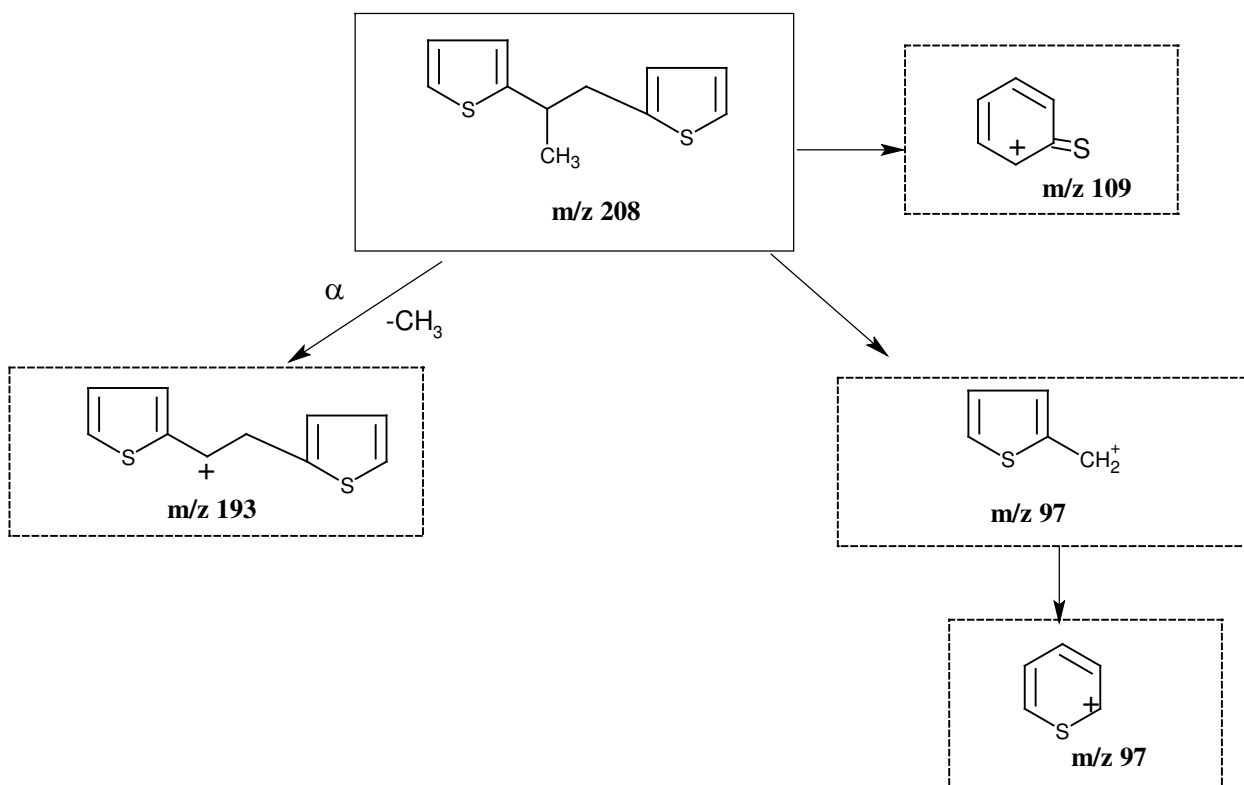


Figura 4.22 Spettro MS corrispondente al picco a r.t. 24.06.



Schema 4.6 Frammentazione corrispondente allo spettro di massa della Figura 4.22.

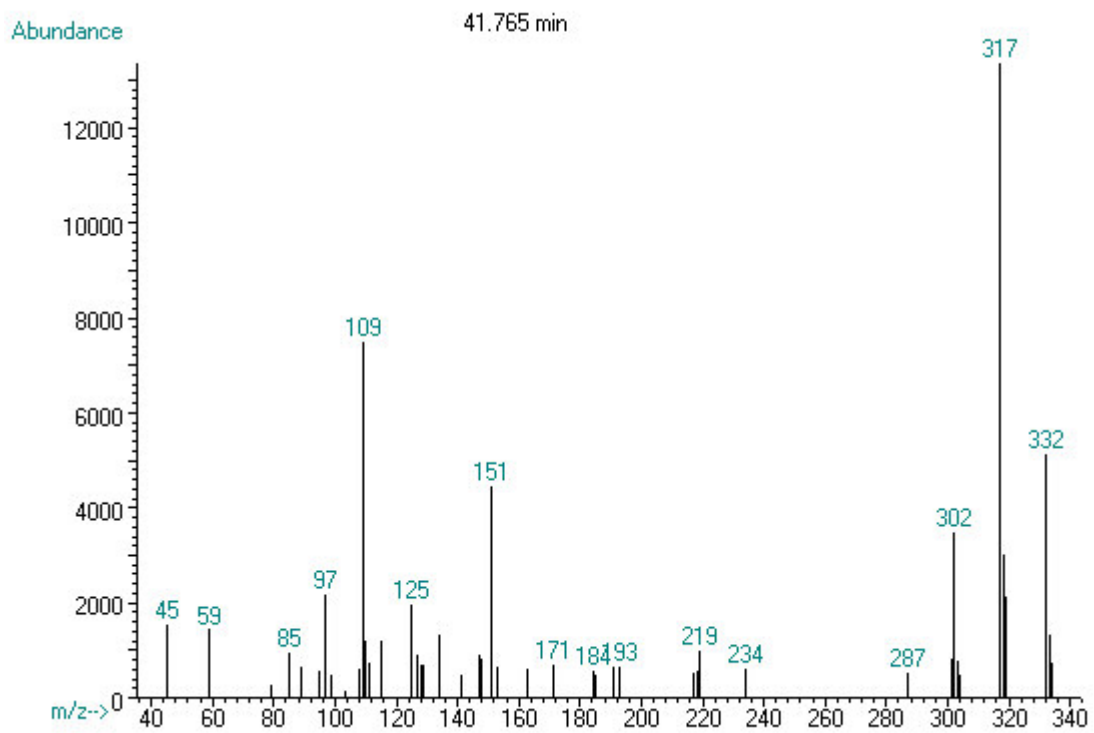
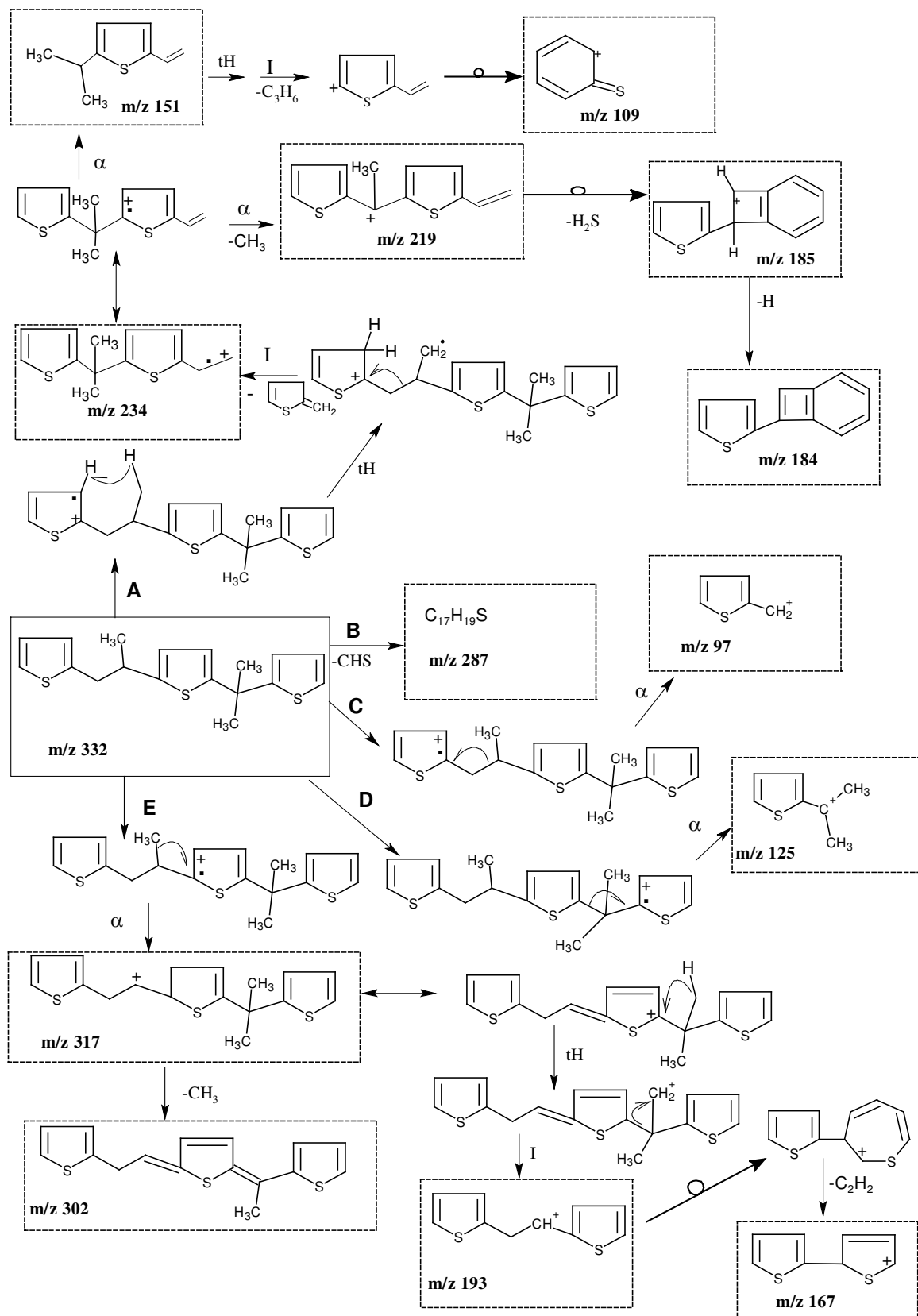


Figura 4.23 Spettro MS corrispondente al picco a r.t. 41.76



Schema 4.7 Frammentazione corrispondente allo spettro di massa della Figura 4.23.

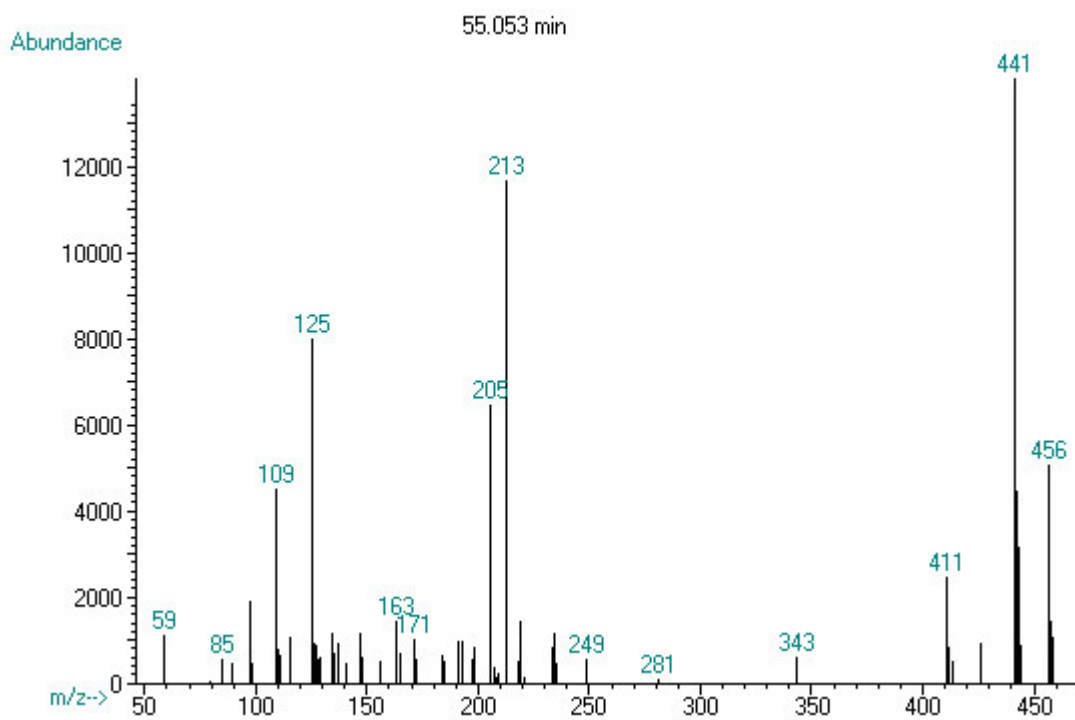
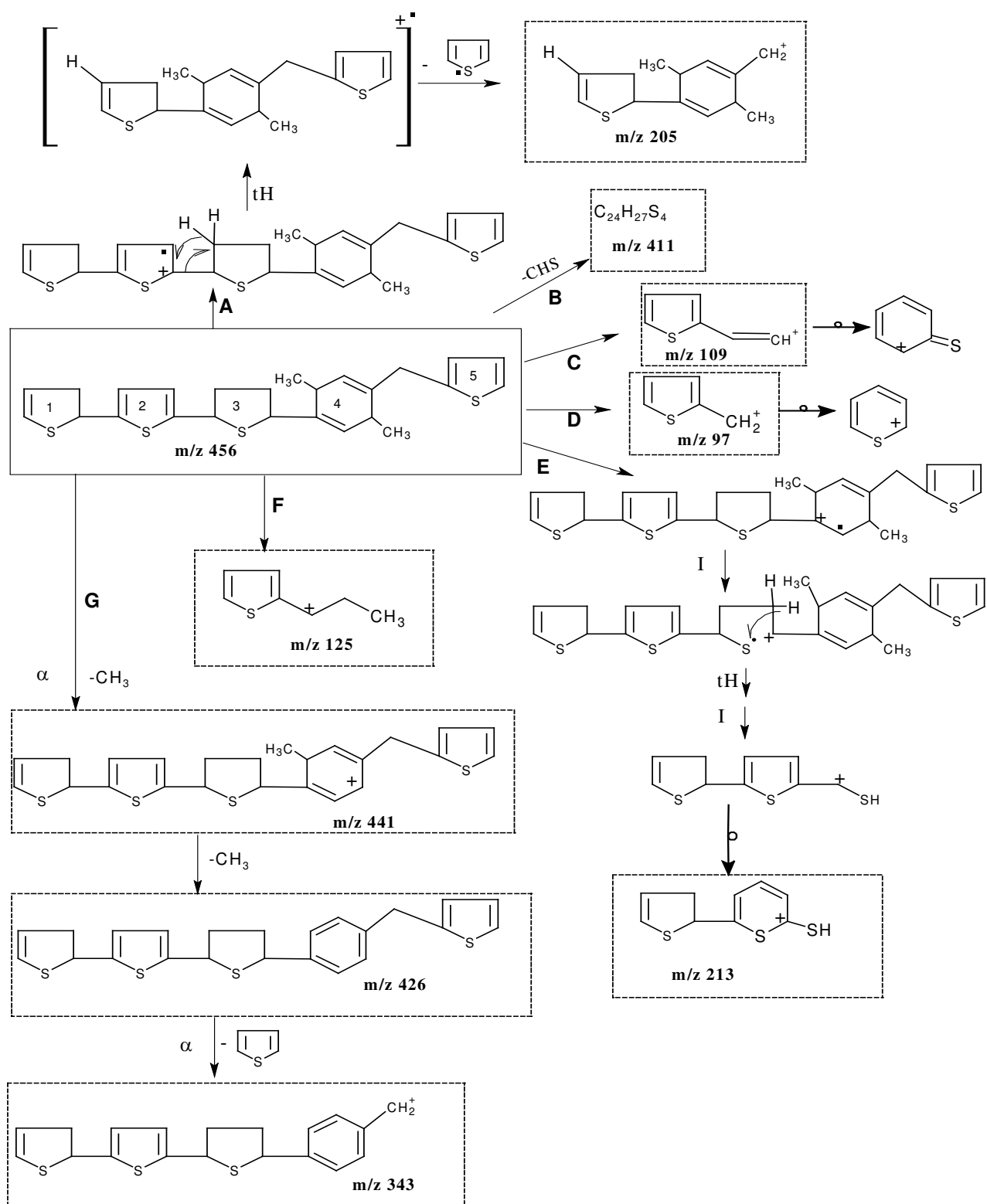


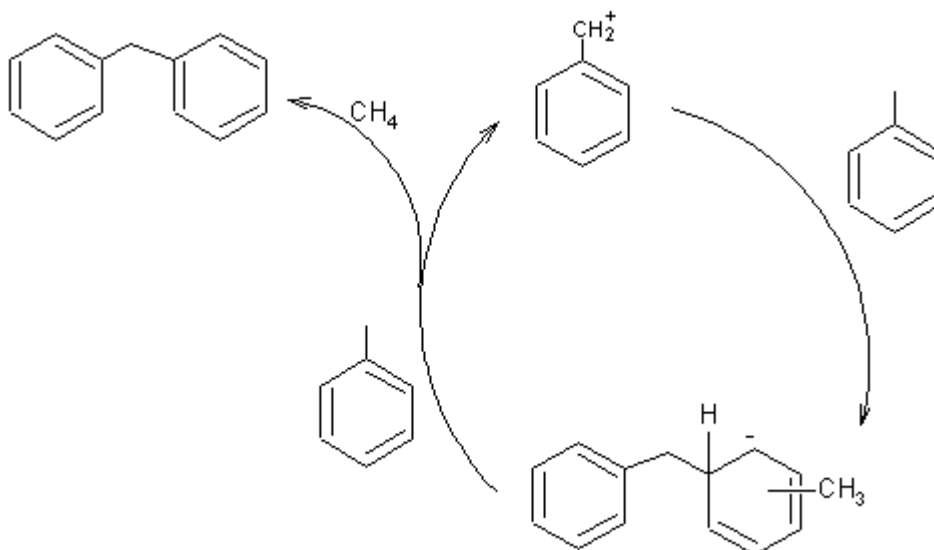
Figura 4.24 Spettro MS corrispondente al picco a r.t. 55.05.



Schema 4.8 Frammentazione corrispondente allo spettro di massa della Figura 4.24.

4.6 Different comportamento di toluene e tiofene nell'adsorbimento su MCM-22

L'adsorbimento del toluene su MCM-22 avviene anch'esso sui siti acidi del solido, come discusso precedentemente. Non è possibile però stabilire se l'interazione riguardi un completo trasferimento di carica tra l'adsorbato e l'adsorbente, con formazione di specie di toluene protonate. Questa possibilità dovrebbe essere comunque considerata poiché il toluene protonato potrebbe evolvere verso prodotti a più alto peso molecolare, per esempio metil difenil metano, come delineato nello schema 4.9.



Schema 4.9. Percorso di reazione per la formazione del metil difenilmetano.

Si può osservare tuttavia che, contrariamente a quanto si verifica per il tiofene, il toluene (che ha un carattere nucleofilo più debole) non viene trattenuto dai gruppi silanolicci della MCM-22; ciò è suggerito dal fatto (Figura 4.15) che dopo la saturazione dei siti acidi non prende piede nessun ulteriore adsorbimento. Questo implica che la concentrazione locale di molecole di toluene in prossimità delle molecole di toluene eventualmente protonate è bassa, ciò che rende improbabile lo stabilirsi della reazione bimolecolare che conduce alla formazione di metil difenilmetano. Questa affermazione è confermata dal fatto che la presenza di metil difenilmetano non è stata rivelata dall'analisi GC/MS dopo trattamento

con HF/CH₂Cl₂ di un campione di MCM-22 messo a contatto con una soluzione di toluene (7.5×10^{-2} mol/L) in isottano.

L'efficacia della MCM-22 nel separare il tiofene da soluzioni tiofene/toluene/isottano ricche in toluene (Figura 4.14) può essere quindi ricondotta alla capacità di questo solido di adsorbire tiofene in modo reattivo. Nonostante la sua alta concentrazione, il toluene non compete in modo efficace con il tiofene, a causa del fatto che quest'ultimo reagisce con le specie tiofeniche protonate già formate (accumulandosi quindi ulteriormente sul solido) mentre il toluene non è in grado di subire una simile trasformazione.

E' interessante inoltre notare che la zeolite MCM-22 può essere facilmente rigenerata dopo il processo di adsorbimento: un trattamento termico a 500 °C in aria per 20 h si è rivelato in grado di ripristinare le proprietà adsorbenti originarie del solido (i risultati non sono mostrati per brevità). L'efficacia del trattamento nel provocare la completa combustione del materiale adsorbito sul solido è stata confermata dal fatto che l'analisi GC/MS, dopo trattamento con HF/CH₂Cl₂, non ha rivelato tracce di composti organosolforati residui sul solido rigenerato. Le proprietà di tessitura e quelle acide della MCM-22 rigenerata sono risultate praticamente identiche a quelle dell'adsorbente fresco (i risultati non sono mostrati per brevità).

4.7 Il caso del carbone attivo

Le proprietà adsorbenti dei carboni attivi sono genericamente attribuite [Rouquerol, 1990] ad un comportamento tipo trappola molecolare, che sarebbe in relazione con il loro carattere microporoso. Naturalmente, la presenza di siti capaci di interagire in modo specifico con l'adsorbibile sarebbe di cruciale importanza. In effetti, il presente campione di carbone attivo ha un notevole carattere microporoso, con un volume dei micropori ($v_t = 0.1957 \text{ cm}^3/\text{g}$) del tutto simile a quello della MCM-22 ($v_t = 0.1841 \text{ cm}^3/\text{g}$). Inoltre sono presenti in esso siti acidi, potenzialmente in grado di interagire con il tiofene. Tuttavia, contrariamente al caso della MCM-22, non sono ottenibili informazioni più dettagliate né sulla sua struttura microporosa né sulla natura dei suoi siti acidi. Tutto ciò che si può dire è che: (a), l'analisi GC/MS dei composti organosolforati trattenuti sul carbone attivo dopo

L'adsorbimento del tiofene non ha rivelato la presenza di oligomeri o altri prodotti di trasformazione del tiofene; (b), non c'è una correlazione manifesta tra l'adsorbimento del tiofene e le proprietà acide del carbone attivo. Si noti infatti che la quantità di tiofene adsorbito (ca. 350 $\mu\text{mol/g}$, dalla Figura 4.12) non corrisponde alla concentrazione totale dei siti acidi (ca. 175 $\mu\text{mol/g}$, dalla Figura 4.9; la parte di curva per la quale i valori di Q_{diff} sono minori di 50 kJ/mol non è stata considerata, perché relativa a fenomeni di condensazione). Analogamente, la quantità di tiofene adsorbita non è correlabile con la concentrazione dei soli siti acidi forti (cioè quelli che adsorbono l'ammoniaca in modo irreversibile, 65 $\mu\text{mol/g}$). Il meccanismo attraverso il quale il carbone attivo adsorbe il tiofene (e il toluene) rimane non chiarito, allo stesso modo del fatto se (e in che misura) i suoi siti acidi partecipano al processo di adsorbimento. Si può comunque affermare che quando entrambi gli adsorbibili sono simultaneamente presenti in isottano, il toluene compete con il tiofene per l'accesso ai pori e l'adsorbimento sui siti attivi, qualunque sia la loro natura. Questa competizione è esaltata dal fatto che la concentrazione del toluene è più grande (di due ordini di grandezza) di quella del tiofene. Di conseguenza l'adsorbimento del tiofene può verificarsi solo in misura molto bassa (Figura 4.14), ciò che rende il carbone attivo un adsorbente inefficace nella separazione del tiofene da soluzioni tiofene/toluene/isottano.

4.8 Conclusioni

I risultati discussi nel presente capitolo possono essere riassunti schematicamente come segue.

I tre adsorbenti sono in grado di separare il tiofene da soluzioni tiofene/isottano con efficacia decrescente lungo la serie MCM-22 > carbone attivo >> gel di silice. L'entità dell'adsorbimento del toluene da soluzioni toluene/isottano segue l'ordine MCM-22 >> carbone attivo > gel di silice. La separazione del tiofene da soluzioni tiofene/toluene/isottano ricche in toluene è molto efficace su MCM-22 e del tutto inefficace su carbone attivo e gel di silice. La MCM-22 è perfettamente rigenerabile per semplice trattamento termico in aria,

I siti acidi della MCM-22 sono coinvolti nell'adsorbimento sia del tiofene che del toluene. Nel caso del tiofene l'adsorbimento sembra avvenire in due stadi. Nel corso del primo si stabilisce una interazione (con trasferimento di carica) tra i siti acidi dell'adsorbente e il tiofene, date le caratteristiche basiche di questo. Il secondo stadio sembra coinvolgere i gruppi silanolicci del solido, che trattengono in modo più debole l'adsorbato, causando tuttavia un aumento della sua concentrazione in prossimità delle molecole di tiofene già adsorbito sui siti acidi. Questo favorisce lo stabilirsi, nell'ambiente confinato della zeolite, di reazioni bimolecolari di trasformazione del tiofene verso prodotti pesanti. Queste molecole hanno dimensioni compatibili con quelle delle supercavità all'interno delle quali si formano. Così il tiofene, che a causa delle sue ridotte dimensioni ha libero accesso alle supercavità, vi si accumula trasformandosi in prodotti tanto ingombranti da rimanervi intrappolati. Alcuni di questi prodotti derivano da condensazione di tre o quattro molecole di tiofene, eventualmente seguita da eliminazione di H_2S . Altri sembrano il risultato di reazioni di addizione e sostituzione tra anelli tiofenici e molecole di propene. Altri ancora possono essere spiegati solo ammettendo il coinvolgimento di propene in reazioni ancora più complesse. Il problema dell'origine del propene rimane aperto.

L'efficacia della MCM-22 nel separare il tiofene da soluzioni tiofene/toluene/isottano ricche in toluene può essere ricondotta alla capacità di questo solido di adsorbire tiofene in modo reattivo. Nonostante la sua alta concentrazione, il toluene non compete in modo efficace con il tiofene, a causa del fatto che quest'ultimo si accumula progressivamente sul solido in seguito a reazioni successive, mentre il toluene non è in grado di subire una simile trasformazione. Infatti il toluene si adsorbe sui siti acidi ma non viene trattenuto dai gruppi silanolicci della MCM-22; questo implica che la concentrazione locale di molecole di toluene in prossimità delle molecole di toluene fissate sui siti acidi è bassa, ciò che rende improbabile (anche se fosse avvenuto trasferimento di carica tra siti acidi e toluene) lo stabilirsi di reazioni bimolecolari analoghe a quelle che subisce il tiofene.

Il carbone attivo è un buon adsorbente per la separazione del tiofene da soluzioni tiofene/isottano, ma non è in grado di mantenere queste buone prestazioni in presenza di concentrazioni elevate di toluene nella miscela. Benché, a causa del suo carattere mal definito, non sia possibile stabilire se e in quale misura i siti acidi del carbone attivo sono coinvolti nell'adsorbimento del tiofene e del toluene, è evidente che queste due specie

competono per l'accesso ai pori e l'adsorbimento sui siti attivi, qualunque sia la loro natura. Il toluene risulta favorito in questa competizione dal fatto che la sua concentrazione nella soluzione è molto più elevata rispetto a quella del tiofene.

4.9 Bibliografia

- Breck D.W. in: Zeolite Molecular Sieves, 1974, John Wiley, New York.
- Cardona-Martinez N., Dumesic J.A., J. Catal., 1990, 125, 427.
- Chica A., Strohmaier K., Iglesia E., Langmuir, 2004, 20, 10982.
- Chica A., Strohmaier K., Iglesia E., Appl. Catal. B: Environmental, 2005, 60, 231.
- Colòn G., Ferino I., Rombi E., Delli E., Forni L., Magnoux P., Guisnet M., Appl. Catal., A: General, 1998, 168, 81.
- Corma A., Corell C., Fornes V., Kolodziejcki W., Perez-Pariente J., Zeolites, 1995, 15, 576.
- Geobaldo F., Turnes Palomino G., Bordiga S., Zecchina A., Otero Areán C., Phys. Chem. Chem. Phys. 1999, 1, 561.
- Jackson A.H., in: Taylor E.C. and Weissemberg A. (Eds.), The Chemistry of Heterocyclic Compounds, 1987, vol. 48, John Wiley, New York, 305.
- Karni M., Mandelbaum A., Organic Mass Spectrometry, 1980, 15, 53.
- Meloni D., Ph.D. Thesis, Università de Poitiers, 2000.
- Meloni D., Laforge S., Martin D., Guisnet M., Rombi E., Solinas V., Applied Catal. A: General, 2001, 215, 55.
- Onida B., Geobaldo F., Testa F., Crea F., Garrone E., Microporous Mesoporous Mater., 1999, 30, 119.
- Reid R.C., J.M. Prausnitz, B.E. Poling, The properties of Gases and Liquids, 4th ed., 1987, McGraw-Hill, New York.
- Richardeau D., Joly G., Canaff C., Magnoux P., Guisnet M., Thomas M., Nicolaos A., Applied Catal. A: Gen. 263, 2004, 49-61.
- Roquerol F., Roquerol J., Sing K., in Adsorption by Powders & Porous Solids, Principles, Methodologies and Applications, 1999, Academic Press, London e letteratura ivi citata.

- Rubin M.K., Chu P., 1990, US Patent 4,954,328

- Yu S.Y., Garcia-Martinez J., Li W., Meitzner G.D., Iglesia E., Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, 4, 1241.

Capitolo 5

Adsorbimento in fase liquida di tiofene su zeoliti MCM-22 a diverso rapporto Si/Al

La zeolite MCM-22 con rapporto Si/Al = 21 sembra essere un adsorbente promettente per la rimozione del tiofene da miscele liquide che simulano, anche se su base semplificata, le benzine. La particolare architettura strutturale di questo materiale e le sue caratteristiche acide sembrano all'origine del suo comportamento come adsorbente. In questo capitolo, per cercare di chiarire il ruolo rispettivo di questi due fattori, lo studio è stato esteso ad una serie di campioni di MCM-22 diversi tra loro per il valore del rapporto Si/Al, quindi con caratteristiche acide prevedibilmente differenti ma con struttura invariata.

5.1 Sintesi degli adsorbenti

Sono state preparati tre campioni di MCM-22, con rapporto Si/Al = 9, 30 e 46. La sintesi è identica a quella descritta nel Capitolo 4, paragrafo 4.1.1, con l'ovvia differenza che le quantità dei reagenti sono state adeguate in modo da condurre ai rapporti Si/Al desiderati.

Per la Si/Al = 9: 0.845g NaAlO₂, 0.158g NaOH, 4.09g HMI, 4.96g SiO₂, 67.5g H₂O.

Per la Si/Al = 30: 0.225g NaAlO₂, 0.59g NaOH, 4.09g HMI, 5.01g SiO₂, 67.5g H₂O.

Per la Si/Al = 46: 0.134g NaAlO₂, 0.59g NaOH, 4.09g HMI, 4.96g SiO₂, 67.5g H₂O

5.2 Caratterizzazione degli adsorbenti.

5.2.1 Struttura

I pattern di diffrazione per i diversi campioni sono riportati in Figura 5.1, dove è stato inserito, per confronto, anche quello relativo alla MCM-22 con Si/Al = 21. In tutti i diffrattogrammi risulta assente il picco intorno ad un valore di 2θ di 6° (esametenimmina), ciò che indica che la calcinazione è avvenuta nel modo corretto.

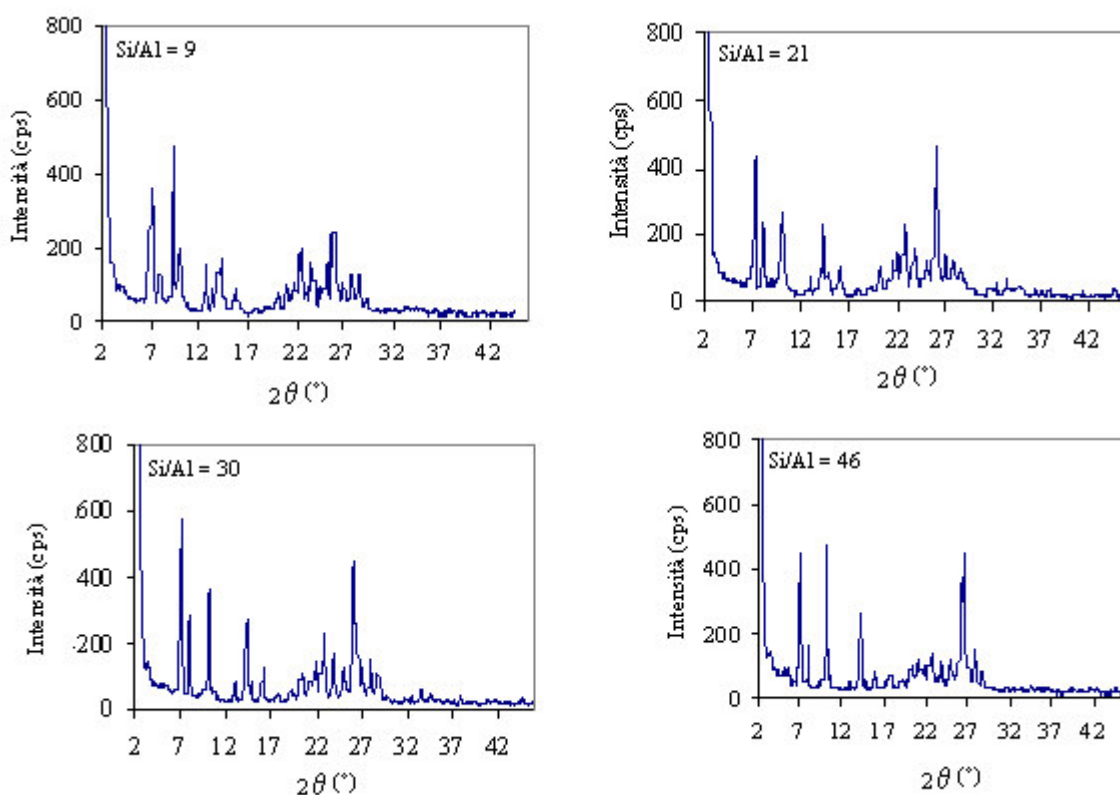


Figura 5.1 Pattern di diffrazione per i campioni di zeolite MCM-22 a diverso rapporto Si/Al.

Il confronto (Tabella 5.1) con le posizioni e le intensità dei picchi con quelle riportate da Rubin [Rubin and Chu, 1990] consente di affermare con sicurezza di aver ottenuto delle strutture cristalline di MCM-22 per i rapporti silicio/alluminio 21, 30, 46. Rimangono delle ambiguità sul pattern del campione MCM-22 con rapporto Si/Al = 9, a causa del picco ad

un valore di 2θ pari a 9.45° , che presenta un'intensità relativa del 100 %; un simile picco è assente nel pattern riportato da Rubin [Rubin and Chu,1990].

Tabella 5. 1 Pattern di diffrazione delle zeoliti MCM-22 sintetizzate al variare del rapporto silicio/alluminio.

[Rubin and Chu, 1990]		MCM-22 Si/Al = 9		MCM-22 Si/Al = 21		MCM-22 Si/Al=30		MCM-22 Si/Al = 46	
d (Å)	I/Imax (%)	d (Å)	I/Imax (%)	d (Å)	I/Imax (%)	d (Å)	I/Imax (%)	d (Å)	I/Imax (%)
12.36± 0.2	20-100	12.44	72	12,35	100	12.35	100	12.44	96
11.03± 0.2	20-60	11.04	27	11,04	49	11.04	50	11.04	35
		9.45	100						
8.83± 0.14	20-100	8.83	42	8,84	59	8.79	64	8.79	100
6.86± 0.14	0-40	6.91	32	6,86	15	6.85	13	6.86	11
		6.58	18						
6.18± 0.12	20-100	6.19	36	6,19	51	6.21	45	6.23	55
6.00± 0.10	0-40	5.75	11						
5.54± 0.10	0-40	5.55	19	5,55	19	5.53	23	5.53	17
4.92± 0.09	0-20							5.00	14
4.64± 0.08	0-20			4,65	9	4.64	11		
4.41± 0.08	0-40	4.39	15	4,38	19	4.38	19	4.38	19
4.25± 0.08	0-20	4.22	20					4.26	23
4.10± 0.07	0-60							4.16	25
4.06± 0.07	0-60	4.06	22	4,05	26	4.05	25	4.05	21
		3.97	39					3.94	27
3.91± 0.07	20-100	3.91	42	3,91	39	3.91	40	3.91	29
3.75± 0.06	0-40	3.76	34	3,74	27	3.74	27	3.74	25
		3.65	20						
3.56± 0.06	0-40	3.53	34	3,56	23	3.56	21	3.57	24
3.42± 0.06	60-100	3.46	50	3,42	73	3.42	79	3.41	67
		3.42	51					3.38	76
3.30± 0.05	0-40	3.30	22	3,30	21	3.29	23	3.34	96
3.20± 0.05	0-40	3.21	26	3,19	22	3.19	27	3.19	33
3.14± 0.05	0-40	3.12	27	3,11	16	3.11	18	3.10	18
3.07± 0.05	0-20	3.04	14						
2.99± 0.05	0-20								
2.82± 0.05	0-20			2,83	8				
2.78± 0.05	0-20								
2.68± 0.05	0-20			2,68	11	2.67	11		
2.59± 0.05	0-20			2,59	8	2.59	9	2.60	9

La forma dei picchi nella regione 2θ di $12-17^\circ$ e $26-30^\circ$ fornisce, secondo le indicazioni della letteratura [Mochida et al., 1997], informazioni (qualitative) sul grado di cristallinità dei campioni. I picchi intensi e ben definiti osservabili per i campioni $\text{Si/Al} = 21$ e $\text{Si/Al} = 30$ suggeriscono per essi una migliore cristallizzazione rispetto a quelli a $\text{Si/Al} = 46$ e 9 . La stima quantitativa del grado di cristallinità relativo, condotta impiegando come riferimento l'intensità del picco a $25,9 2\theta$, come proposto da Mochida [Mochida et al., 1997], conduce ai seguenti valori (indicati tra parentesi): $\text{Si/Al} = 9$ (43 %), $\text{Si/Al} = 21$ (100%), $\text{Si/Al} = 30$ (94 %), $\text{Si/Al} = 46$ (58 %). In particolare per il primo campione, il basso grado di cristallizzazione verso la MCM-22, potrebbe essere legato alla contemporanea formazione di altre fasi cristalline come ad esempio mordenite o ferrierite [Guray et al., 1999; Corma et al., 1995]. Il confronto tra il diffrattogramma della MCM-22 $\text{Si/Al} = 9$ (Figura 5.1) con quello della ferrierite, mostrato in Figura 5.2 [Database of zeolite structures] permette di affermare che il picco molto intenso a $9.45 2\theta$ presente nella $\text{Si/Al} = 9$ (e assente nelle altre strutture MCM-22), così come anche i picchi a 22.4 e $25.7 2\theta$, sono probabilmente originati dalla contemporanea presenza nel campione a $\text{Si/Al} = 9$ di una fase ferrierite accanto alla MCM-22.

Sembrerebbe quindi che un basso valore del rapporto Si/Al sia critico per lo sviluppo della fase MCM-22. In questa condizione, variazioni apparentemente poco rilevanti nella procedura sperimentale, per esempio una perturbazione della temperatura o dell'agitazione dell'autoclave, potrebbero favorire la formazione di altre fasi cristalline.

Per verificare questa possibilità, del resto suggerita dalla letteratura [Guray et al., 1999], si è proceduto alla sintesi di un campione di MCM-22 a $\text{Si/Al} = 9$ in condizioni statiche (cioè ad autoclave fermo durante lo stadio di sviluppo della fase cristallina) anziché dinamiche (cioè sotto agitazione costante). Il pattern di diffrazione del prodotto ottenuto in statico, mostrato in Figura 5.3, indica chiaramente che questa via non ha condotto a MCM-22 bensì a ferrierite.

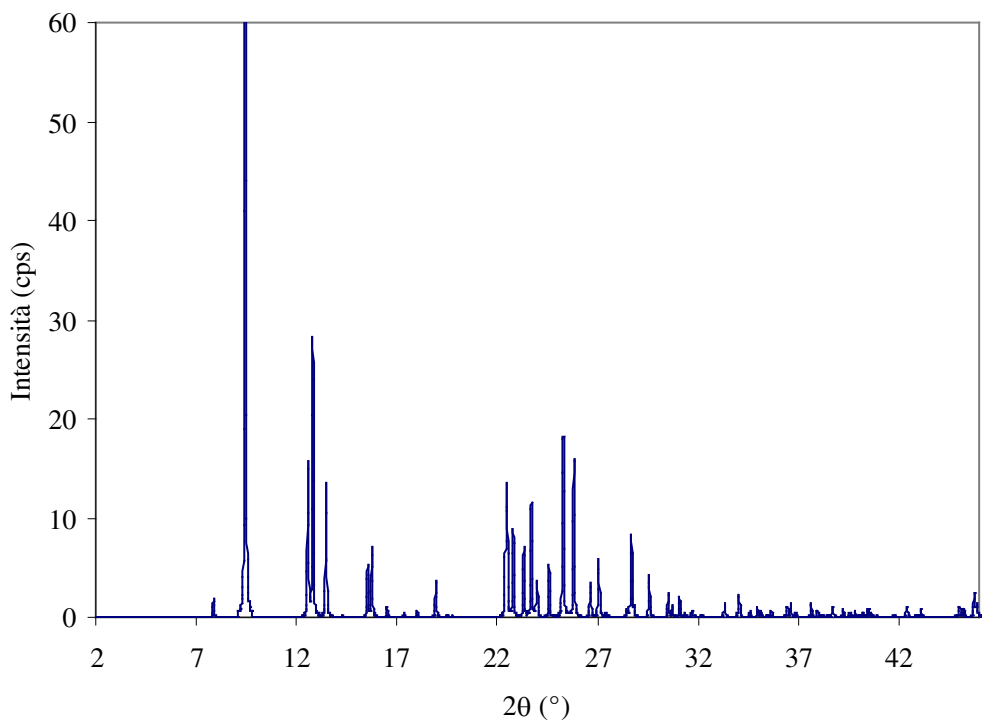


Figura 5.2 *Diffratogramma della ferrierite [Database of zeolite structures].*

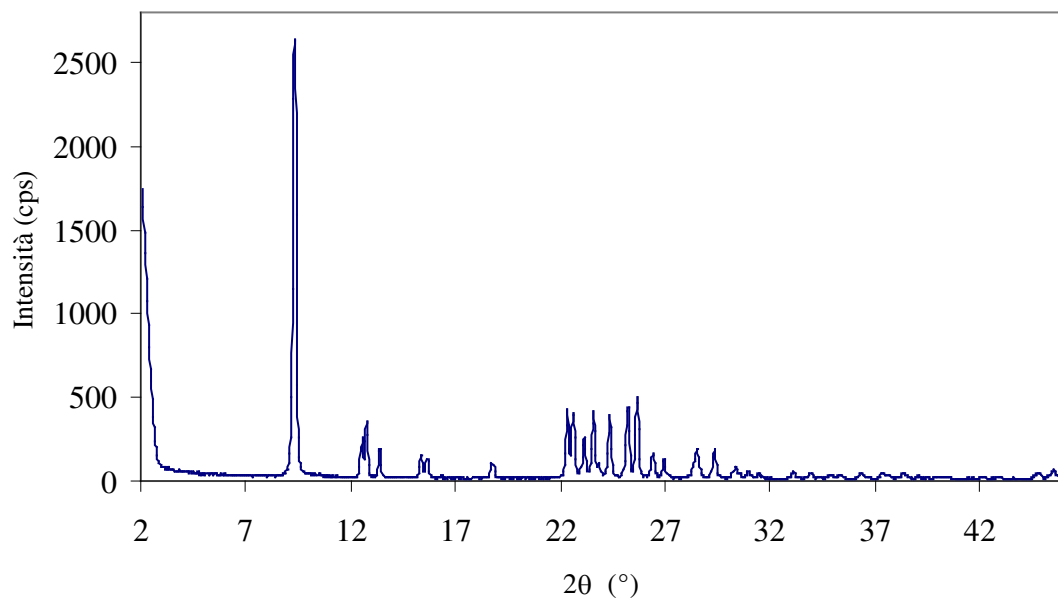


Figura 5.3 *Pattern di diffrazione della zeolite MCM-22 Si/Al = 9 cristallizzata in condizioni statiche.*

5.2.2 Morfologia

La morfologia dei cristalli dei quattro campioni di MCM-22 a diverso rapporto Si/Al è osservabile nelle immagini SEM riportate nella Figura 5.4. La ferrierite ottenuta per sintesi in condizioni statiche è invece mostrata nella Figura 5.5.

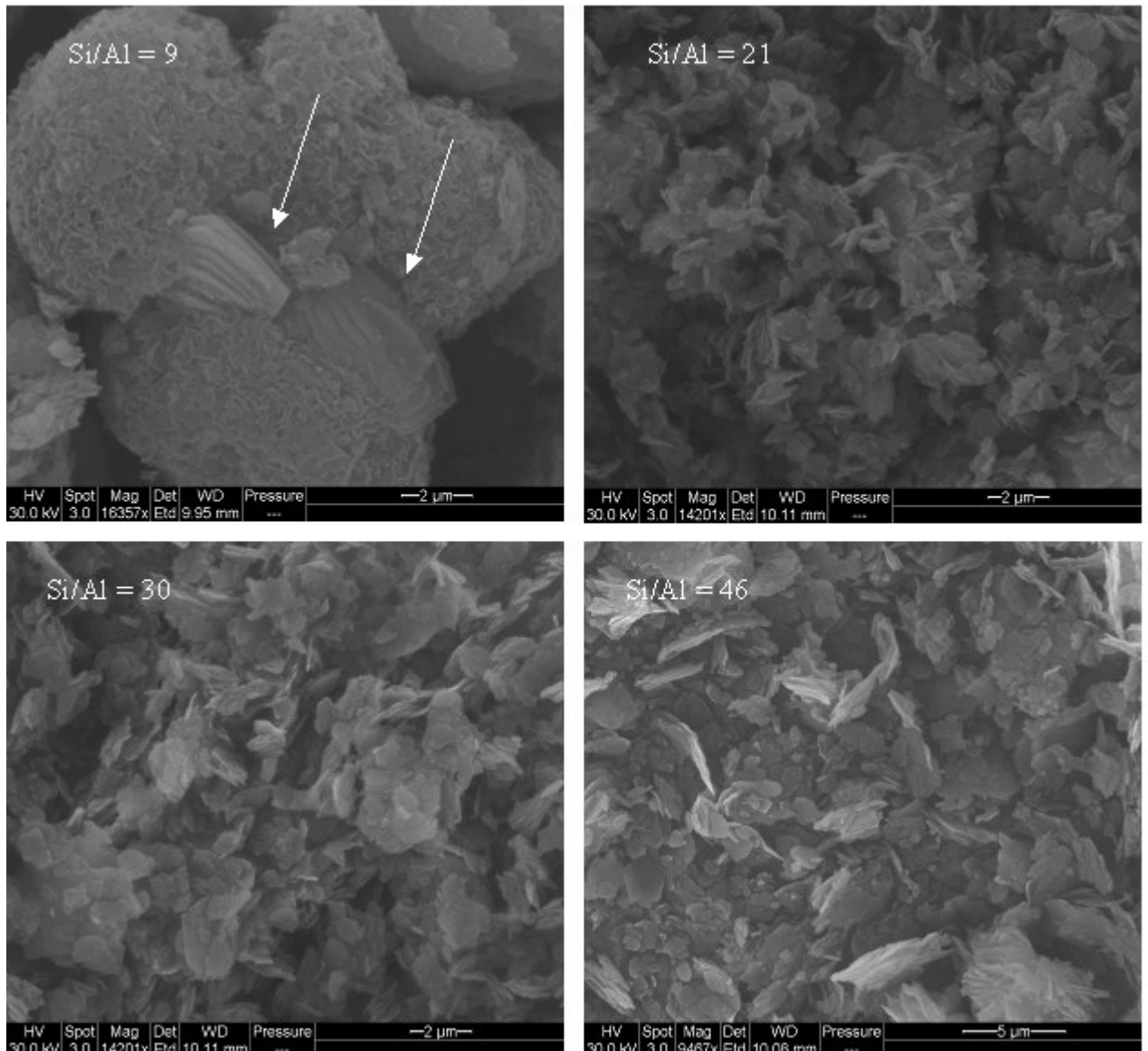


Figura 5.4 Immagini SEM delle zeoliti MCM-22 con Si/Al = 9, 21, 30, 46.

Per i campioni a rapporto Si/Al = 21, 30 e 46 i cristalli si presentano (Figura 5.4) sotto la forma, caratteristica della struttura MCM-22 [Guray et al., 1999], di lamelle sottili compenstrate l'una nell'altra, caratterizzate da uno spessore molto inferiore ad 1 μm . La micrografia della MCM-22 con rapporto Si/Al = 9 evidenzia invece la contemporanea presenza di due fasi: una di esse è la stessa che si riscontra per gli altri rapporti Si/Al, mentre l'altra (indicata nella Figura 5.4 dalle frecce) sembra corrispondere a quella della ferrierite (Figura 5.5). Su questa base si può concludere che il basso grado di cristallizzazione della MCM-22 a rapporto Si/Al = 9 non è determinato dal fatto che una quota del solido è amorfo, ma è invece originato dallo sviluppo competitivo di una fase cristallina (la ferrierite) diversa rispetto a quella desiderata.

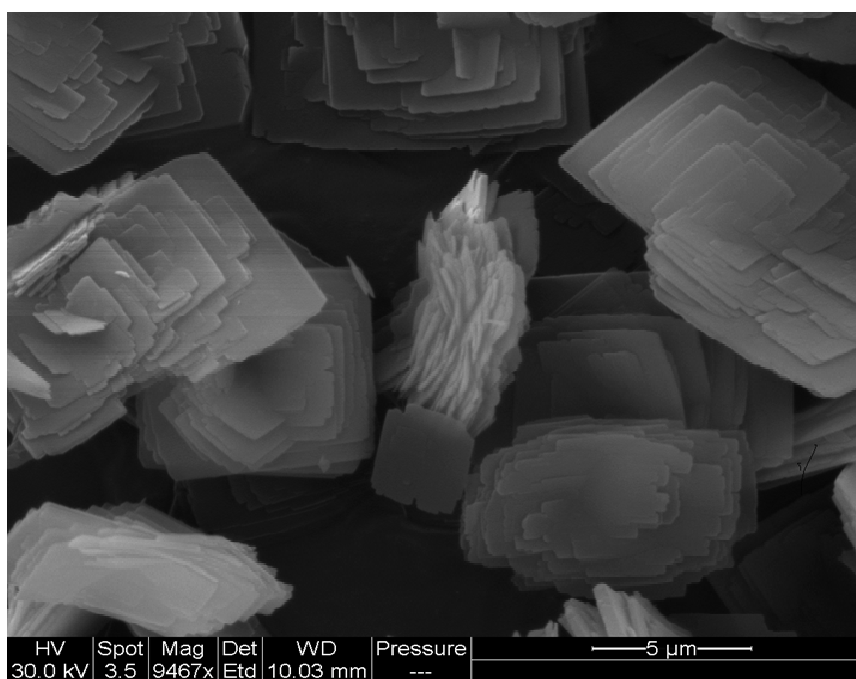


Figura 5.5 Immagine SEM della MCM-22 Si/Al = 9 cristallizzata in condizioni statiche.

5.2.3 Tessitura

Nella Figura 5.6 sono riportate le isoterme di adsorbimento-desorbimento di azoto per i quattro campioni di MCM-22 a diverso rapporto Si/Al.

La forma della isoterma per i campioni con Si/Al = 9, 30 e 46 è praticamente identica a quella del campione a Si/Al = 21, che è stata già discussa nel Capitolo 4, paragrafo 4.2.1.2, al quale si rimanda. Si può vedere che si tratta di materiali con caratteristiche quasi esclusivamente microporose. Informazioni su area superficiale e volume microporoso sono state ottenute con i metodi DR- e α_S -plot (come discusso nel paragrafo 4.2.1.2 a proposito del campione con Si/Al = 21). I grafici corrispondenti non sono mostrati per brevità; i risultati sono riassunti in Tabella 5.2. La zeolite con rapporto Si/Al = 21 presenta il valore di area superficiale più elevato seguita dai campioni con Si/Al = 9 e Si/Al = 30, mentre la zeolite con la Si/Al = 46 presenta il valore più basso. I valori di area superficiale e del volume microporoso sono in linea con i valori del grado di cristallizzazione dei campioni, con l'eccezione, però solo apparente, della MCM-22 a Si/Al = 9. Quest'ultima, in effetti, non è mal cristallizzata, bensì costituita da due diverse fasi cristalline; coerentemente, i suoi valori di area superficiale e di volume microporoso sono elevati. Il basso valore di area superficiale del campione a Si/Al = 46 sembra invece originato dallo sviluppo non completo della fase MCM-22: nessun'altra fase, a parte quest'ultima, è stata rivelata dall'analisi XRD. Benché sia stata riportata la possibilità che ad alti valori di Si/Al una fase kenyaite possa co-cristallizzare insieme alla MCM-22 [Cheng et al., 2001], non si ha nel caso presente evidenza XRD e SEM di un simile fenomeno, segno che esso non avviene oppure si verifica in modo trascurabile.

E' interessante notare che, per i campioni con Si/Al = 21 e 30, entrambi costituiti da MCM-22 ben cristallizzata, la frazione di volume microporoso originata dagli ultramicropori (27 %) e quella originata dai supermicropori (73 %) rispecchiano le frazioni di volume dei canali sinusoidali e delle supercavità di un cristallo singolo di MCM-22, stimate rispettivamente pari al 30 e 70 % [Meloni, 2000]. Come prevedibile, questa corrispondenza non è più osservabile per il campione a Si/Al = 9 (v_u e v_s rispettivamente pari a 15 e 85 % del volume microporoso totale), dato che questo non è costituito solo da MCM-22, ma anche da ferrierite. Lo stesso vale per il campione a Si/Al = 46 (v_u e v_s rispettivamente pari a 14 e 86 % del volume microporoso totale), nel quale lo sviluppo della fase MCM-22 è incompleto

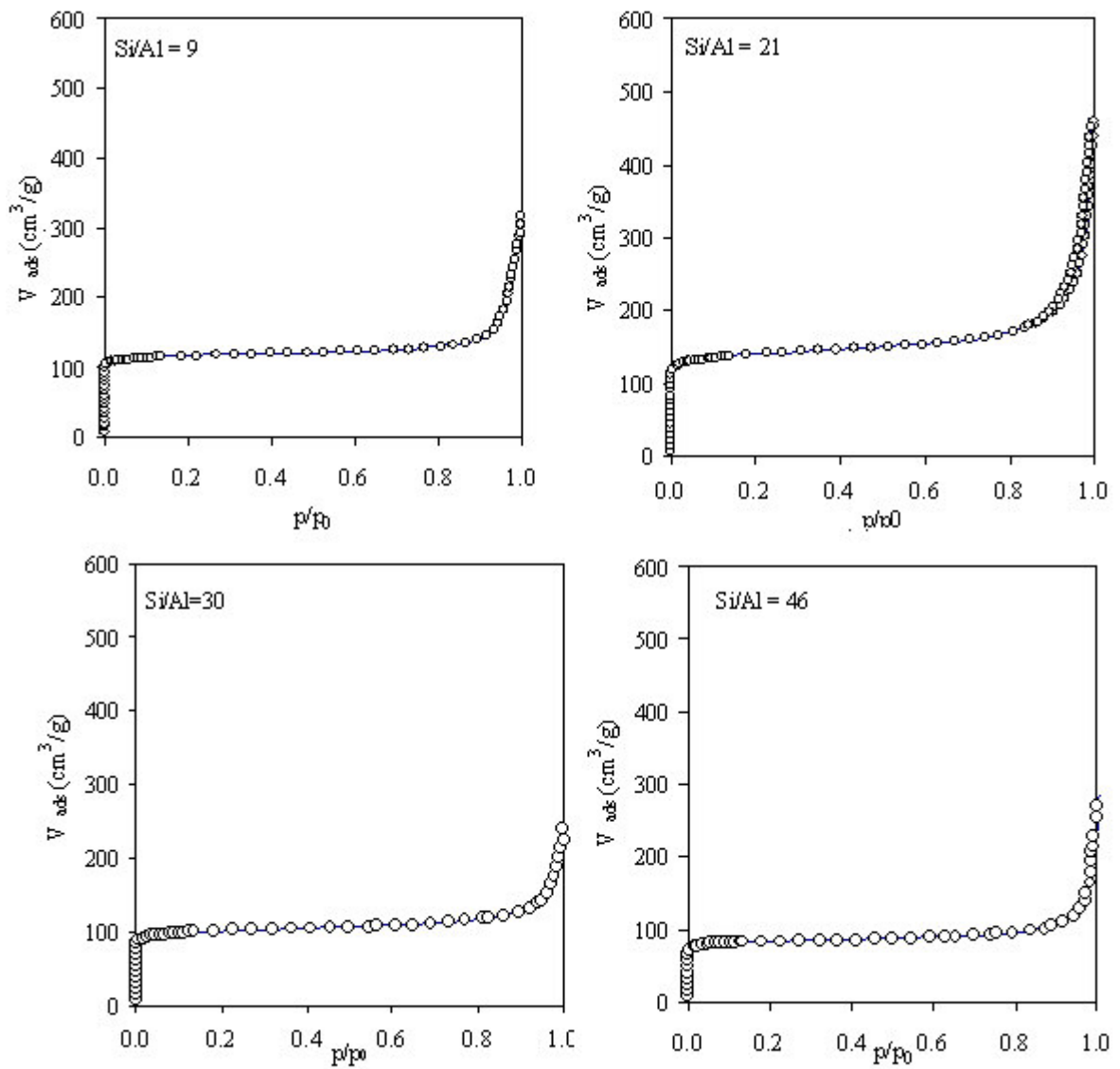


Figura 5.6 *Isoterme di adsorbimento-desorbimento di azoto per le MCM-22 Si/Al = 9, 21, 30 e 46.*

Tabella 5.2 Valori di area superficiale (S), volume totale dei micropori (v_t), volume degli ultramicropori (v_u) e volume dei supermicropori (v_s) per i campioni di MCM-22 a diverso Si/Al.

	Si/Al = 9	Si/Al = 21	Si/Al = 30	Si/Al = 46
S (m ² /g)	498	597	429	356
v_t (cm ³ /g)	0.1673	0.1842	0.1386	0.1148
v_u (cm ³ /g)	0.0256	0.0491	0.0372	0.0161
v_s (cm ³ /g)	0.1417	0.1351	0.1014	0.0987

5.2.4 Acidità superficiale.

I risultati della microcalorimetria di adsorbimento per le MCM-22 con Si/Al = 9, 30 e 46 sono riportati in Figura 5.7, dove è mostrato l'andamento del calore differenziale, Q_{diff} , in funzione della quantità di ammoniaca adsorbita, n_A . Nella stessa Figura è anche riportata per completezza la curva di Q_{diff} vs n_A per la MCM-22 con Si/Al = 21, già discussa nel Capitolo 4, paragrafo 4.2.1.3.

In realtà si deve precisare, come già fatto nel Capitolo 4 per la MCM-22 a Si/Al = 21, che una parte dell'ammoniaca è solo apparentemente adsorbita. I bassi valori di Q_{diff} (< 50 kJ/mol) osservati ad alti valori di n_A indicano infatti che questi calori sono sviluppati in conseguenza di fenomeni di condensazione, piuttosto che di adsorbimento. I valori di n_A corrispondenti non devono essere quindi considerati nella determinazione della quantità di ammoniaca adsorbita, che risulta pari a 1775, 930, 765 e 315 $\mu\text{mol/g}$, rispettivamente per i campioni a Si/Al = 9, 21, 30 e 46. Con la procedura delineata nel Capitolo 3 (paragrafo 3.1.4.3) è stato possibile determinare quanta di questa ammoniaca è stata adsorbita in modo irreversibile: 780, 520, 470 e 170 $\mu\text{mol/g}$, rispettivamente per i campioni a Si/Al = 9, 21, 30 e 46. Si può vedere in Figura 5.7 che queste quantità corrispondono alla porzione di curva di ciascun campione che decresce dal valore di Q_{diff} iniziale fino a valori di Q_{diff} di circa 70-75 kJ/mol; esse rappresentano la quantità di ammoniaca adsorbita su ciascun campione per interazione con i suoi siti acidi e quindi la concentrazione degli stessi. (Si

noti che, come previsto, la concentrazione dei siti acidi diminuisce al crescere del rapporto Si/Al). La porzione di curva relativa a valori di Q_{diff} compresi tra 70-75 e ca. 50 kJ/mol è invece originata dall'interazione specifica (tramite legami a idrogeno) dell'ammoniaca con i gruppi silanoliche della zeolite.

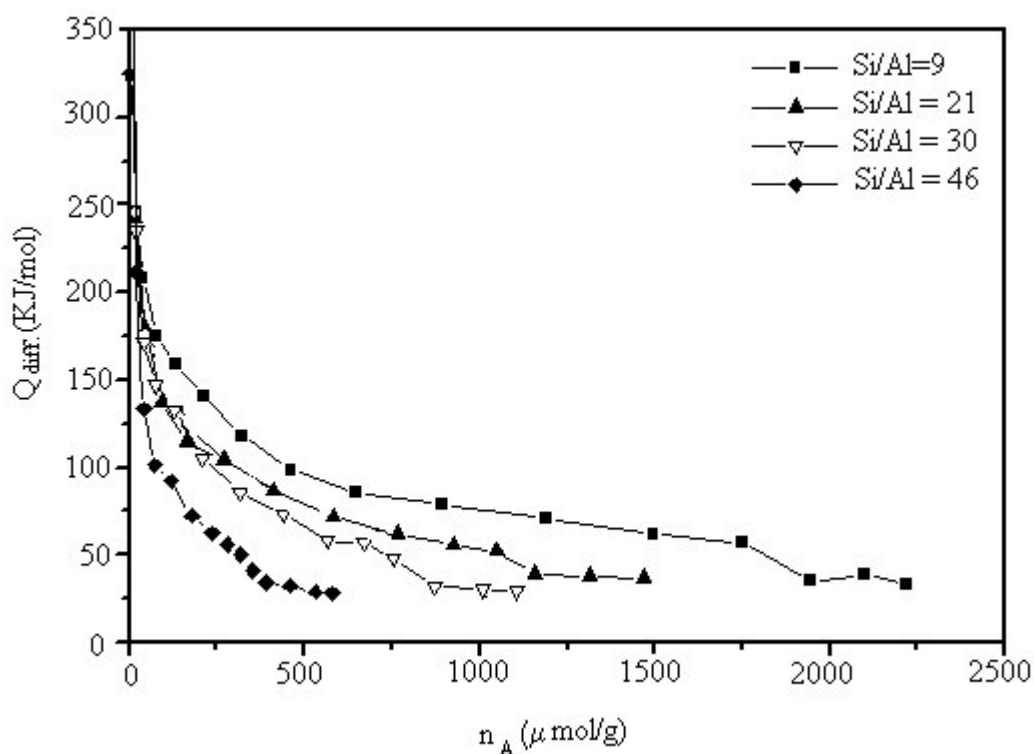


Figura 5.7 Calore differenziale di adsorbimento, Q_{diff} , in funzione della quantità di ammoniaca adsorbita, n_A , per la zeolite MCM-22 al variare del rapporto Si/Al.

La MCM-22 a Si/Al = 9, che, come si ricorderà (cfr. paragrafi precedenti), contiene anche una certa quantità di ferrierite, è confrontata con la ferrierite pura (ottenuta per sintesi in condizioni statiche) in Figura 5.8, dove la curva di Q_{diff} vs n_A è riportata per entrambi i campioni.

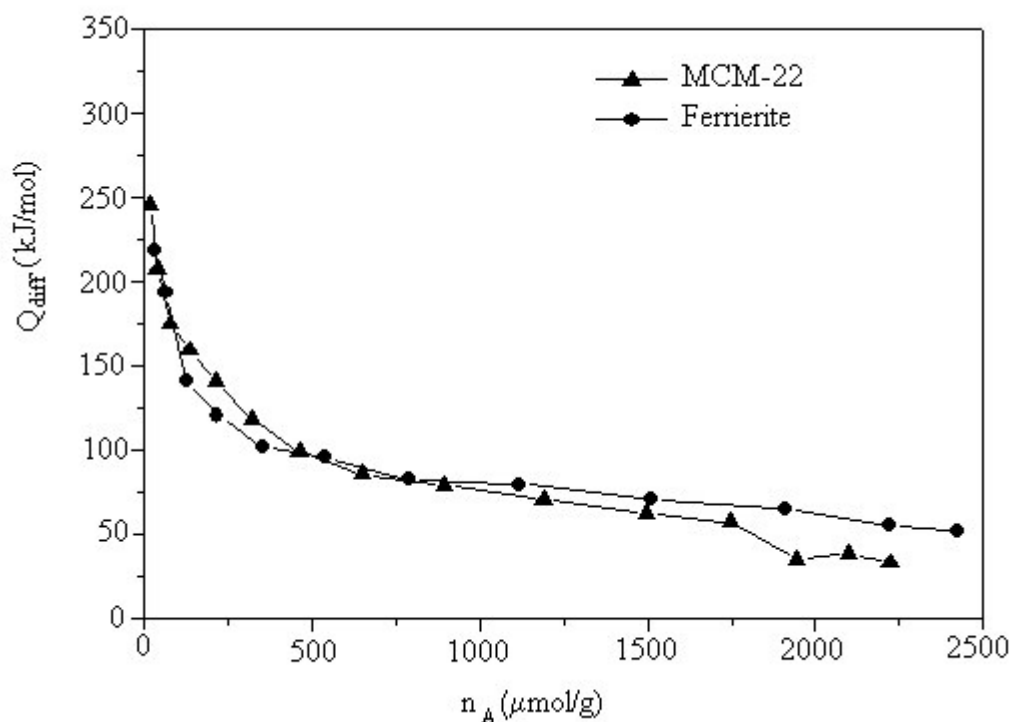


Figura 5.8 Calore differenziale di adsorbimento, Q_{diff} , in funzione della quantità di ammoniaca adsorbita, n_A , per la MCM-22 Si/Al = 9 e la ferrierite.

Le due curve sono, in apparenza molto simili. Per mettere in evidenza eventuali altri dettagli altrimenti non apprezzabili, le curve di Q_{diff} vs n_A sono state differenziate per ottenere i valori della derivata di n_A rispetto a Q_{diff} a diversi valori di Q_{diff} ; riportando poi in un grafico ($-dn_A/dQ_{\text{diff}}$) vs. Q_{diff} per ciascun campione si sono ottenute le funzioni di distribuzione della forza dei siti per la ferrierite e per la MCM-22 a Si/Al = 9. Esse sono mostrate nella Figura 5.9, nella quale, per completezza, sono state anche riportate le funzioni di distribuzione della forza dei siti per le MCM-22 a Si/Al = 21, 30 e 46, ottenute con la stessa procedura.

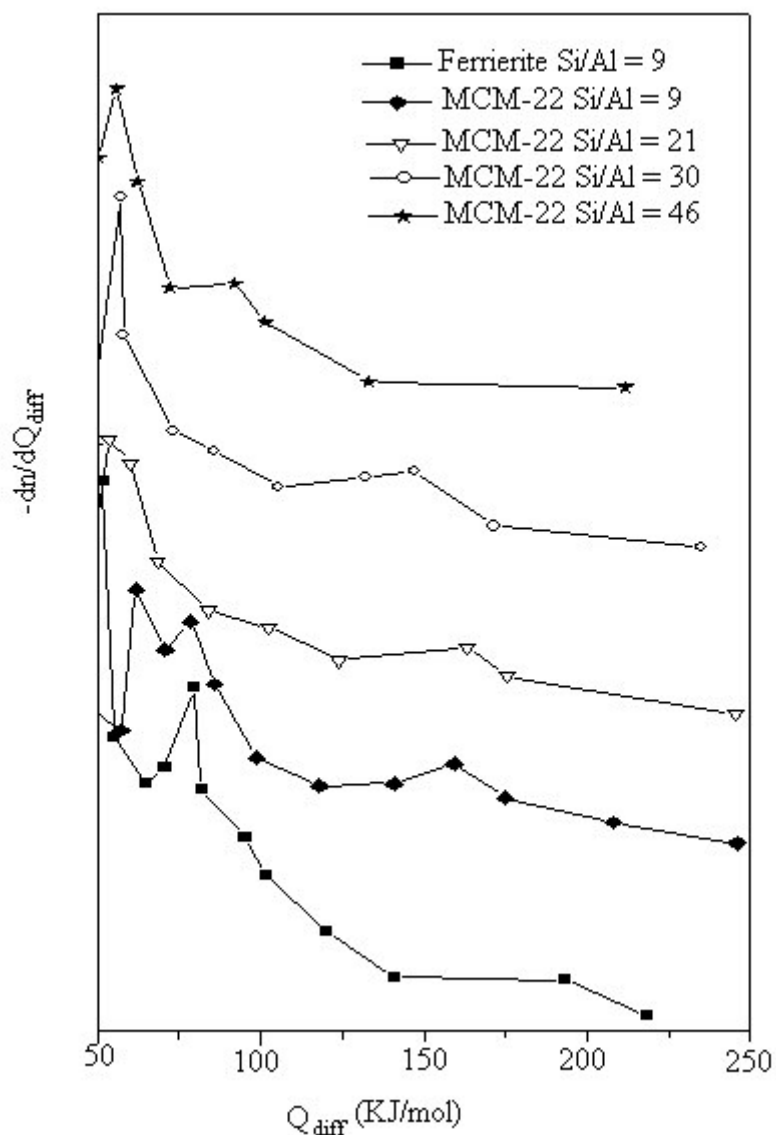


Figura 5.9 Funzioni di distribuzione della forza dei siti acidi per la ferrierite e per le MCM-22 al variare del rapporto Si/Al.

Similitudini e differenze tra i diversi campioni sono chiaramente visibili. Da un lato le MCM-22 a Si/Al = 21, 30 e 46 mostrano un andamento caratterizzato da un picco nella regione tra 50 e 75 kJ/mol, relativo quindi all'adsorbimento della ammoniaca su gruppi silanolic. Dall'altro, la ferrierite mostra invece un picco nella regione tra 75 e 100 kJ/mol, relativo quindi all'interazione di NH_3 con siti acidi. La MCM-22 a Si/Al = 9 ha caratteristiche intermedie tra i due gruppi: mostra il picco tra 50 e 75 kJ/mol, tipico delle

MCM-22, ma anche quello tra 75 e 100 kJ/mol, tipico della ferrierite, in accordo con il fatto che in questo campione coesistono entrambe le fasi cristalline.

Un'ulteriore conferma del carattere "intermedio" della MCM-22 a Si/Al = 9 si ricava dalla Figura 5.10, che mostra l'andamento del parametro termocinetico al crescere del ricoprimento sui diversi campioni.

Il parametro termocinetico, τ , è il tempo (misurato sperimentalmente) che intercorre tra l'invio della dose di NH_3 sul campione e il raggiungimento dell'equilibrio di adsorbimento, individuato dal punto in cui ha termine lo sviluppo di calore. La Figura 5.10 mostra che il parametro termocinetico per la MCM-22 a Si/Al = 21 ha un valore abbastanza alto all'inizio, che poi cresce fino a un piccolo massimo e quindi decresce fino a valori significativamente più bassi di quello iniziale. Questo andamento è indicativo di un meccanismo di titolazione dei siti acidi che è governato dalla migrazione della specie adsorbita sulla superficie. Infatti, dopo essersi vincolata alla superficie attraverso interazioni anche deboli, l'ammoniaca non vi rimane bloccata, bensì migra verso quei siti capaci di interagire con essa in modo più forte e definitivo; questo fenomeno di trasporto richiede del tempo, tanto più lungo quanto più difficile è la migrazione (che dipenderà sia dalla struttura del solido che dalla disponibilità di siti acidi di forza adeguata a dare un adsorbimento localizzato). Questo spiega i valori del parametro termocinetico inizialmente elevati e anche la sua crescita fino ad un massimo: infatti man mano che i siti più forti vengono ricoperti il numero di quelli sempre abbastanza forti ancora liberi diminuisce e risulta più difficile per l'ammoniaca raggiungerli per fissarsi definitivamente. Ad un certo punto i siti più forti saranno stati ricoperti e saranno disponibili siti di forza minore; a causa della loro larga disponibilità e della minore forza di interazione coinvolta, la migrazione dell'ammoniaca per arrivare a un adsorbimento definitivamente localizzato richiederà tempi più brevi (si osserverà cioè una diminuzione del parametro termocinetico).

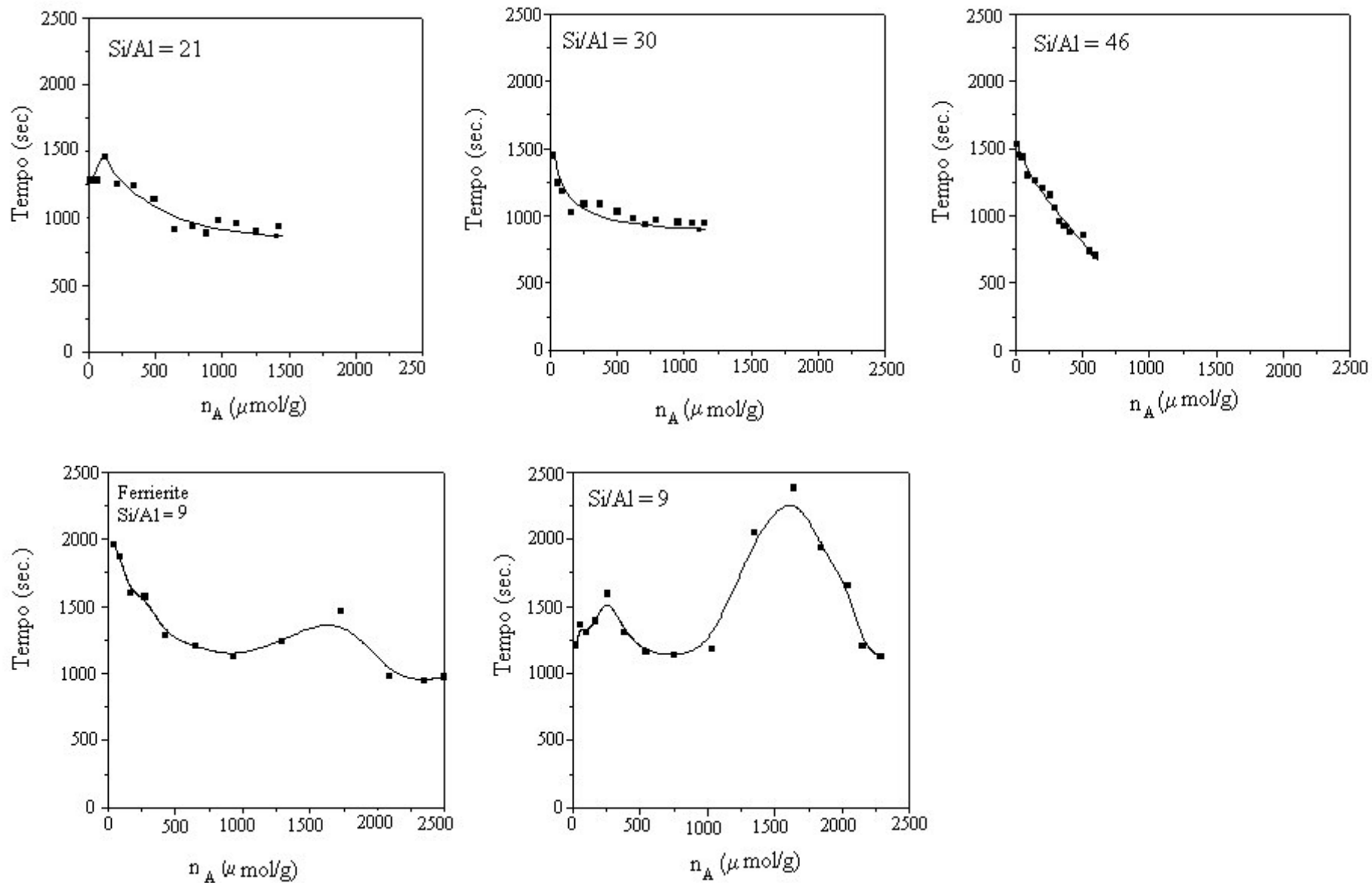


Figura 5.10 Andamento del parametro termocinetico (τ) al variare del grado di ricoprimento n_A per la ferrierite $\text{Si/Al} = 9$ e per la MCM-22 al variare del rapporto Si/Al .

Si arriverà infine a una situazione in cui i siti sono talmente deboli da risultare sostanzialmente indifferenziati rispetto all'ammoniaca adsorbita, che scambia quindi rapidamente tra di essi (ciò che si riflette in un valore molto basso del parametro termocinetico). Si noti che quando i siti forti sono in concentrazione tanto bassa, come nel caso della MCM-22 a Si/Al = 30 e 46, che già la prima dose di ammoniaca è sufficiente per ricoprirli, non si osserverà nel parametro termocinetico alcun massimo a bassi ricoprimenti, ma solo la sua diminuzione. Il caso della ferrierite è analogo per quanto riguarda la scarsa concentrazione di siti acidi forti, ma a causa della larga disponibilità di siti di forza intermedia, il parametro termocinetico, dopo la brusca diminuzione iniziale, si mantiene costante su un'ampia regione di ricoprimento e anzi accenna anche ad un massimo poco pronunciato. Il fatto che questo appaia quando ad essere titolati non sono più i siti forti, ma piuttosto quelli di forza medio-bassa, suggerisce che esso sia originato da restrizioni alla migrazione imposte all'ammoniaca dalla struttura della ferrierite, molto meno "aperta" rispetto alla MCM-22. (La ferrierite ha una struttura porosa bidimensionale con due sistemi di canali, uno 10 MR (4.2 x 5.4Å) e uno 8 MR (3.5 x 4.8Å) [Li et al. 1999]). La singolarità della MCM-22 a Si/Al = 9 è resa evidente dal fatto che, dopo un primo massimo (poco pronunciato) a bassi ricoprimenti (interpretabile come nel caso della MCM-22 a Si/Al = 21), il parametro termocinetico presenta un massimo piuttosto marcato nella regione di ricoprimento medio-alto, analogamente al caso della ferrierite. Si può quindi ragionevolmente associare questa sezione della curva del parametro termocinetico alla titolazione dei siti della fase ferrierite presente in questo campione. Le difficoltà di accesso ai siti della ferrierite sono in questo caso addirittura esaltate a causa del fatto che la fase ferrierite è co-cristallizzata insieme alla fase MCM-22.

5.3 Misure di adsorbimento

Le isoterme sperimentali relative all'adsorbimento di tiofene da soluzioni tiofene/isottano per un ampio range di concentrazione dell'adsorbibile sono riportati nella Figura 5.11 per i campioni di MCM-22 a diverso rapporto Si/Al.

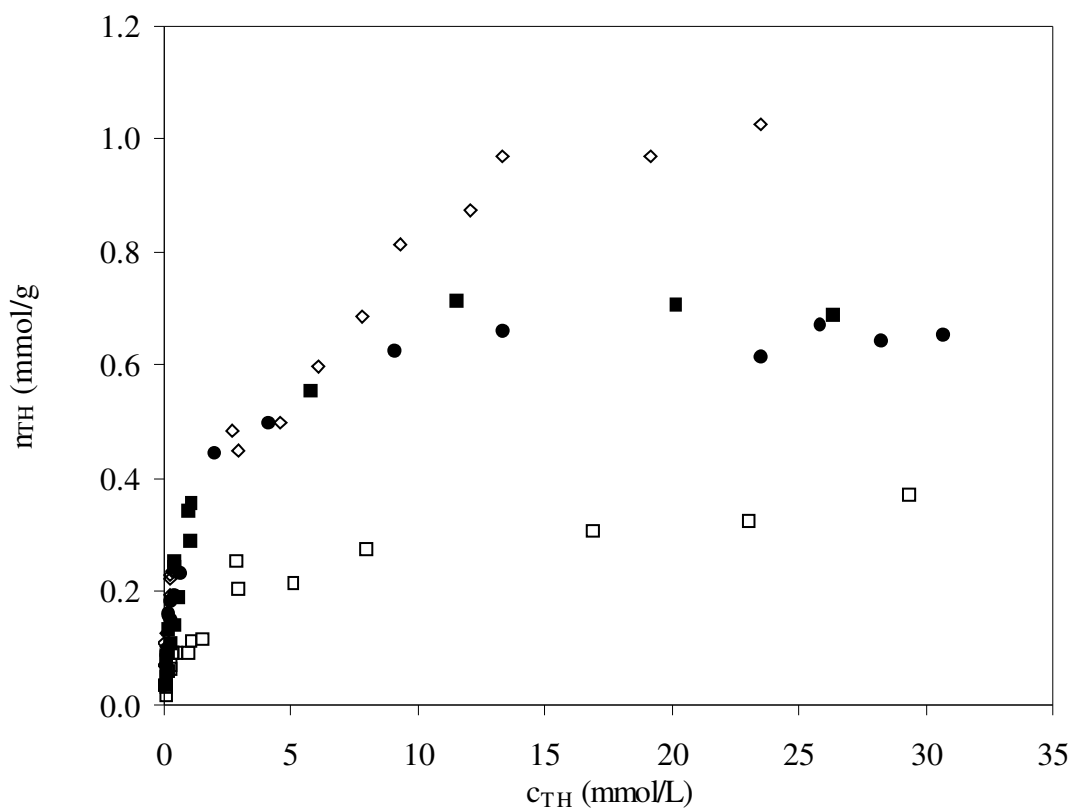


Figura 5.11 Isotherme di adsorbimento di tiofene da soluzioni tiofene/isottano per i campioni di MCM-22 per i campioni a: $Si/Al = 9$ (\blacklozenge); $Si/Al = 21$ (\diamond); $Si/Al = 30$ (\blacksquare); $Si/Al = 46$ (\square).

Tutti i campioni di MCM-22 sono in grado di adsorbire il tiofene, con delle prestazioni che variano con il rapporto Si/Al secondo la sequenza $21 > 30 \cong 9 > 46$. Con l'evidente eccezione del campione a $Si/Al = 9$, l'entità dell'adsorbimento decresce con l'aumentare del rapporto silicio/alluminio, come prevedibile in base al fatto che quest'ultimo determina la concentrazione dei siti acidi, che, a loro volta, sono coinvolti nel fenomeno dell'adsorbimento. La forma delle isoterme mostra inoltre che l'adsorbimento avviene in due stadi: ad un primo, corto plateau a valori di c_{TH} relativamente bassi, indice della saturazione (parziale o completa) di siti di un tipo, segue il raggiungimento di un secondo plateau, associabile allo stabilirsi di interazioni del tiofene su siti di tipo diverso o su molecole di tiofene già adsorbite. Questo suggerisce che su tutte le MCM-22 operi il meccanismo di adsorbimento reattivo già descritto (Capitolo 4) per il campione a $Si/Al =$

21: interazione del tiofene sui siti acidi (con trasferimento di carica), seguita da interazioni (più deboli) del tiofene sui gruppi silanolicci e conseguente aumento della concentrazione locale di molecole neutre di tiofene in prossimità delle specie tiofeniche cariche, successiva reazione di queste specie superficiali tra loro con formazione di oligomeri o prodotti più complessi.

Questo è supportato dai dati mostrati nella Figura 5.12: per tutti i campioni eccetto la MCM-22 a Si/Al = 9, la quantità di tiofene adsorbita corrispondente al primo plateau in Figura 5.11 è molto prossima alla concentrazione dei siti acidi, stimata dalle misure calorimetriche; inoltre la concentrazione di tiofene adsorbito corrispondente alla differenza tra il secondo e il primo plateau in Figura 5.11 è molto prossima alla concentrazione dei silanoli superficiali, anch'essa stimata dalle misure calorimetriche. Il fatto che per la MCM-22 a Si/Al = 9 le quantità di tiofene adsorbite durante il primo e il secondo stadio siano molto più basse, rispettivamente, della concentrazione dei siti acidi e della concentrazione di silanoli è in disaccordo solo apparente con lo schema interpretativo delineato sopra. Infatti il campione a Si/Al = 9 è costituito solo in parte da MCM-22, dato che la sua sintesi ha condotto alla simultanea formazione di una fase ferrierite. Le concentrazioni di siti acidi e di silanoli di questo campione, stimate dalle misure calorimetriche, sono dunque relative alle due fasi nel loro complesso, ma l'adsorbimento del tiofene e il suo accumulo per coinvolgimento in reazioni successive non sono significative nella componente ferrieritica del solido, date le restrizioni spaziali di questa fase, in particolare l'assenza di supercavità analoghe a quelle della MCM-22.

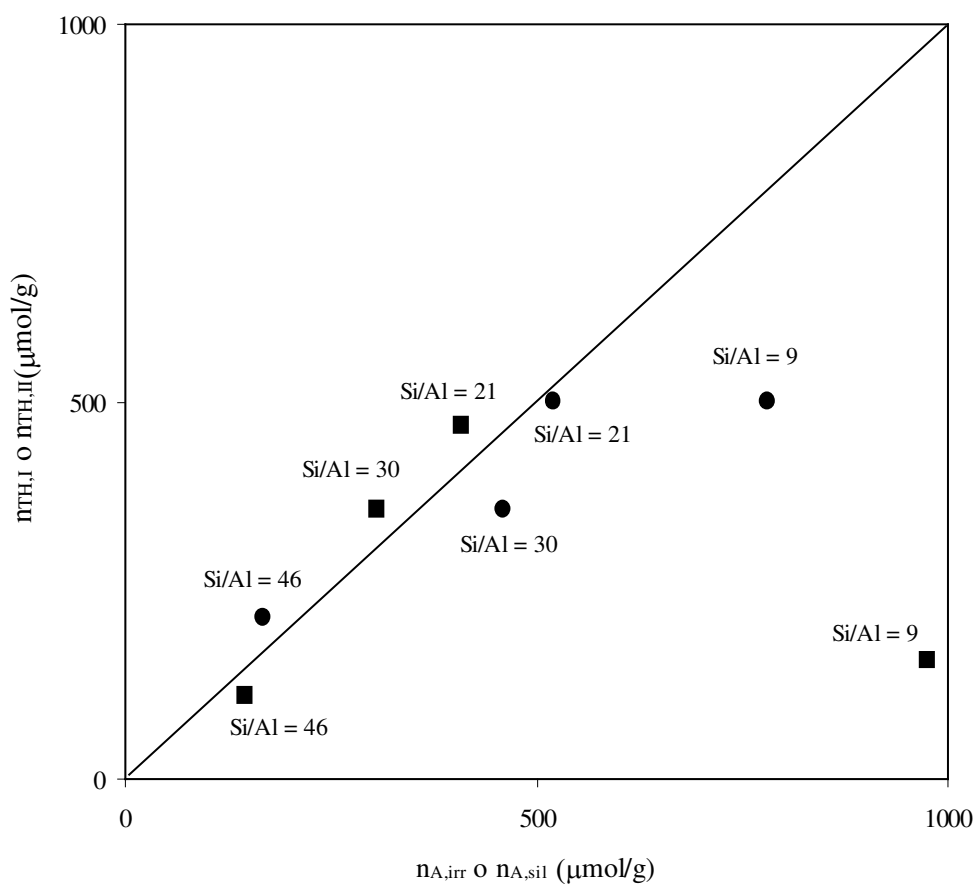


Figura 5.12 *Quantità di tiofene adsorbita durante il primo stadio, $n_{TH,I}$, in funzione della concentrazione dei siti acidi, $n_{A,irr}$ (●) e quantità di tiofene adsorbita durante il secondo stadio, $n_{TH,II}$, in funzione della concentrazione di silanoli $n_{A,sil}$ (■).*

5.4 Conclusioni

I risultati discussi nel presente capitolo sono brevemente riassunti di seguito.

Tutti i campioni di MCM-22 sono in grado separare il tiofene da soluzioni tiofene/isottano, seppure in misura diversa. Le loro prestazioni come adsorbenti sono condizionate dal grado di purezza della fase MCM-22 e, per la fase pura, dal valore del rapporto Si/Al: al crescere di questo le prestazioni peggiorano. La forma delle isoterme indica che l'adsorbimento del tiofene avviene in due stadi. Le quantità di tiofene adsorbite nel primo e

nel secondo stadio corrispondono alle concentrazioni dei siti acidi e dei gruppi silanolic, rispettivamente, che a loro volta dipendono dal valore del rapporto silicio/alluminio. Il coinvolgimento di siti acidi e silanolic è all'origine dell'adsorbimento reattivo del tiofene, del quale, nel capitolo precedente, si è mostrata l'evidenza diretta sul campione a Si/Al = 21. La struttura della MCM-22 ha un ruolo cruciale nel determinare questo tipo di adsorbimento: per il campione a Si/Al = 9, nel quale un insufficiente controllo delle variabili di sintesi ha condotto alla co-cristallizzazione di ferrierite, il fenomeno si verifica in modo molto meno marcato di quanto prevedibile in base all'elevato valore di acidità.

5.5 Bibliografia

- Database of zeolite structures, da <http://www.iza-structure.org/databases/>
- Cheng M., Tan D., Liu X., Han X., Bao X., Lin L., *Microp. and Mesop. Mat.*, 2001, 42, 307.
- Chica A., Strohmaier K.G., Iglesia E., *Applied Catalysis B: Envir.*, 2005, 60, 223.
- Corma A., Corell C., Perez-Pariente J., *Zeolites*, 1995, 15, 2
- Garcia C.L., Lercher J.A., *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 6, 2669.
- Guray I., Warzywoda J., Bac N., Sacco A., *Micropor. and mesop. Mat.*, 1999, 31, 241.
- Li H., Yahiro H., Komaguchi K., Shiotani M., Sagstuen E., Lund A., *Microp. and Mesop. Mat.*, 1999, 30, 275.
- Meloni D., Ph.D. Thesis, Université de Poitiers, 2000.
- Mochida I., Educhi S., Hironaka M., Nagao S., Sakanishi K., Whitehurst D.D., *Zeolites*, 1997, 18, 142.
- Richardeau D., Joly G., Canaff C., Magnoux P., Guisnet M., Thomas M., Nicolaos A., *Applied Catal. A: Gen.* 2004, 263, 49.
- Rubin M.K., Chu P., U.S. Patent 1990, 4, 954, 325.

Capitolo 6

Descrizione matematica dell'adsorbimento del tiofene su zeoliti MCM-22

In questo capitolo viene affrontato il problema della individuazione della migliore equazione matematica per la descrizione dell'adsorbimento del tiofene sulle zeoliti MCM-22. Sono state esaminate quattro differenti equazioni, i cui parametri sono stati determinati minimizzando, mediante regressione non lineare, opportune funzioni di errore su tutto il range sperimentale di concentrazioni di tiofene. Lo stesso procedimento è stato applicato al caso dell'adsorbimento di toluene da soluzioni toluene/isottano sulla MCM-22 a $\text{Si/Al} = 21$. I dati ottenuti sono stati impiegati per la descrizione dell'adsorbimento del tiofene da soluzioni di tiofene/toluene/isottano su MCM-22 a $\text{Si/Al} = 21$, cioè l'adsorbente dalle migliori prestazioni sperimentali (cfr. Capitolo 4 e Capitolo 5). L'identificazione di un modello che permetta la previsione del comportamento del sistema attraverso una accurata descrizione matematica della isoterma di equilibrio è essenziale per affrontare un eventuale design del processo di adsorbimento.

6.1 Isotherme modello per la descrizione dell'adsorbimento

Per la rappresentazione matematica dell'andamento dei dati sperimentali di adsorbimento di tiofene da soluzioni tiofene/isottano sulle zeoliti MCM-22 a $\text{Si/Al} = 9, 21, 30$ e 46 e per l'adsorbimento di toluene da soluzioni toluene/isottano su MCM-22 a $\text{Si/Al} = 21$ (cfr. capitoli precedenti), sono state considerate quattro diverse equazioni, corrispondenti ad

altrettanti modelli, comunemente impiegate nella descrizione di fenomeni di adsorbimento da fase liquida. Esse sono riportate di seguito.

a) Equazione di Langmuir.

Ha la forma:

$$n = \frac{n_m K c}{1 + K c} \quad [6.1]$$

dove n e c rappresentano la quantità adsorbita (mol/g) e la corrispondente concentrazione in fase liquida (mol/L) all'equilibrio; K è la costante di affinità dell'adsorbato nei confronti dell'adsorbente e n_m la quantità massima adsorbibile (capacità massima di adsorbimento).

L'equazione di Langmuir [Langmuir, 1916] nasce per la descrizione di sistemi gas-solido sulla base di una serie di assunzioni: (1), l'adsorbimento si verifica su un numero fisso di siti ben definiti, tutti equivalenti dal punto di vista energetico (siti omogenei); (2), non si hanno interazioni tra molecole adsorbite su siti adiacenti; (3), l'adsorbimento procede fino alla formazione di un monostato. Queste assunzioni sono nella maggior parte dei casi non applicabili, a maggior ragione nella descrizione di sistemi liquido-solido. Tuttavia numerosissime applicazioni dell'equazione di Langmuir ai sistemi liquido-solido mostrano che si può ottenere una buona previsione del comportamento osservato sperimentalmente.

b) Equazione di Freundlich.

Ha la forma:

$$n = K c^a \quad [6.2]$$

dove n e c rappresentano la quantità adsorbita (mol/g) e la corrispondente concentrazione in fase liquida (mol/L) all'equilibrio; K è la costante di affinità

dell'adsorbato nei confronti dell'adsorbente e a rappresenta un parametro collegato all'eterogeneità dei siti.

Si tratta di un modello empirico [Freundlich, 1906] per la descrizione di adsorbimento (anche multistrato) su solidi caratterizzati da eterogeneità energetica dei siti, per la quale si assume una distribuzione a decadimento esponenziale.

c) Equazione di Langmuir-Freundlich.

Ha la forma:

$$n = \frac{n_m K c^a}{1 + K c^a} \quad [6.3]$$

dove n e c rappresentano la quantità adsorbita (mol/g) e la corrispondente concentrazione in fase liquida (mol/L) all'equilibrio; K è la costante di affinità dell'adsorbato nei confronti dell'adsorbente, n_m la quantità massima adsorbibile (capacità massima di adsorbimento) e a rappresenta un parametro collegato all'eterogeneità dei siti.

Questa equazione è concepita [Sips, 1948] per modellare il processo di adsorbimento di un soluto su adsorbenti i cui siti possono essere omogenei o eterogenei, ad alte e basse concentrazioni. Infatti, per valori di K molto bassi, l'equazione si riduce alla forma di Freundlich, mentre quando a tende a 1 si riporta alla equazione di Langmuir [Zimmerman et al., 2004].

d) Equazione di Dubinin-Radushkevich

Ha la forma

$$n = n_m \exp \left\{ -b R^2 T^2 \left[\ln(1 + 1/c) \right]^2 \right\} \quad [6.4]$$

dove n e c rappresentano la quantità adsorbita (mol/g) e la corrispondente concentrazione in fase liquida (mol/L) all'equilibrio; n_m la quantità massima adsorbibile (capacità di adsorbimento); il parametro B_D è relativo all'energia libera

media di adsorbimento per mole di adsorbato derivante dal trasferimento di questo alla superficie del solido da distanza infinita.,

Essa è una modificazione [Ho et al., 2002] dell'equazione originaria basata sulla teoria potenziale [Dubinin and Radushkevich, 1947], per adattarla all'adsorbimento in fase liquida.

L'esame della letteratura mostra che spesso l'uso di queste equazioni prescinde dal fatto che le assunzioni sulle quali sono basate siano effettivamente rispettate per il sistema al quale esse sono applicate. In altre parole se ne fa un uso empirico, con l'obiettivo dichiarato di fornire una descrizione puramente matematica dell'andamento dei dati sperimentali, che permetta eventualmente di affrontare il design del processo. Questo stesso approccio è stato seguito nel presente lavoro: è evidente, dai risultati sperimentali, che nessuna delle equazioni elencate sopra può avere la pretesa di rappresentare i fenomeni chimico fisici effettivamente coinvolti, che sono particolarmente complessi. Per esempio, l'equazione di Langmuir è basata sull'assunzione che i siti siano omogenei, condizione che certamente non si verifica sui campioni di MCM-22, come mostrato dai risultati della calorimetria; così pure per quanto riguarda l'assenza di interazioni tra molecole adiacenti, condizione certamente non soddisfatta per questi campioni, sui quali si ha addirittura reazione tra specie superficiali prossime.

6.2 L'uso della regressione non lineare per la determinazione dei parametri delle isoterme

Il trattamento dei dati sperimentali sulla base di un'isoterma modello consiste nel determinare i parametri dell'equazione che la rappresenta, in modo da poterla poi utilizzare per descrivere la relazione di equilibrio tra quantità adsorbita e concentrazione in fase liquida. I dati sperimentali hanno, in genere, un andamento non lineare, che richiede quindi di essere descritto attraverso isoterme modello a due o anche tre parametri (cfr. paragrafo precedente). Il metodo più semplice per determinare i parametri delle isoterme consiste nel trasformare le variabili in modo che l'equazione sia convertita in forma lineare e quindi

applicare la procedura di regressione lineare. Tuttavia l'uso di questa procedura può, soprattutto nel caso in cui si lavori con intervalli di concentrazione molto ampi, portare a sovrastimare o sottostimare i dati sperimentali in particolari regioni di concentrazione [Walsh and Diamond, 1995]. L'analisi lineare non è inoltre applicabile nel caso di isoterme a tre parametri. La tendenza attuale è quindi quella di servirsi di modalità di calcolo non lineare [Quinones and Guiochon, 1996].

La regressione non lineare è basata su un processo iterativo che ha lo scopo di minimizzare il quadrato della somma delle differenze tra i punti sperimentali e quelli teorici calcolati dal fitting, ovvero la seguente funzione:

$$\text{somma} = \sum_{i=1}^n [y - y_{\text{fit}}]^2 \quad [6.5]$$

dove y rappresenta l' i -esimo punto sperimentale e y_{fit} rappresenta il valore per quel punto ottenuto dal fitting. L'uso del risolutore di Microsoft Excel rende molto più agevole l'utilizzo di tali procedure consentendo di determinare con una modalità molto semplice il minimo della funzione d'errore considerata [Walsh and Diamond, 1995, Harris, 1998].

Bisogna tuttavia osservare che l'equazione 5.25 potrebbe non essere una funzione di errore adeguata per particolari distribuzioni dei dati sperimentali. Questo pone il problema di capire quale sia la funzione d'errore che è più corretto minimizzare per l'ottenimento dei parametri dell'isoterma che meglio rappresentino i punti sperimentali. Per superare questa difficoltà si è deciso (come suggerito in letteratura [Ho et al., 2002]) di impiegare contemporaneamente cinque diverse funzioni d'errore, che vengono tutte minimizzate per il set di punti sperimentali in base all'equazione scelta per simulare l'isoterma. Si ottengono in questo modo cinque diversi valori di minimo (uno per ciascuna funzione d'errore) e in corrispondenza cinque diversi set di parametri per quella isoterma. La stessa procedura si ripete con tutte le isoterme che si ritengono plausibili (elencate nel paragrafo precedente). L'isoterma che avrà i valori del minimo più bassi per il maggior numero di funzioni d'errore sarà selezionata come più adatta a descrivere il fenomeno. Ad essa sono però ancora associati cinque diversi set di parametri (corrispondenti alle cinque diverse funzioni d'errore minimizzate), tra i quali bisogna scegliere il migliore. Per questo scopo,

si normalizza l'errore (dividendo per il più alto) e si sceglie il set con errore normalizzato più basso.

Come già detto, le isoterme considerate sono quelle elencate nel paragrafo precedente; le funzioni d'errore impiegate sono invece elencate in Tabella 6.1.

Tabella 6. 1 Funzioni di errore^a utilizzate per la regressione non lineare.

Somma degli errori quadratici (ERRSQ)	$\sum_{i=1}^n (\eta_{\text{calc}} - \eta_{\text{exp}})_i^2$
Errore frazionario composto (EFQ)	$\sum_{i=1}^n \left[\frac{(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{calc}})^2}{\eta_{\text{exp}}} \right]_i$
Deviazione std percentuale di Marquardt (MARQ)	$\sum_{i=1}^n \left(\frac{\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{calc}}}{\eta_{\text{exp}}} \right)_i^2$
Errore relative medio (ERM)	$\sum_{i=1}^n \left \frac{\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{calc}}}{\eta_{\text{exp}}} \right _i$
Somma degli errori assoluti (SEA)	$\sum_{i=1}^n \eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{calc}} _i$

^a η_{exp} è il valore sperimentale della quantità adsorbita alla corrispondente concentrazione di equilibrio c ; η_{calc} è il corrispondente valore calcolato dall'equazione dell'isoterma. Le funzioni d'errore sono state contrassegnate con sigle con le quali verranno d'ora in poi identificate.

6.3 Applicazione della regressione non lineare al caso dell'adsorbimento di tiofene su MCM-22 a diverso rapporto Si/Al

I risultati dell'applicazione della procedura appena descritta al caso dell'adsorbimento del tiofene da soluzioni tiofene/isottano sono riportati nelle Tabelle 6.2-6.5 per le zeoliti MCM-22 a Si/Al = 9, 21, 30, 46, rispettivamente.

Tabella 6. 2 Regressione non lineare applicata all'adsorbimento del tiofene su MCM-22 a $Si/Al = 9$. Quando la forma dell'isoterma lo ha consentito, si è eseguita preliminarmente l'analisi di linearità per ottenere un set di parametri da usare come iniziali nella iterazione della regressione non lineare.

	ERRSQ	EFQ	MARQ	ERM	SEA
Langmuir:	$n = \frac{n_m K_c c}{1 + K_c c}$				
n_m	5.17E-04	5.81E-04	4.51E-04	4.95E-04	6.27E-04
K	2300	2300	2300	2300	2300
Valore della funzione errore minimizzata	8.40E-01	6.47E-01	3.99E-01	7.65E-01	7.10E-01
Σe_{norm}	3.73	3.98	4.67	3.91	4.16
Freundlich:	$n = K c^a$				
K	2.34E-03	1.90E-03	3.13E-03	3.99E-03	3.07E-03
a	3.29E-01	2.79E-01	3.90E-01	4.16E-01	4.16E-01
Valore della funzione errore minimizzata	2.60E-04	7.48E-08	1.43	4.80	1.57E-03
Σe_{norm}	2.44	3.22	2.87	3.74	4.03
Langmuir-Freundlich:	$n = \frac{n_m K_c c^a}{1 + K_c c^a}$				
n_m	1.38E-03	1.33E-03	1.56E-03	1.79E-03	1.63E-03
K	5.02	5.02	5.01	5.00	5.00
a	4.44E-01	4.25E-01	4.87E-01	5.00E-01	5.00E-01
Valore della funzione errore minimizzata	1.81E-04	5.01E-08	1.03	4.00	1.21E-03
Σe_{norm}	3.03	3.44	3.47	4.33	4.18
Dubinin-Radushkevich:	$n = n_m \exp\{-bR^2T^2[\ln(1+1/c)]^2\}$				
n_m	9.84E-04	9.47E-04	1.04E-03	9.54E-04	9.30E-04
bR^2T^2	2.71E-02	2.49E-02	2.94E-02	2.60E-02	2.51E-02
Valore della funzione errore minimizzata	1.50E-04	4.33E-08	8.01E-01	2.92	6.91E-04
Σe_{norm}	4.14	4.68	4.60	4.08	4.27

Tabella 6.3 *Regressione non lineare applicata all'adsorbimento del tiofene su MCM-22 a Si/Al = 21. Quando la forma dell'isoterma lo ha consentito, si è eseguita preliminarmente l'analisi di linearità per ottenere un set di parametri da usare come iniziali nella iterazione della regressione non lineare.*

	ERRSQ	EFQ	MARQ	ERM	SEA
Langmuir:	$n = \frac{n_m K_c c}{1 + K_c c}$				
n_m	1.20E-03	1.18E-03	1.34E-03	1.19E-03	1.19E-03
K	230	230	230	230	230
Valore della funzione errore minimizzata	8.51E-04	1.6E-07	6.49	9.80	1.51E-03
Σe_{norm}	3.48	3.50	4.23	4.32	4.26
Freundlich:	$n = K c^a$				
K	5.27E-03	3.52E-03	6.68E-03	5.89E-03	3.97E-03
a	4.16E-01	3.30E-01	4.60E-01	4.41E-01	3.56E-01
Valore della funzione errore minimizzata	1.42E-04	6.33E-08	1.06	3.54	7.73E-04
Σe_{norm}	2,81	4,07	2.10	1.99	2.55
Langmuir-Freundlich:	$n = \frac{n_m K_c c^a}{1 + K_c c^a}$				
n_m	2.44E-03	2.67E-03	3.26E-03	2.64E-03	2.44E-03
K	4.76	4.21	3.18	4.12	4.76
a	5.00E-01	5.00E-01	5.00E-01	5.00E-01	5.00E-01
Valore della funzione errore minimizzata	1.30E-04	4.12E-08	9.25E-01	3.31	7.35E-04
Σe_{norm}	4.64	4.60	4.72	4.84	4.68
Dubinin-Radushkevich:	$n = n_m \exp\{-bR^2T^2[\ln(1+1/c)]^2\}$				
n_m	1.47E-03	1.35E-03	1.60E-03	1.58E-03	1.58E-03
bR^2T^2	2.92E-02	2.35E-02	3.15E-02	3.05E-02	3.04E-02
Valore della funzione errore minimizzata	5.29E-04	2.49E-07	1.43	4.37	1.64E-03
Σe_{norm}	3.35	4.56	3.38	3.65	3.63

Tabella 6. 4 Regressione non lineare applicata all'adsorbimento del tiofene su MCM-22 a Si/Al = 30. Quando la forma dell'isoterma lo ha consentito, si è eseguita preliminarmente l'analisi di linearità per ottenere un set di parametri da usare come iniziali nella iterazione della regressione non lineare.

	ERRSQ	EFQ	MARQ	ERM	SEA
Langmuir:	$n = \frac{n_m K_c c}{1 + K_c c}$				
n_m	6.56E-04	7.30E-04	7.28E-04	7.28E-04	7.70E-04
K	933	751	700	700	600
Valore della funzione errore minimizzata	4.40E-04	1.29E-07	2.82	6.09	1.15E-03
Σe_{norm}	4.41	3.48	3.54	3.64	3.92
Freundlich:	$n = K_c c^a$				
K	3.68E-03	2.79E-03	4.82E-03	5.81E-03	2.95E-03
a	3.91E-01	3.33E-01	4.46E-01	4.69E-01	3.62E-01
Valore della funzione errore minimizzata	4.20E-04	1.54E-07	1.52	4.79	1.49E-03
Σe_{norm}	3.65	3.91	2.62	2.90	2.98
Langmuir-Freundlich:	$n = \frac{n_m K_c c^a}{1 + K_c c^a}$				
n_m	1.56E-03	1.33E-03	1.03E-03	1.86E-03	1.63E-03
K	6.64	9.13	24.08	4.42	6.63
a	5.00E-01	5.08E-01	6.21E-01	5.00E-01	5.00E-01
Valore della funzione errore minimizzata	1.80E-04	9.86E-08	1.12	4.41	1.23E-03
Σe_{norm}	4.75	3.57	2.48	3.28	3.34
Dubinin-Radushkevich:	$n = n_m \exp\left\{-bR^2T^2[\ln(1+1/c)]^2\right\}$				
n_m	1.19E-03	1.14E-03	1.19E-03	1.17E-03	1.28E-03
bR^2T^2	3.08E-02	2.82E-02	3.21E-02	3.21E-02	3.17E-02
Valore della funzione errore minimizzata	2.90E-04	1.11E-07	1.09	4.00	1.15E-03
Σe_{norm}	4.01	3.98	2.97	3.18	3.04

Tabella 6. 5 *Regressione non lineare applicata all'adsorbimento del tiofene su MCM-22 a Si/Al = 46. Quando la forma dell'isoterma lo ha consentito, si è eseguita preliminarmente l'analisi di linearità per ottenere un set di parametri da usare come iniziali nella iterazione della regressione non lineare.*

	ERRSQ	EFQ	MARQ	ERM	SEA
Langmuir:	$n = \frac{n_m K_c}{1 + K_c}$				
n_m	3.10E-04	3.24E-04	3.24E-04	3.30E-04	3.29E-04
K	845	800	800	800	800
Valore della funzione errore minimizzata	1.50E-04	1.80E-08	1.79	5.01	4.92E-04
Σe_{norm}					
Freundlich:	$n = K_c^a$				
K	1.37E-03	1.22E-03	2.05E-03	1.52E-03	1.20E-03
a	3.58E-01	3.32E-01	4.33E-01	3.86E-01	3.34E-01
Valore della funzione errore minimizzata	9.50E-05	1.25E-08	1.16	3.52	3.37E-04
Σe_{norm}	3.40	4.17	4.15	3.49	3.73
Langmuir- Freundlich:	$n = \frac{n_m K_c^a}{1 + K_c^a}$				
n_m	5.14E-04	6.84E-04	4.22E-04	4.16E-04	6.53E-04
K	16.84	6.89	38.42	98.66	6.89
a	5.75E-01	5.00E-01	6.53E-01	8.13E-01	5.00E-01
Valore della funzione errore minimizzata	5.80E-05	9.38E-09	6.65E-01	5.01	3.03E-04
Σe_{norm}	2.24	2.60	2.27	5.76	2.63
Dubinin-Radushkevich:	$n = n_m \exp\{-bR^2T^2[\ln(1+1/c)]^2\}$				
n_m	5.17E-04	5.21E-04	5.52E-04	5.08E-04	4.98E-04
bR^2T^2	2.95E-02	2.92E-02	3.18E-02	3.00E-02	2.89E-02
Valore della funzione errore minimizzata	5.80E-05	8.68E-09	6.25E-01	2.72	2.94E-04
Σe_{norm}	4.74	4.91	4.77	4.92	4.95

L'esame dei risultati mostra che per tutte le zeoliti, eccetto la MCM-22 a Si/Al = 21, lo scarto più basso tra valori sperimentali e calcolati si ha sia con l'isoterma di Langmuir-Freundlich che con quella di Dubinin-Radushkevich. Nel caso della MCM-22 a Si/Al = 21 sono le isoterme di Langmuir-Freundlich e di Freundlich a dare lo scarto minore tra valori sperimentali e calcolati. Dato che l'isoterma di Langmuir-Freundlich si applica con successo a tutti i casi, la si può ritenere la più adatta a descrivere il fenomeno.

6.4 Applicazione della regressione non lineare al caso dell'adsorbimento di toluene su MCM-22 a Si/Al = 21

I risultati dell'applicazione della procedura di regressione non lineare al caso dell'adsorbimento di toluene da soluzioni toluene/isottano sulla zeolite MCM-22 a Si/Al = 21 sono riportati nella Tabella 6.6.

Le isoterme di Langmuir-Freundlich e Dubinin-Radushkevich presentano, rispetto alle altre, una migliore corrispondenza tra valori sperimentali e calcolati.

Tabella 6.6 *Regressione non lineare applicata all'adsorbimento del toluene su MCM-22 a Si/Al = 21. Quando la forma dell'isoterma lo ha consentito, si è eseguita preliminarmente l'analisi di linearità per ottenere un set di parametri da usare come iniziali nella iterazione della regressione non lineare*

	ERRSQ	EFQ	MARQ	ERM	SEA
Langmuir:	$n = \frac{n_m K c}{1 + K c}$				
n_m	9.74E-04	9.27E-04	1.10E-03	9.10E-04	1.04E-03
K	230	230	230	166	96
Valore della funzione errore minimizzata	3.11E-04	1.00E-07	1.28	2.65	9.78E-04
Σe_{norm}	2.84	2.81	3.26	3.86	5.49
Freundlich:	$n = K c^a$				
K	2.76E-03	2.67 E-03	3.72 E-03	2.67 E-03	2.30 E-03
a	3.40E-01	3.30E-01	4.03E-01	3.49E-01	3.11E-01
Valore della funzione errore minimizzata	1.35E-04	4.46E-08	4.84E-01	1.49	4.22E-04
Σe_{norm}	4.17	3.42	3.35	3.25	3.43
Langmuir-Freundlich:	$n = \frac{n_m K c^a}{1 + K c^a}$				
n_m	1.24E-03	1.08E-03	1.63E-03	9.53E-03	2.30E-03
K	9.69	13.04	5.79	5.21E-01	3.00
a	5.00E-01	5.00E-01	5.00E-01	5.00E-01	5.00E-01
Valore della funzione errore minimizzata	8.20E-05	1.94E-08	3.55E-01	2.37	5.59E-04
Σe_{norm}	1.72	1.98	1.88	5.00	2.89
Dubinin-Radushkevich:	$n = n_m \exp\{-bR^2T^2[\ln(1+1/c)]^2\}$				
n_m	1.13E-03	1.03E-03	1.25E-03	1.11E-03	1.11E-03
bR^2T^2	2.86E-02	2.42E-02	3.25E-02	3.05E-02	3.04E-02
Valore della funzione errore minimizzata	7.54E-05	2.02E-08	2.70E-01	1.12	3.65E-04
Σe_{norm}	3.20	4.02	3.72	3.69	3.66

6.5 Modellazione dell'adsorbimento di tiofene in presenza di toluene come competitore su MCM-22 a Si/Al = 21

L'adsorbimento di tiofene da soluzioni tiofene/toluene/isottano ricche in toluene riproduce, su base semplificata, la situazione che si presenta nel caso delle benzine; il tiofene e il toluene rappresentano composti modello che simulano, rispettivamente, la frazione organosolfurata e aromatica. La modellazione di questo caso richiede un'isoterma la cui equazione sia formulata in modo da tenere conto della competizione tra i due composti. Dal momento che l'equazione di Langmuir-Freundlich si è mostrata adeguata (cfr. paragrafi precedenti) a descrivere l'adsorbimento sia del tiofene da soluzioni tiofene/isottano che l'adsorbimento di toluene da soluzioni toluene/isottano, si è ritenuto ragionevole impiegare questa equazione, in forma opportunamente modificata. Questa scelta è anche confortata dal fatto che l'equazione di Langmuir-Freundlich per processi competitivi si è rivelata in grado di correlare i dati sperimentali di numerosi equilibri bicomponente, ed è considerata utile per il design di processo [Ruthven, 1984]. Nel caso presente l'equazione assume la forma:

$$n_{TH} = \frac{n_{mTH} K_{TH} c_{TH}^{a_{TH}}}{1 + K_{TH} c_{TH}^{a_{TH}} + K_T c_T^{a_T}} \quad [6.6]$$

dove n_{TH} è la quantità di tiofene adsorbita; c_{TH} e c_T sono le corrispondenti concentrazioni di equilibrio di tiofene e toluene; i parametri K_{TH} e a_{TH} derivano dalla minimizzazione della funzione d'errore EFQ per l'isoterma Langmuir-Freundlich per l'adsorbimento di tiofene da soluzioni tiofene/isottano (cfr. Tabella 6.3); K_T e a_T derivano dalla minimizzazione della funzione d'errore ERRSQ per l'isoterma Langmuir-Freundlich per l'adsorbimento di toluene da soluzioni toluene/isottano (cfr. Tabella 6.6).

Il confronto tra dati sperimentali (Capitolo 4, paragrafo 4.3) e quelli ottenuti attraverso questa procedura è mostrato in forma grafica in Figura 6.1.

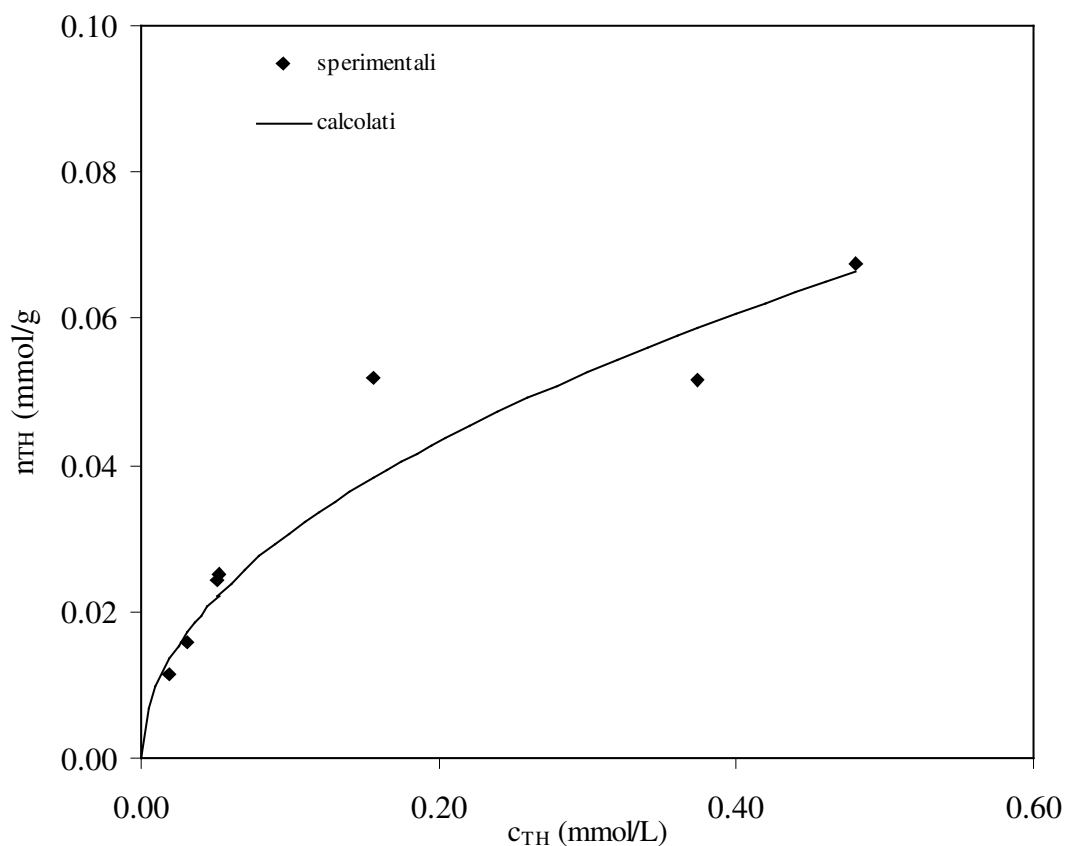


Figura 6.1 Confronto tra dati sperimentali e calcolati per l'adsorbimento di tiofene da soluzioni tiofene/toluene/isottano ricche in toluene. (Concentrazione iniziale di toluene per tutte le prove, 0.07mol/L).

6.6 Conclusioni

Si può concludere riassumendo in modo schematico i risultati esposti nei paragrafi precedenti.

Il comportamento sperimentale delle zeoliti MCM-22 a diverso rapporto silicio/alluminio (Si/Al = 9, 21, 30 e 46) per l'adsorbimento del tiofene da soluzioni tiofene/isottano è stato modellato con quattro diverse equazioni (Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Dubinin-Radushkevich), selezionando la migliore attraverso una procedura di regressione non lineare. Per rendere più accurata la selezione, la procedura ha impiegato cinque diverse

funzioni d'errore. Il miglior set di parametri per l'equazione selezionata, che è risultata quella di Langmuir-Freundlich, è stato scelto sulla base dell'errore normalizzato minimo.

Con la stessa procedura è stato modellato il comportamento sperimentale della MCM-22 a Si/Al = 21 per l'adsorbimento del toluene da soluzioni toluene/isottano, che è risultato correlabile anch'esso attraverso l'equazione di Langmuir-Freundlich.

I set di parametri che appaiono nelle equazioni di Langmuir-Freundlich per l'adsorbimento del tiofene e del toluene rispettivamente da soluzioni tiofene/isottano e toluene/isottano per la MCM-22 a Si/Al = 21 sono stati impiegati in un'equazione di Langmuir-Freundlich formulata in modo da tener conto della competizione tra tiofene e toluene. Questa equazione si è mostrata in grado di descrivere l'andamento sperimentale dell'adsorbimento di tiofene da soluzioni tiofene/toluene/isottano, il cui contenuto in tiofene e toluene simula il contenuto in composti organosolforati e aromatici delle benzine. Benché a carattere empirico, l'equazione di Langmuir-Freundlich così esplicitata permette di affrontare il primo stadio di un eventuale design di processo basato su MCM-22 a Si/Al = 21, l'adsorbente dalle migliori prestazioni tra quelli considerati nel presente lavoro.

6.7 Bibliografia

- Dubinin M.M., Radushkevich L.V., Dokl. Acad., Nauk., 1947, 55, 327.
- Freundlich, H. M. F.: J. Phys. Chem., 1906, 57, 385.
- Harris D.C., J. ChemEd.chem.wisc.edu, 75, 1998, 119-121
- Ho, Y.S., Porter J.F., McKay G., Water, Air and Soil Pollution, 2002, 141, 1.
- Langmuir, I., J. Am.Chem. Soc., 1916, 40, 1361.
- Quinones I., Guiochon G., Journal of Chromatography A, 1996, 734, 83.
- Ruthven D.M., in: Principles of adsorption and adsorption processes, 1984, John Wiley & sons, New York.
- Sips, R., J. Chem. Phys., 1948, 16, 490.
- Walsh S., Diamond D., Talanta, 1995, 42, 4, 561.
- Zimmermann A.R., Goyne K.W., Chorover J., Komarneni S., Brantley S.L., Org, Geochem., 2004, 35, 355.

Capitolo 7

Conclusioni

In questo breve capitolo finale è riassunto l'argomento e lo scopo del lavoro e sono presentate in forma unitaria, per comodità del lettore, le conclusioni già esposte alla fine di ciascuno dei capitoli precedenti.

L'adsorbimento del tiofene in fase liquida idrocarburica è un argomento di interesse fondamentale che ha riflessi in campo applicativo, legati al problema della rimozione dello zolfo dalle benzine. Il fenomeno è stato studiato su una serie di adsorbenti solidi. Sono state investigate in modo particolarmente approfondito le proprietà adsorbenti di una serie di zeoliti MCM-22, sintetizzate con diverso rapporto silicio/alluminio ($\text{Si/Al} = 9, 21, 30$ e 46) e trasformate nella corrispondente forma acida per questo scopo. Il comportamento della MCM-22 è stato confrontato con le prestazioni di adsorbenti tradizionali largamente impiegati nei processi di separazione: carbone attivo e gel di silice. Tutti i campioni sono stati caratterizzati attraverso l'impiego di una varietà di tecniche.

I tre tipi di adsorbente si sono dimostrati in grado di separare il tiofene da soluzioni tiofene/isottano con efficacia decrescente lungo la serie MCM-22 ($\text{Si/Al} = 21$) > carbone attivo >> gel di silice. L'entità dell'adsorbimento del toluene da soluzioni toluene/isottano segue l'ordine MCM-22 >> carbone attivo > gel di silice. La separazione del tiofene da soluzioni tiofene/toluene/isottano ricche in toluene è risultata molto efficace su MCM-22 e del tutto inefficace su carbone attivo e gel di silice. La MCM-22 è apparsa perfettamente rigenerabile per semplice trattamento termico in aria.

I siti acidi della MCM-22 sono coinvolti nell'adsorbimento sia del tiofene che del toluene. Nel caso del tiofene l'adsorbimento sembra avvenire in due stadi. Nel corso del primo si stabilisce una interazione (con trasferimento di carica) tra i siti acidi dell'adsorbente e il

tiofene, date le caratteristiche basiche di questo. Il secondo stadio sembra coinvolgere i gruppi silanolicci del solido, che trattengono in modo più debole l'adsorbato, causando tuttavia un aumento della sua concentrazione in prossimità delle molecole di tiofene già adsorbito sui siti acidi. Questo favorisce lo stabilirsi, nell'ambiente confinato della zeolite, di reazioni bimolecolari di trasformazione del tiofene verso prodotti pesanti. Queste molecole hanno dimensioni compatibili con quelle delle supercavità all'interno delle quali si formano. Così il tiofene, che a causa delle sue ridotte dimensioni ha libero accesso alle supercavità, vi si accumula trasformandosi in prodotti tanto ingombranti da rimanervi intrappolati. Alcuni di questi prodotti derivano da condensazione di tre o quattro molecole di tiofene, eventualmente seguita da eliminazione di H₂S. Altri sembrano il risultato di reazioni di addizione e sostituzione tra anelli tiofenici e molecole di propene. Altri ancora possono essere spiegati solo ammettendo il coinvolgimento di propene in reazioni ancora più complesse. Il problema dell'origine del propene rimane aperto.

L'efficacia della MCM-22 nel separare il tiofene da soluzioni tiofene/toluene/isottano ricche in toluene può essere ricondotta alla capacità di questo solido di adsorbire tiofene in modo reattivo. Nonostante la sua alta concentrazione, il toluene non compete in modo efficace con il tiofene, a causa del fatto che quest'ultimo si accumula progressivamente sul solido in seguito a reazioni successive, mentre il toluene non è in grado di subire una simile trasformazione. Infatti il toluene si adsorbe sui siti acidi ma non viene trattenuto dai gruppi silanolicci della MCM-22; questo implica che la concentrazione locale di molecole di toluene in prossimità delle molecole di toluene fissate sui siti acidi è bassa, ciò che rende improbabile (anche se fosse avvenuto trasferimento di carica tra siti acidi e toluene) lo stabilirsi di reazioni bimolecolari analoghe a quelle che subisce il tiofene.

Il carbone attivo si è rivelato un buon adsorbente per la separazione del tiofene da soluzioni tiofene/isottano, ma non in grado di mantenere queste buone prestazioni in presenza di concentrazioni elevate di toluene nella miscela. Benché, a causa del suo carattere mal definito, non sia stato possibile stabilire se e in quale misura i siti acidi del carbone attivo sono coinvolti nell'adsorbimento del tiofene e del toluene, è evidente che queste due specie competono per l'accesso ai pori e l'adsorbimento sui siti attivi, qualunque sia la loro natura. Il toluene risulta favorito in questa competizione dal fatto che la sua concentrazione nella soluzione è molto più elevata rispetto a quella del tiofene.

Tutti i campioni di MCM-22 a diverso rapporto silicio/alluminio sono in grado separare il tiofene da soluzioni tiofene/isottano, seppure in misura diversa. Le loro prestazioni come adsorbenti sono condizionate dal grado di purezza della fase MCM-22 e, per la fase pura, dal valore del rapporto Si/Al: al crescere di questo le prestazioni peggiorano. L'adsorbimento del tiofene sembra avvenire in due stadi. Le quantità di tiofene adsorbite nel primo e nel secondo stadio corrispondono alle concentrazioni dei siti acidi e dei gruppi silanolici, rispettivamente, che a loro volta dipendono dal valore del rapporto silicio/alluminio. Il coinvolgimento di siti acidi e silanolici è all'origine dell'adsorbimento reattivo del tiofene. La struttura della MCM-22 ha un ruolo cruciale nel determinare questo tipo di adsorbimento: per il campione a Si/Al = 9, nel quale un insufficiente controllo delle variabili di sintesi ha condotto alla co-cristallizzazione di ferrierite, il fenomeno si verifica in modo molto meno marcato di quanto prevedibile in base all'elevato valore di acidità.

Il comportamento sperimentale delle zeoliti MCM-22 a diverso rapporto silicio/alluminio per l'adsorbimento del tiofene da soluzioni tiofene/isottano è stato modellato con quattro diverse equazioni (Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Dubinin-Radushkevich), selezionando la migliore attraverso una procedura di regressione non lineare. Per rendere più accurata la selezione, la procedura ha impiegato cinque diverse funzioni d'errore. Il miglior set di parametri per l'equazione selezionata, che è risultata quella di Langmuir-Freundlich, è stato scelto sulla base dell'errore normalizzato minimo. Con la stessa procedura è stato modellato il comportamento sperimentale della MCM-22 a Si/Al = 21 per l'adsorbimento del toluene da soluzioni toluene/isottano, che è risultato correlabile anch'esso attraverso l'equazione di Langmuir-Freundlich. I set di parametri che appaiono nelle equazioni di Langmuir-Freundlich per l'adsorbimento del tiofene e del toluene rispettivamente da soluzioni tiofene/isottano e toluene/isottano per la MCM-22 a Si/Al = 21 sono stati impiegati in un'equazione di Langmuir-Freundlich formulata in modo da tener conto della competizione tra tiofene e toluene. Questa equazione si è mostrata in grado di descrivere l'andamento sperimentale dell'adsorbimento di tiofene da soluzioni tiofene/toluene/isottano, il cui contenuto in tiofene e toluene simula il contenuto in composti organosolfurati e aromatici delle benzine. Benché a carattere empirico, l'equazione di Langmuir-Freundlich così esplicitata permette di affrontare il primo stadio

di un eventuale design di processo basato su MCM-22 a $\text{Si/Al} = 21$, l'adsorbente dalle migliori prestazioni tra quelli considerati nel presente lavoro.