

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Catalizzatori polifunzionali per la sintesi

di

Metil Isobutil Chetone

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Francesco Fazzini

RELATORE

Chiar.mo Prof. Fabrizio Cavani

CORRELATORE

Trentini Leonardo

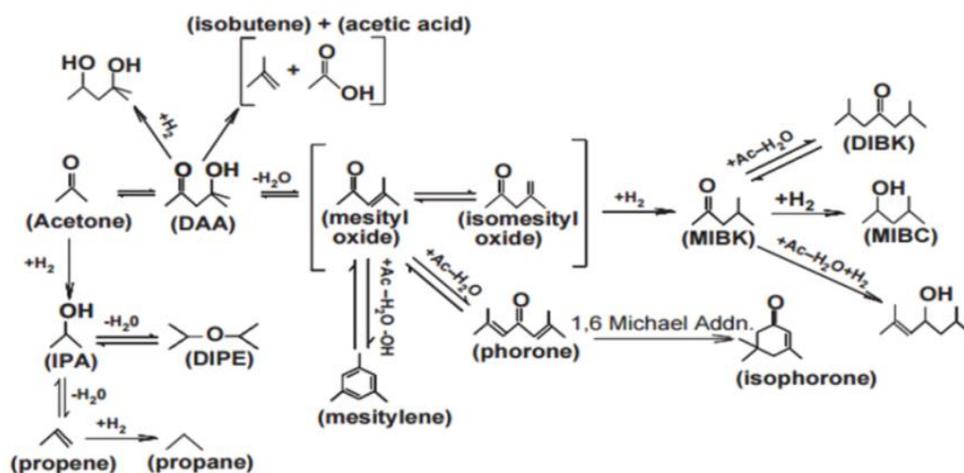
Dott.ssa Juliana Velasquez Ochoa

Sessione II

Anno Accademico 2015-2016

Abstract

In this work, we have examined the activity and selectivity of new catalysts for the single-stage production of methyl isobutyl ketone (MIBK, 4-methyl-2-pentanone) from acetone (both in liquid and gas phase), using a fixed bed reactor operated in the temperature range between 373 and 473 K. The main reaction pathways for the synthesis of MIBK from acetone are given in Fig.1. The first step is the self condensation of acetone to diacetone alcohol (DAA, 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone); the second step is the dehydration of DAA to mesityl oxide (MO, 4-methyl-3-penten-2-one); the final step is the selective hydrogenation of the carbon-carbon double bond of MO to form MIBK. The most commonly observed side reactions are over-condensations and unselective hydrogenations (also shown in Fig.1). Two types of catalysts were studied: i) Pd supported on MgO-SiO₂ mixed oxides with ratio of Mg to Si, synthesized using Ohnishi's method and ii) Pd supported on alumina doped with 5% or 10% of MgO. The different Mg-Si and Mg-Al catalysts were characterized by different techniques (XRD, BET, SEM, NH₃-TPD and CO₂-TPD) and tested under different conditions in the condensation of acetone to diacetone alcohol and its dehydration to mesityl oxide to enhance the activity. Palladium was chosen as metal component, and its hydrogenation activity was studied. A low hydrogenation activity negatively affects the acetone conversion and promotes the production of mesityl oxide. Hydrogenation conditions being too severe may favor the unwanted hydrogenation of acetone to 2-propanol and of MIBK to methyl isobutyl carbinol (MIBC, 4-methyl-2-pentanol) but this effect is less detrimental to the MIBK selectivity than an insufficient hydrogenation activity.



Sommario

Sommario.....	5
1.INTRODUZIONE	9
1.1 Acetone	9
1.1.1 Metodi di produzione dell'acetone.....	11
1.1.2 Produzione e consumo mondiale di acetone	16
1.1.3 Informazioni sulla sicurezza nell'uso dell'acetone	20
1.2 Metil Isobutil Chetone.....	21
1.2.1 Sintesi del Metil Isobutil Chetone.....	24
1.2.2 Produzione e consumo mondiale di MIBK.....	34
1.2.3 Scheda di sicurezza del Metil Isobutil Chetone	37
1.2.4 Prodotti secondari del processo produttivo	38
2. Design del catalizzatore	43
2.1 Stato dell'arte	43
2.2 Catalizzatori per l'idrogenazione di chetoni α,β -insaturi.....	51
3. PARTE SPERIMENTALE.....	57
3.1 SINTESI DEI CATALIZZATORI	57
3.1.1 Catalizzatori con supporto di allumina.....	57
3.1.2 Catalizzatori a base di ossidi di silicio e magnesio	59
3.2 Tecniche per la caratterizzazione dei catalizzatori.....	61
3.2.1 Spettroscopia di diffrazione a raggi X (XRD).....	61
3.2.2 Determinazione dell'acidità e della basicità in programmata di temperatura (TPD).....	64
3.2.3. Determinazione dell'area superficiale.....	65
3.2.4 Caratterizzazione tramite microscopia elettronica a scansione (SEM)	68

3.3	Apparato per la conduzione delle prove catalitiche	71
3.4	Metodi di analisi effluenti di reazione	72
3.4.1	Analisi qualitativa via GC/MS e quantitativa tramite gas cromatografia	72
3.4.2	Analisi quantitativa dell'acqua con metodo Karl Fischer	75
4.	Risultati e discussione.....	79
4.1	Test catalitici della resina Amberlyst® CH28	79
4.2	Caratterizzazione e test catalitici dei catalizzatori a base di allumina	86
4.2.1	Caratterizzazione XRD.....	86
4.2.2	Caratterizzazione BET	87
4.2.3	Caratterizzazione TPD	87
4.2.3	Caratterizzazione al SEM.....	90
4.2.4	Test di reattività catalitica	92
4.3	Caratterizzazione e test catalitici dei catalizzatori MSO	96
4.3.1	Caratterizzazione XRD.....	96
4.3.2	Caratterizzazione BET	97
4.3.3	Caratterizzazione TPD	98
4.3.4	Caratterizzazione al SEM.....	99
4.3.5	Test di reattività catalitica	101
5.	Conclusioni	124

Abbreviazioni:

MIBK: Metil isobutil chetone

IPA: Isopropil alcool

DAA: Diacetone alcool

MO: Mesityl ossido

DIBK: Diisobutil chetone

MIBC: Metil isobutil carbinolo

TAA: Triacetone alcool

S: Selettività

X: Conversione

LHSV: Liquid Hourly Space Velocity

1.INTRODUZIONE

Il lavoro di tesi qui presentato si basa sul lavoro sperimentale svolto in collaborazione tra il Gruppo di Sviluppo Processi del Dipartimento di Chimica Industriale dell'Università di Bologna e la società Versalis spa del gruppo Eni.

Il progetto ha avuto come argomento la valorizzazione dell'acetone, ottenuto come coprodotto dalla produzione del fenolo.

E' noto come i due prodotti abbiano mercati differenti, e la quantità di acetone prodotta è superiore alla richiesta di mercato. Pertanto, lo sviluppo di nuovi processi che possano portare alla sua valorizzazione mediante trasformazione in un prodotto richiesto dal mercato costituisce un obiettivo importante per Versalis [Rajeev M.Pandia; The phenol-acetone value chain: prospect and opportunities, 2013]

1.1 Acetone

L'acetone è il primo della serie dei chetoni alifatici. A temperatura ambiente si presenta come un liquido incolore, infiammabile e dall'odore pungente; è completamente miscibile con l'acqua e altri solventi organici, le proprietà chimiche fisiche sono riportate in tabella n.1. Trova impiego come “*building block*” nella sintesi di altri composti quali: metil metacrilato (MMA), bisfenolo A, di acetone alcool, metil isobutil chetone, isoforone, prodotti farmaceutici e cosmetici. L'acetone è un ottimo solvente che trova applicazione nella produzione e lavorazione di gomme, cere, resine, oli lubrificanti ed altri prodotti chimici.

[“*Acetone*”, Kirk Othmer, vol. 1, pp. 160-177]

Industrialmente la maggior parte dell'acetone è ottenuta come co-prodotto nella produzione del fenolo dal cumene. Nel processo di sintesi del fenolo dal cumene, processo Hock, il benzene è alchilato a cumene e poi ossidato a cumene idroperossido il quale si scinde in fenolo e acetone. La produzione mondiale di acetone dipende quindi da quella del fenolo. La deidrogenazione dell'isopropanolo ad acetone è il processo di sintesi alternativo più impiegato dall'industria per sopperire al processo del fenolo, se per motivi economici la produzione del fenolo, e quindi dell'acetone, subisce dei cali.

Osservando il trend di produzione dell'acetone nel corso del tempo si può osservare come sia in costante aumento. Nel 1990 la produzione mondiale di acetone raggiunse i 3 mln di tonnellate all'anno, nel 1999 4,27 mln di tonnellate e nel 2011 si superarono le 6 mln di tonnellate, mentre dalle previsioni fatte, nel 2017 si arriverà ad una produzione di acetone che supererà le 8 mln di tonnellate. I principali attori di questo scenario sono compagnie quali Shell Chemical Co, Ineos Phenol, Honeywell, Cepsa Quimica, Sinopec, Kumho P&B Chemicals Inc, The Dow Chemical Co, Formosa Chemicals and Fibre Corp, Mitsui Chemicals Inc and Sabic Innovative.

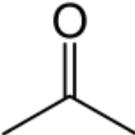
	
Dimetilchetone; β-chetopropano, Acetone	
Formula bruta	C_3H_6O
Massa molecolare	58,08 g/mol
Aspetto	Liquido incolore
Densità (g/cm ³ , in c.s.)	0,79 (20°C)
Solubilità in acqua (20 °C)	Completamente miscibile
Temperatura di fusione	-95,4°C (177,8 K)
Temperatura di ebollizione	56,2°C (329,4 K)

Tabella n.1. Proprietà chimico-fisiche dell'acetone

1.1.1 Metodi di produzione dell'acetone

La produzione di acetone antecedente alla Prima Guerra Mondiale era affidata alla decomposizione del calcio acetato ottenuto dalla distillazione del legno. All'epoca l'acetone trovava impiego in svariati ambiti, per sciogliere l'acetilene compresso, per la produzione delle pellicole fotografiche, in farmacia come denaturante dell'alcool, per la produzione di cellulosa, come solvente per vernici etc. Con lo sviluppo e il brevetto di produzione della Cordite, nuovo esplosivo simile alla dinamite (consistente di 58% nitroglicerina, 37% nitrocellulosa e 5% vasellina, idrocarburi saturi con più di 25 atomi di carbonio) da parte di Sir James Dewar e Dr W Kellner, l'acetone trovò applicazione come solvente nella produzione della miscela esplosiva, la quale era così estrusa in filamenti di misure diverse. Ed è grazie a questo nuovo esplosivo necessario all'esercito Britannico come propellente per i cannoni che durante la prima guerra mondiale la produzione di acetone ebbe un forte impulso, le necessità di acetone a scopo bellico ammontavano a circa 2000 tonnellate alla settimana. La produzione dall'acetato di calcio non era sufficiente a soddisfare le necessità dell'industria bellica, così s'iniziarono a sviluppare nuovi metodi per la produzione di acetone, tra le quali: dalle alghe che per fermentazione alla presenza di sodio carbonato o soda producevano il chetone, dalla fermentazione di biomassa, dall'alcool etilico ad aceto, etc. [Lloyd C.Cooley, *Acetone, Industrial and Engineering Chemistry*, 29,1399 (1937)]

Il metodo di produzione dell'acetone che durante la prima guerra mondiale ebbe maggior successo e trovò applicazione su scala industriale fu il processo ABE (acetone-butanolo-etanolo) sviluppato dal chimico Chaim Weizmann. Questo processo è composta da una sintesi fermentativa (Fig.1) per opera dei lieviti *Clostridium acetobutylicum* impiegando come materia prima l'amido, che permette di ottenere una miscela suddivisa in 3 parti di acetone, 6 parti di butanolo e 1 parte di etanolo. [www.microbiologysociety.org, D. Muthusamy, I. Fisher, "Acetone", *Kirk Othmer*, vol. 1, pp. 160-177]

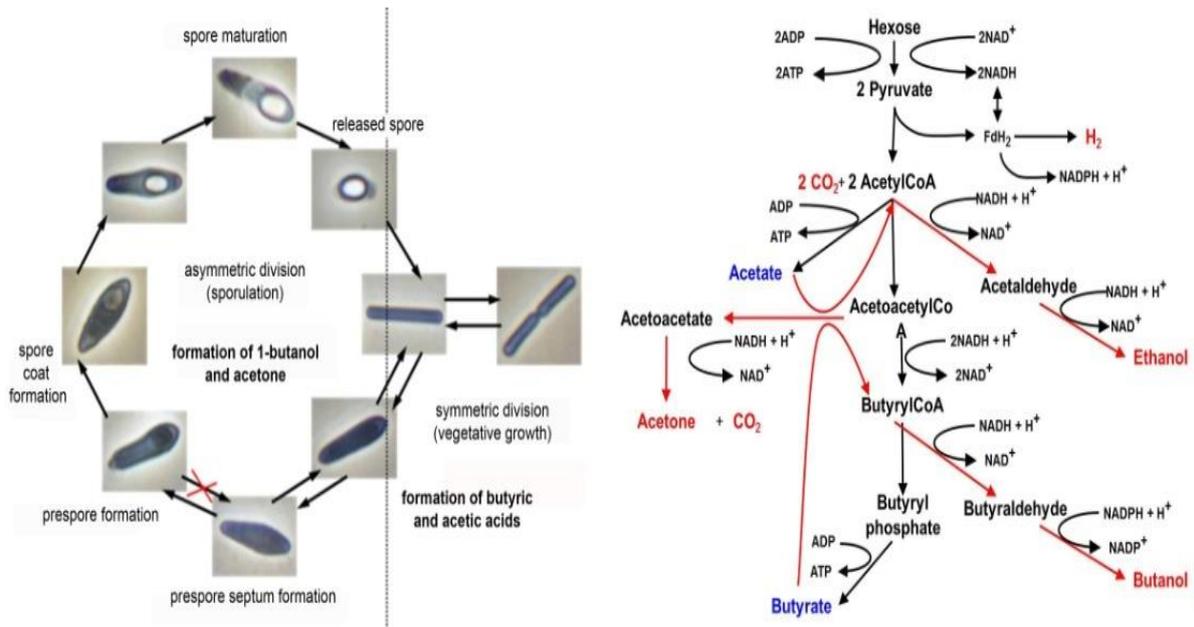


Figura n.1. Ciclo di vita e schema semplificato del metabolismo del Clostridium acetobutylicum

[Perspectives of Biobutanol Production and Use; Petra Patakova, Daniel Maxa, Mojmir Rychtera, Michaela Linhova, Petr Fribert, Zlata Muzikova, Jakub Lipovsky, Leona Paulova, Milan Pospisil, Gustav Sebor and Karel Melzoch; Institute of Chemical Technology Prague, Czech Republic]

Dal 1944 per l'acetone si scoprì una nuova via di produzione con lo sviluppo del processo Hock, per merito dei chimici H. Hock e S. Lang. Questo processo permette d'ottenere fenolo ed acetone dal cumene. In questo processo il prodotto di principale interesse è il fenolo il quale viene convenientemente preparato passando attraverso la formazione di un intermedio, il cumene o isopropilbenzene, partendo da benzene e propilene tramite una normale reazione di sostituzione elettrofila aromatica (in questo caso si tratta di un'alchilazione di Friedel-Crafts) catalizzata da un acido di Lewis quale l'alluminio tricloruro o l'acido fosforico, più economico del precedente e quindi industrialmente preferito; la reazione viene normalmente condotta in fase gassosa, a 250°C e alla pressione di 30 atmosfere. Il meccanismo è il seguente:

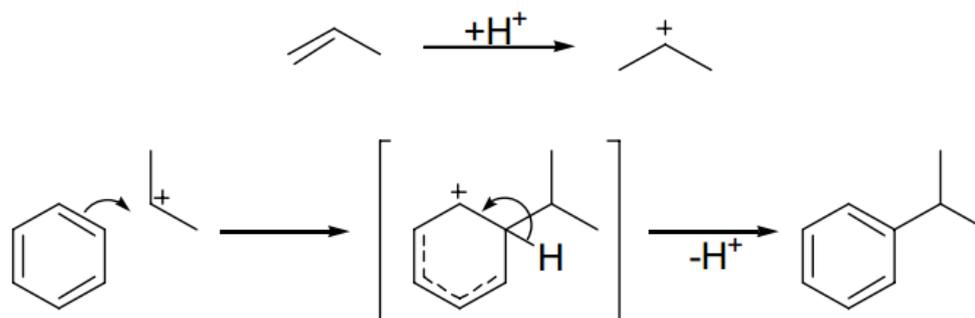
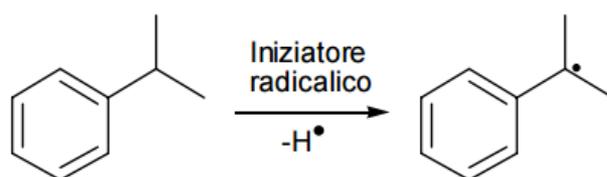


Fig.2 Meccanismo di sintesi del Cumene dal Propile e Benzene

Lo stadio successivo prevede l'ossidazione del cumene da parte dell'ossigeno dell'aria in presenza di quantità catalitiche di iniziatore radicalico (benzoin perossido, ad esempio) ed in condizioni lievemente basiche:

Innesco



Propagazione

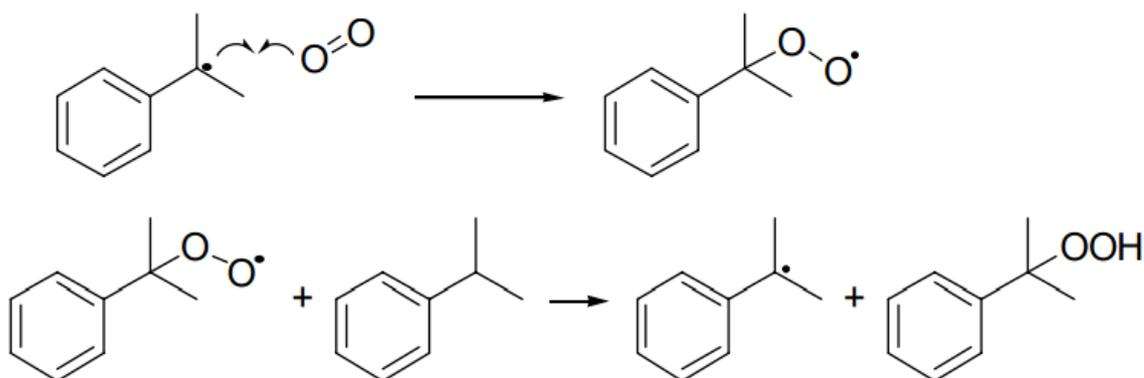


Fig.3. Meccanismo di sintesi del Cumene idroperossido dal Cumene.

Il cumene idroperossido viene quindi idrolizzato in ambiente acido per dare fenolo e acetone, tramite trasposizione dell'intermedio che si forma:

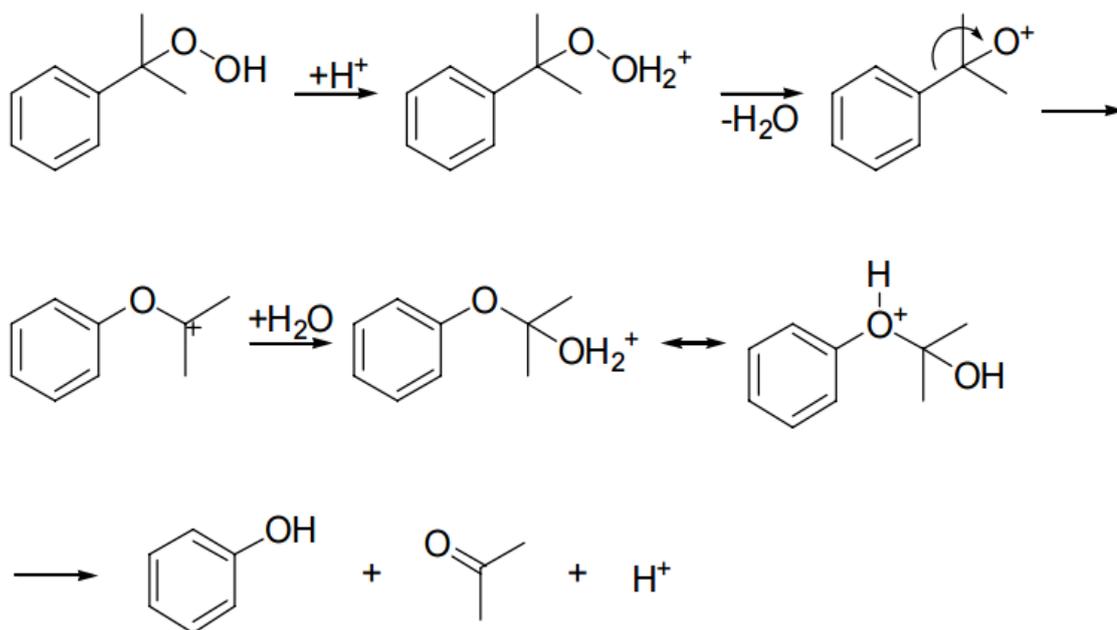


Fig.3. Meccanismo di sintesi del Fenolo e dell'Acetone dal Cumene idroperossido.

La conversione del cumene passa attraverso la formazione dell'idroperossido; la protonazione e la seguente trasformazione nel gruppo fenilico con la produzione di uno ione carbonio stabilizzato dall'etere fenilico presente come intermedio. Lo ione reagisce poi per formare fenolo e acetone.

La reazione è effettuata in due reattori: nel primo, che opera ad una temperatura di 90-100°C ed ad una pressione di 6 bar in aria, si ha la formazione del cumene idroperossido. Per aumentare la resa è aggiunta una soluzione di soda (il valore di pH è 7-8). La resa finale è del 30% circa.

Il cumene non convertito è separato dall'idroperossido mediante distillazione e l'idroperossido è concentrato fino al 90%. La rottura catalitica del legame dell'idroperossido avviene con l'aggiunta dello 0.1-2% di acido solforico al 40% alla temperatura di ebollizione della soluzione, successivamente raffreddata dall'evaporazione dell'acetone. Per evitare la formazione di sottoprodotti il tempo di contatto deve essere compreso tra 45-60 secondi. Il prodotto di reazione è neutralizzato da una soluzione diluita di soda o una soluzione di fenolato e, dopo separazione del catalizzatore, la soluzione è separata nei suoi costituenti tramite distillazione. L'acetone

grezzo è distillato come prima frazione e raffinato tramite un lavaggio alcalino seguito da una distillazione per ottenere il prodotto puro. Dal fondo della prima colonna di distillazione viene recuperato il cumene e rimesso nel processo. Il fenolo grezzo, ottenuto da un'apposita colonna di distillazione, viene purificato tramite una distillazione estrattiva con acqua. Dopo la ri-distillazione si ottiene fenolo puro al 99.9%.

[M. Weber, M. Kleine-Boyamann, "Phenol", Ullmann, vol. 26, pp. 503-519]

Ad oggi il processo Hock è la principale fonte di acetone, la cui produzione è strettamente legata da questo processo a quella del fenolo. Con questa via di sintesi si ottiene circa il 95% della produzione mondiale di fenolo.

La reazione fu sviluppata nel 1944 da H. Hock e S. Lang ma ne venne poi implementata la tecnologia dopo la seconda guerra mondiale da The Distillers Co. in Gran Bretagna e da Hercules Powder Company negli USA; il primo impianto venne costruito nel 1952 ad Shawinigan, Canada, con una produzione di 8000 t/a e successivamente molte altre aziende decisero di sfruttare questa tecnologia. I più grandi produttori di fenolo al mondo che sfruttano il processo Hock sono INEOS Phenol (Europa e USA), Sunoco (USA), Mitsui (Giappone e Singapore), Shell (USA).

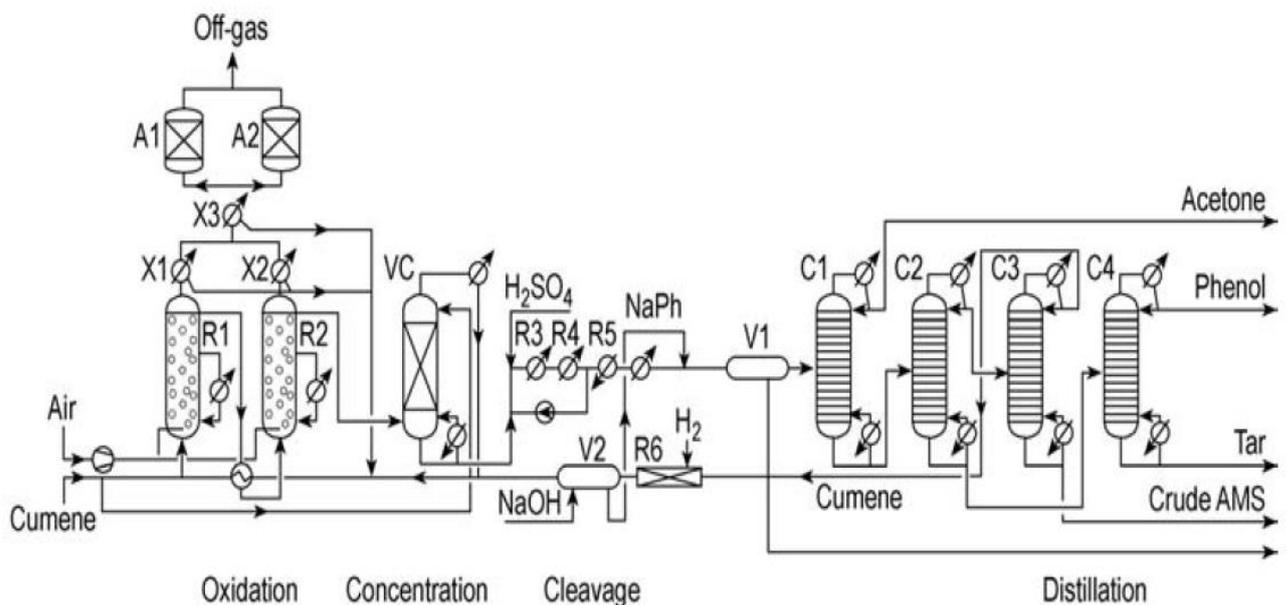


Fig.4 Schema d'impianto di produzione del fenolo a partire dal cumene. R1,R2 reattore d'ossidazione del cumene; X1-X3 condensatori; A1-A2 carboni attivi per adsorbimento; VC colonna di distillazione sottovuoto; R3-R5 reattore di rottura dell'idroperossido; V1 neutralizzazione ; C1 colonna dell'acetone ; C2 colonna del cumene ; C3 colonna dell' AMS ; C4 colonna del fenolo ; R6 reattore d'idrogenazione; V2 scrubber per il cumene.

[M. Weber, M. Kleine-Boyamann, "Phenol", Ullmann, vol. 26, pp. 503-519]

1.1.2 Produzione e consumo mondiale di acetone

L'acetone è un composto chimico che trova impiego come "building block" nella sintesi di altri composti quali: metil metacrilato (MMA), bisfenolo A, metil isobutilchetone (MIBK) ed essendo un ottimo solvente, il suo utilizzo nella produzione e lavorazione di gomme, cere, resine, oli lubrificanti non è da sottovalutare. Nel 2013 l'uso dell'acetone per la sintesi di metilmetacrilato (MMA) e l'impiego come solvente sono state le applicazioni principali, seguite dalla produzione di bisfenolo A e prodotti di condensazione come: di aceton alcool (DAA), metil isobutil chetone (MIBK), metil isobutil carbinolo (MIBC) e isoforone, come riportato in fig.4. La produzione di MIBK ha riguardato il 9% dell'acetone consumato a livello mondiale.

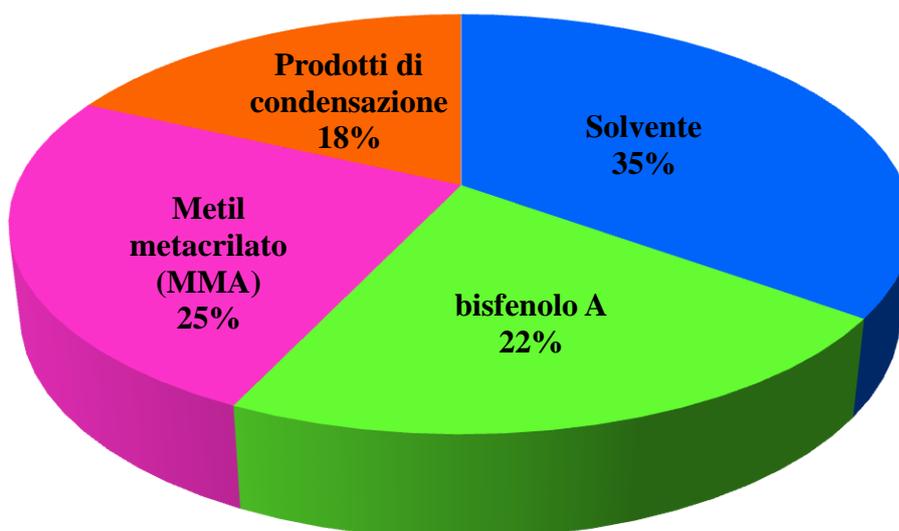


Fig.5. Applicazioni dell'acetone consumato a livello mondiale.

Sempre riferendoci al 2013, la capacità produttiva dell'acetone distribuita per area geografica era così diversificata: 1,98 milioni di tonnellate negli USA, 1,99 milioni di tonnellate in Europa (considerando anche la capacità produttiva dell'industria Russia), 3,28 milioni di tonnellate in Asia e 0,35 milioni di tonnellate per l'area del Sud America ed Africa; per un totale di 7,6 milioni di tonnellate prodotte, come riportato in figura 5. Tale capacità produttiva è stata corrispondente alla domanda di mercato, geograficamente

suddivisa in modo analogo alla capacità produttiva: 1,70 milioni di tonnellate negli USA, 1,52 milioni di tonnellate in Europa, 2,28 milioni di tonnellate in Asia, 0,47 milioni di tonnellate nel sud America ed Africa, come riportato in figura 5, per un totale di 5,97 milioni di tonnellate prodotte nel 2013. Dalle analisi di mercato si stima che la domanda mondiale di acetone aumenterà dalle circa 6 mln di tonnellate del 2013 alle circa 8 mln di tonnellate nel 2020, con l'Asia in testa con una crescita del 5% seguita dagli USA con un 2%, l'Europa con 1,5% . [*“Acetone”, Kirk Othmer, vol. 1, pp. 160-177; S. Sifniades, A. B. Levy, H. Bahl, “Acetone”, Ullmann, vol.1 pp.257-275*]



Fig.6. In senso orario da sinistra: produzione, consumo e surplus di acetone per rispettive aree geografiche

[Rajeev M.Pandia; *The phenol-acetone value chain: prospect and opportunities, 2013*]

La stima di crescita della domanda mondiale d'acetone non è solo dovuta alla sua applicazione come solvente, ma dalla crescente necessità dei prodotti per i quali l'acetone costituisce la materia prima di sintesi. Studiando quindi le previsioni di crescita nella domanda mondiale di tali materiali si osserva come sia prevista una crescita del 4% per il bisfenolo A al 2020, dell'1% per MMA, del 3% per i prodotti di condensazione tra cui MIBK e del 3% per l'applicazione come solvente.

Si può comprendere come la produzione dell'acetone sia strettamente legata all'andamento del mercato del fenolo. Ed appunto focalizzandosi sulla produzione e sul consumo mondiale del fenolo si può osservare che nel 2013 la produzione mondiale di fenolo ammontava ad 11,6 milioni di tonnellate ed una domanda globale da parte dell'industria di 10 milioni di tonnellate, com'è riportato nella figura 6 suddivise per aree geografiche.

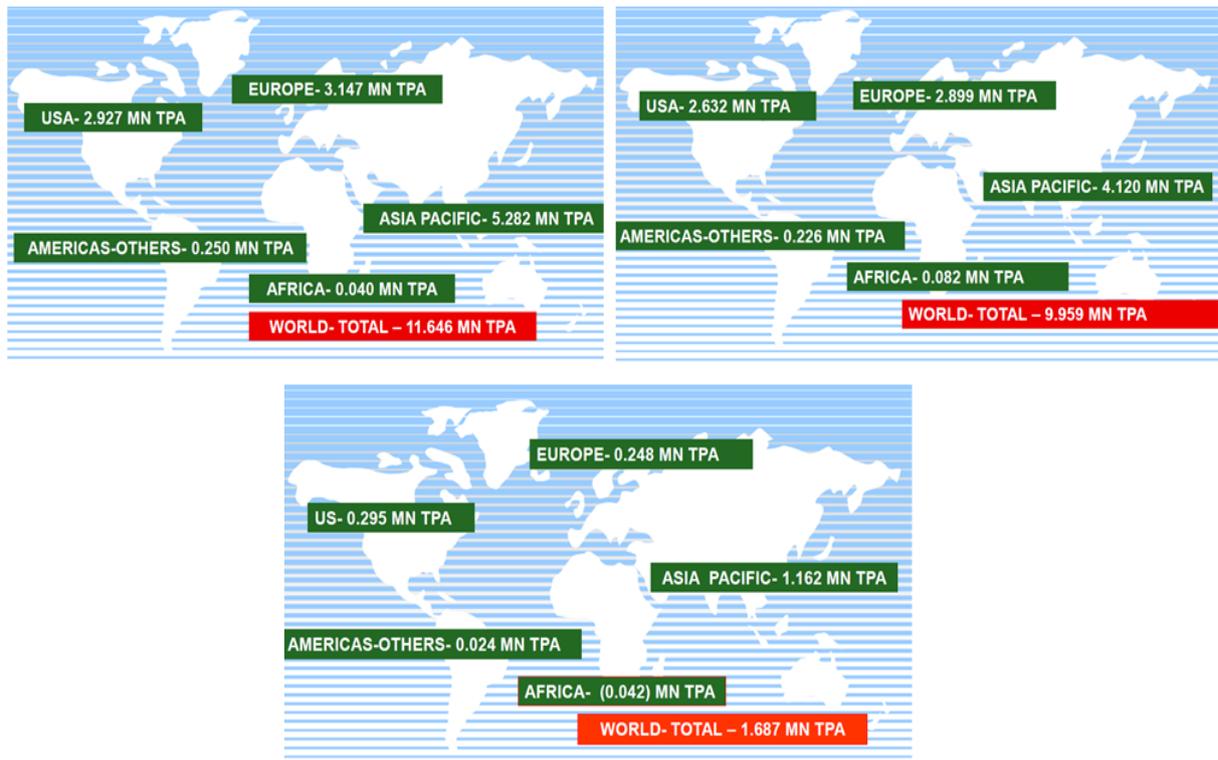


Fig.8. In senso orario da sinistra: produzione, consumo e surplus di fenolo per rispettive aree geografiche

[Rajeev M.Pandia; *The phenol-acetone value chain: prospect and opportunities*, 2013]

Le stime di crescita della domanda che prevedono un aumento dai 10 milioni di tonnellate del 2013 alle 15 milioni di tonnellate del 2020. A guidare questa crescita sarà soprattutto a domanda del mercato asiatico per il quale è previsto un aumento del 6%, seguito dagli USA con un 3%, Europa con il 2%. L'aumento del consumo di fenolo, come nel caso dell'acetone, è dovuta ad una maggior richiesta dei prodotti per i quali esso costituisce la materia prima di partenza, e quindi si prevede che si avrà un aumento del 6% nel consumo di bisfenolo A, del 2% nella produzione di resine fenoliche, del 3% di anilina e cicloesanone e del 2% per le altre applicazioni.

Quindi capire l'acetone nei prossimi anni, subirà un aumento della quantità prodotta non necessariamente legata all'aumento della sua domanda, ma soprattutto legata all'aumento della domanda del fenolo, che è per la maggior parte prodotto con la tecnologia Hock. È quindi importante trovare una via di valorizzazione dell'acetone che permetta l'assorbimento da parte del mercato. Una di queste possibilità è anche la produzione di MIBK come sarà spiegato nel paragrafo successivo. [M. Weber, M. Kleine-Boyamann, "Phenol", Ullmann, vol. 26, pp. 503-519; *The phenol-acetone value chain: prospect and opportunities*; Rajeev M.Pandya, Seul 2013]

1.1.3 Informazioni sulla sicurezza nell'uso dell'acetone

L'acetone (numero CAS 67-64-1; numero REACH 01-2119471330-49-XXXX) è un composto chimico organico che a temperatura ambiente si presenta come un liquido incolore. È classificato come liquido infiammabile è quindi consigliato mantenere i flaconi di acetone lontano da fonti di calore, fiamme e ogni fonte d'innesco (H225, P210). Può causare irritazione agli occhi, sonnolenza e vertigini (H319, H336) perciò è consigliato di non respirare e venire in contatto con i vapori in caso contrario è importante togliere eventuali lenti a contatto e sciacquare accuratamente e per parecchi minuti gli occhi (P261; P305 + P351 + P338). Per i motivi che sono stati spiegati in precedenza la manipolazione dell'acetone dev'essere condotta dal lavoratore che indossi i dispositivi di protezione individuale per limitare l'esposizione della persona ai vapori e al contatto con i tessuti biologici. Lo stoccaggio dev'essere eseguito in un ambiente lontano da fonti di calore e d'innesco, l'ambiente dev'essere ben ventilato per evitare l'accumulo di eventuali vapori. In ogni caso sia durante la manipolazione e lo stoccaggio dell'acetone si devono evitare perdite e/o sversamenti nell'ambiente, i rifiuti contenenti l'acetone devono essere smaltiti come prodotti chimici.

1.2 Metil Isobutil Chetone

Metil isobutil chetone (MIBK, 4-metil-2-pentanone) è un liquido incolore facilmente infiammabile e irritante, le proprietà chimiche fisiche sono riportate nella tabella n.2. Dopo il metil metacrilato e il bisfenolo A è il terzo prodotto ottenuto dall'acetone. Il MIBK è un importante prodotto chimico che trova applicazione in diversi ambiti industriali:

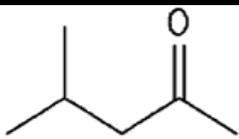
 4-metil-2-pentanone	
Formula bruta	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$
Massa molecolare	100,16 g/mol
Aspetto	Liquido incolore
Densità (g/cm^3 , in c.s.)	0,80 (20°C)
Solubilità in acqua (20 °C)	~ 18 - 20 g/l (20 °C)
Temperatura di fusione	-84 °C (189 K)
Temperatura di ebollizione	116 °C (389 K)

Tabella n.2. Proprietà chimiche fisiche del metil isobutil chetone (MIBK)

Applicazione come solvente

Il MIBK è utilizzato come solvente industriale per la lavorazione di nitrocellulose, resine epossidiche, viniliche, alchidiche, uretaniche, acriliche per ottenere dei rivestimenti polimerici o no. Questa sua applicazione come solvente è dovuta alla sua aggressività chimica e alla sua volatilità. Grazie a queste sue proprietà solventi MIBK sostituisce i solventi esterei come n-butil acetato (solvente estereo meno potente di quelli chetonici) e contribuisce alla riduzione dei composti organici volatili (VOC), poiché essendo più chimicamente aggressivo, permette di utilizzare meno solvente. È impiegato come

solvente di reazione o di estrazione, per la sua bassa solubilità in acqua, in campo farmaceutico per la produzione di penicillina (e altri antibiotici) e pesticidi. È utilizzato anche in campo minerario per l'estrazione di elementi quali tantalio, niobio, afnio, zirconio. Trova applicazione anche come solvente nella produzione del gas lacrimogeno CS utilizzato dalle forze di polizia. Si utilizza MIBK per la purificazione degli acidi grassi e per eliminare le paraffine dagli olii minerali. Altre applicazioni riguardano il suo utilizzo come detergente per gli strumenti di verniciature negli impianti automobilistici e di formulazione di adesivi. La crescita del consumo di MIBK come solvente si prevede sarà modesta nei prossimi anni. [D. Muthusamy, I. Fisher, "Methyl Isobutyl Ketone", Kirk Othmer vol. 16, pp. 329-355, Jan. 2011]

Antiozonante

MIBK è utilizzato come materia prima per la produzione di antiozonanti per materiali polimerici, principalmente per la produzione di N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiammina (6PPD), il cui consumo dipende fortemente dall'industria delle gomme. Il 6PPD è utilizzato nella protezione delle insaturazioni presenti nelle gomme come la gomma naturale, la stirene-butadiene o la nitrile-butadiene dall'azione degenerativa dell'ozono soprattutto quando il materiale polimerico esposto agli agenti atmosferici subisce continue sollecitazioni che ne causano una screpolatura superficiale. Alcuni oggetti di uso comune nei quali è possibile trovare il 6PPD come agente antiozonante sono le cinture, pneumatici, tubazioni. Il mercato degli antiozonanti per materiali polimerici è in crescita soprattutto nel panorama industriale asiatico ed in particolare quello cinese. [D. Muthusamy, I. Fisher, "Methyl Isobutyl Ketone", Kirk Othmer vol. 16, pp. 329-355, Jan. 2011]

Tensioattivi acetilenici

I dioli acetilenici, formati dalla reazione fra MIBK e acetilene sono utilizzati per la produzione di tensioattivi acetilenici non ionici. Questi tensioattivi sono utilizzati per aumentare la bagnabilità o come agente antischiuma, disperdenti, coadiuvanti di macinazione e fluidizzanti i quali trovano applicazione nella lavorazione d'inchiostri, vernici, adesivi, detergenti industriali e civili e nell'industria tessile, del cemento e siderurgica. [D. Muthusamy, I. Fisher, "Methyl Isobutyl Ketone", Kirk Othmer vol. 16, pp. 329-355, Jan. 2011]

Il processo di sintesi si basa sulla reattività del gruppo carbonilico dell'acetone che in opportuno ambiente di reazione è sottoposto a condensazione aldolica con una seconda molecola di acetone per fornire il diacetone alcol, il quale disidrata a mesitil ossido il quale è poi idrogenato per ottenere il prodotto finale metil isobutil chetone. La sintesi del MIBK può essere svolta in più passaggi in reattori in sequenza in ognuno dei quali è svolto un singolo passaggio del processo produttivo oppure in un unico reattore dotato di un catalizzatore polifunzionale capace di catalizzare l'intera via di sintesi.

[D. Muthusamy, I. Fisher, "Methyl Isobutyl Ketone", Kirk Othmer vol. 16, pp. 329-355, Jan. 2011]

La produzione e il consumo di MIBK sono elementi in continua evoluzione, nel 2011 il consumo mondiale di MIBK fu di 310 mila tonnellate, mentre nel 2016 si prevede di raggiungere le 374 mila tonnellate. Le previsioni di crescita del consumo del MIBK si basano sull'aumento della domanda dei prodotti per i quali esso costituisce la materia prima di partenza o di ausilio alla lavorazione. È questa la causa del crescente consumo del MIBK, soprattutto grazie all'industria cinese che rappresenta la maggior consumatrice di MIBK appunto per la produzione di antiozonanti e l'uso come solvente. Le previsioni sul consumo di Metil Isobutil Chetone prospettano un aumento del 8,5% in Asia, del 1,5% negli USA ed Europa, scenario nel quale il ruolo da protagonista è affidato all'industria e al mercato Cinese. Infatti la Cina, negli ultimi anni è divenuta la principale nazione produttrice e consumatrice di MIBK passando da 85 mila t/a nel 2009 a superare tutte le altre aree produttrici nel 2015 con una produzione di circa 150 mila t/a.

[Worldwide chemical profile: MIBK; Source: ICIS Chemical Business; Aug. 24, 2009]

1.2.1 Sintesi del Metil Isobutil Chetone

L'acetone è il principale reagente di partenza per la produzione di MIBK. Indipendentemente dalla tecnologia di processo utilizzata, la sintesi del metil isobutil chetone parte dalla reazione di condensazione chetonica di due molecole di acetone a formare una molecola di diacetone alcol (DAA, 4-Idrossi-4-metilpenta-2-one). Dalla disidratazione del diacetone alcol si ottiene il mesitil ossido (MO, 4-Metilpenta-3-en-2-one) che sottoposto a idrogenazione porta all'ottenimento del metil isobutil chetone e del metil isobutil carbinolo (MIBC, 4-Metil-2-pentanol, prodotto d'idrogenazione successiva del MIBK), come riportato nello schema di reazione seguente:

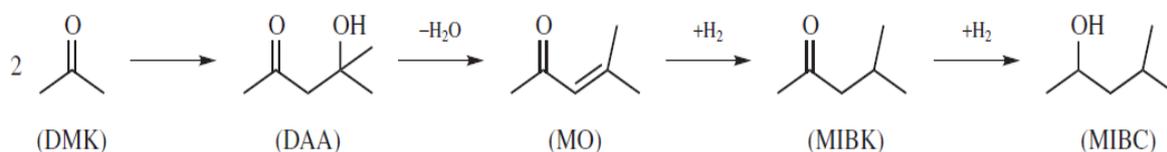


Fig.10 Schema delle reazioni di sintesi del MIBK dall'acetone (dimetil chetone, DMK).

[D. Muthusamy, I. Fisher, "Methyl Isobutyl Ketone", Kirk Othmer vol. 16, pp. 329-355, Jan. 2011]

Numerose reazioni parassite avvengono durante ogni passaggio della sintesi. Dalla disidratazione del DAA non si ottiene solamente il mesitil ossido, ma come reazione parassita principale anche l'isomero, l'isomesitil ossido (Iso-MO, 4-Metil-4-penta-2-one). Il DAA può essere soggetto a un'ulteriore condensazione chetonica con un'altra molecola di acetone, formando così due tipologie di triacetone alcol (TAA, 2,6-Diidrossi-2,6-dimetil-4-eptanone ed 2,4-Diidrossi-2,4-dimetil-6-eptanone). Anche il MO formato dalla disidratazione del DAA è in grado di reagire con l'acetone tramite condensazione chetonica formando un trimero (schema di reazione figura n.11) che può formarsi anche dalla parziale disidratazione del TAA asimmetrico. Il trimero può essere soggetto ad disidratazione per formare così composti piranosici insaturi, come mostrato nello schema di reazione seguente.

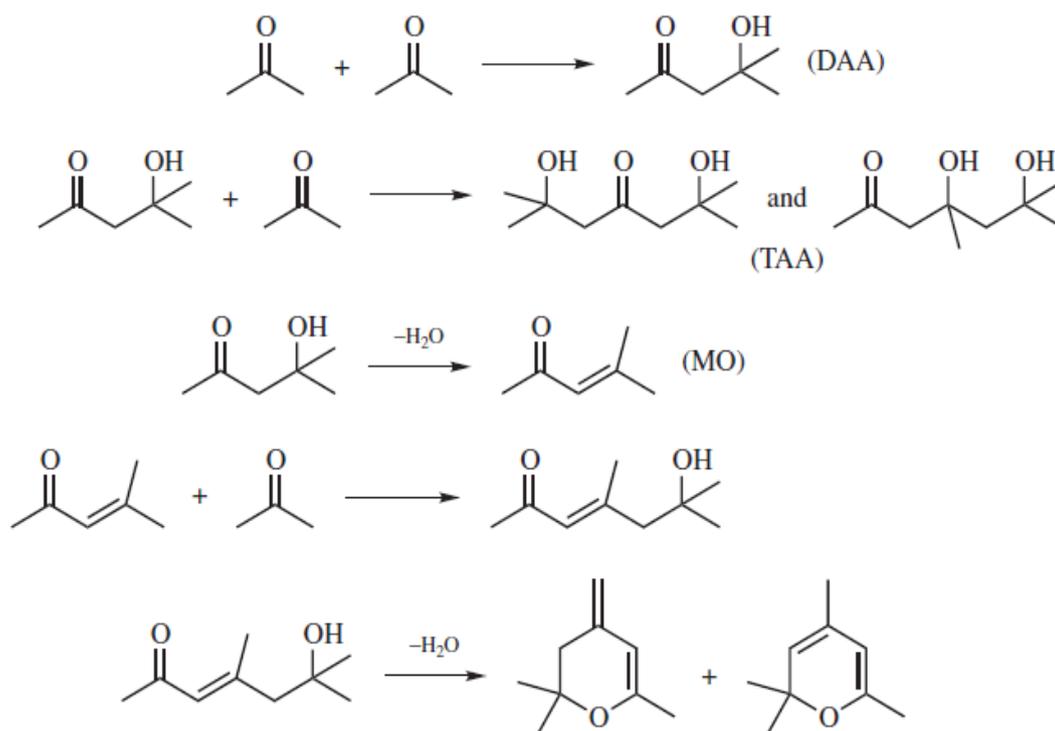


Fig.11 Schema delle reazioni dell'acetone ad Diacetone alcol (DAA) e formazione del Triacetone alcol (TAA). [D. Muthusamy, I. Fisher, "Methyl Isobutyl Ketone", Kirk Othmer vol. 16, pp. 329-355, Jan. 2011]

Il trimero simmetrico TAA, prodotto dalla reazione parassita tra DAA ed acetone può incorrere nell'ambiente di reazione a disidratazione e reazioni di ciclizzazione, come mostrato nello schema di seguito.

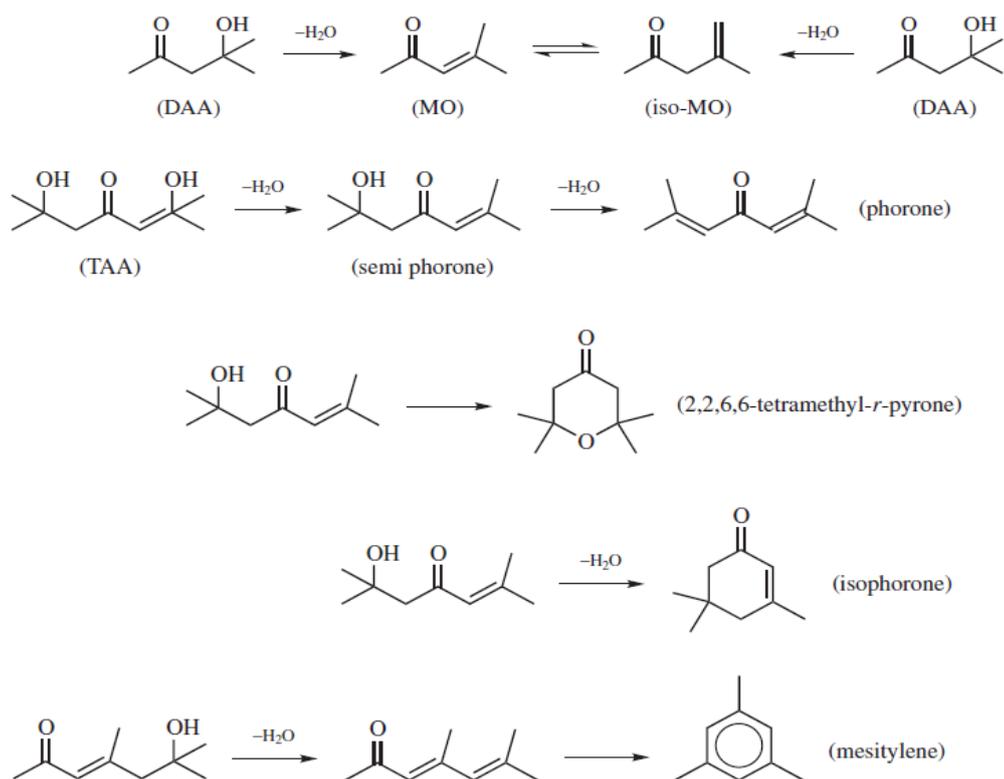


Fig. 12 Reazioni secondarie del Triacetone alcool (TAA).

[D. Muthusamy, I. Fisher, "Methyl Isobutyl Ketone", Kirk Othmer vol. 16, pp. 329-355, Jan. 2011]

I trimeri TAA disidratati (es. forone ed isoforone) incorrono in reazioni di idrogenazione per formare chetoni saturi e alcoli, e reazioni di ciclizzazione come mostrato nello schema di reazione n 13.

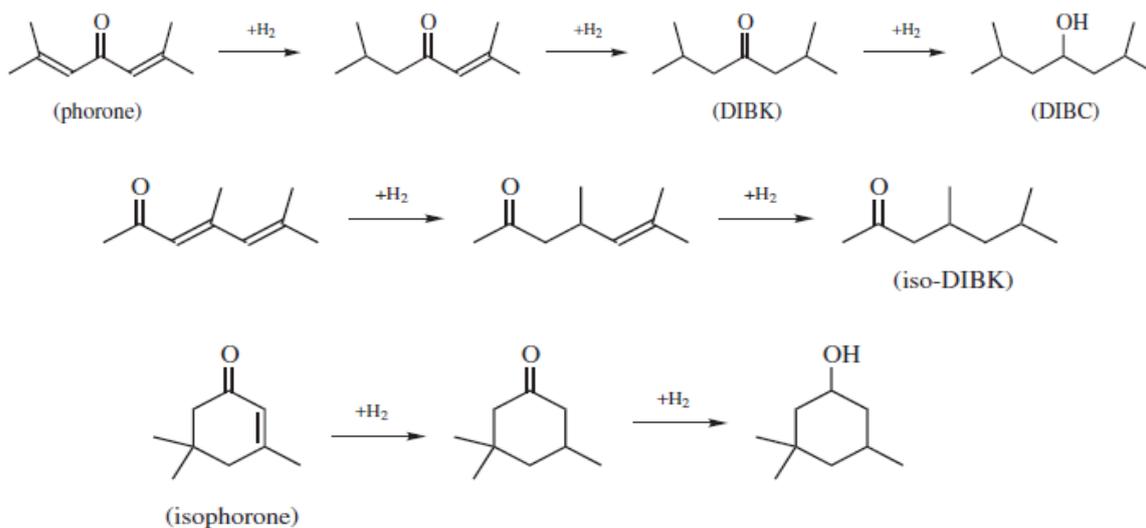


Fig. 13 Reazioni "parassite" dei TAA.

[D. Muthusamy, I. Fisher, "Methyl Isobutyl Ketone", Kirk Othmer vol. 16, pp. 329-355, Jan. 2011]

La produzione industriale di metil isobutil chetone può essere eseguita tramite tre differenti vie di sintesi:

1. Processo in tre passaggi in tre reattori consecutivi, alimentando acetone e poi idrogeno all'impianto,
2. Sintesi in un passaggio in un unico reattore, alimentando contemporaneamente acetone e idrogeno,
3. Sintesi in un passaggio, in un unico reattore utilizzando isopropril alcool come reagente.

La via di sintesi in tre passaggi è la tecnologia di processo storicamente più utilizzata applicata per la prima volta da Hibernia Scholven. Dopo il 1960 ebbe sempre più interesse la tecnologia a singolo passaggio commercializzata sia da Veba-Chemia e Deutsche Texaco in Germania e da Tokuyama Soda in Giappone. A sostenere quest'attenzione per il processo a singolo passaggio si considera il minor investimento iniziale per la costruzione dell'impianto chimico, i minori costi d'esercizio dell'impianto a singolo passaggio, grazie al minor numero di apparecchiature ausiliarie per la movimentazione e separazione dei fluidi di reazione dato dalla diminuzione del numero di reattori ed il minor utilizzo di fluidi ausiliari per il mantenimento delle condizioni operative.

Processo in tre passaggi:

Produzione del diacetone alcool dall'acetone

Il DAA è prodotto per condensazione chetonica dell'acetone a basse temperature, per catalisi omogenea in fase liquida, alla presenza di un catalizzatore basico il quale dev'essere neutralizzato completamente prima dei successivi passaggi di lavorazione, per limitare le reazioni di condensazione successive. Lo svolgimento di questa reazione in catalisi eterogenea tramite l'utilizzo di un catalizzatore basico allo stato solido in un reattore a letto fisso è preferibile, per facilitare la separazione del prodotto dal catalizzatore neutralizzato. La reazione di condensazione chetonica è esotermica (ΔH_r 5,5 kcal/mol) e le concentrazioni sono controllate dall'equilibrio chimico per il quale l'aumento della temperatura ha un effetto negativo sulle concentrazioni all'equilibrio. La

concentrazione di DAA all'equilibrio a 0°C è del 23,1%wt, valore che cala a 9,1%wt a 30°C. Se da un lato le basse temperature favoriscono la formazione del DAA, la cinetica della reazione richiede che si operi a una temperatura di 10-20°C.

Per questa prima reazione di condensazione si possono utilizzare più letti catalitici in serie. La reazione condotta in un unico reattore richiede basse temperature d'ingresso sul letto catalitico, mentre conducendo la reazione su più letti catalitici, si può sfruttare un gradiente di temperatura decrescente delle temperature dell'alimentazione ai reattori. Per questo passaggio della sintesi del MIBK un tempo di contatto di 20-60min con il letto catalitico è sufficiente a garantire una conversione tra l'8-15%. Come conseguenza della bassa conversione, si esegue una distillazione della miscela ottenuta per separare il DAA ottenuto dall'acetone non reagito il quale è addizionato all'acetone in alimentazione. L'implementazione della distillazione catalitica, descritta del 1998, per la sintesi del DAA ha permesso di aumentare l'economicità del processo, conducendo simultaneamente la reazione e la separazione in un'unica unità operativa. Per stabilizzare il DAA durante la distillazione, la soluzione dev'essere neutralizzata con acido fosforico oppure con resine acide a scambio ionico.

Catalizzatori idonei per la condensazione aldolica sono: idrossidi dei metalli alcalini, gli ossidi e gli idrossidi dei metalli alcalino terrosi. I catalizzatori commerciali hanno generalmente una vita di un anno e possono essere riattivati tramite un lavaggio con acqua calda e acetone. È documentato che l'aggiunta di 0,2-2%wt di metanolo, etanolo o 2-propanolo all'idrossido di calcio, utilizzato come catalizzatore, contribuisce ad aumentare la vita del catalizzatore. Le aldeidi agiscono come un veleno per il catalizzatore, per questo motivo si cerca di limitare il contenuto di aldeidi nell'acetone alimentato. È possibile anche utilizzare delle resine a scambio ionico come catalizzatori per la reazione di condensazione, per la quale un'aggiunta del 3-10%wt di alcoli C1-C3 all'alimentazione di acetone ha effetti benefici per la reattività. Ciò è confermato dal fatto che la presenza degli alcoli nell'ambiente di reazione riesce a limitare l'azione negativa dell'acqua sul meccanismo di reazione, essa infatti inibisce il meccanismo di condensazione dell'acetone, costringendo così a riciclare e alimentare il reagente con una concentrazione di acqua inferiore all'1% per ottenere una conversione più alta. Un altro tipo di catalizzatori studiati per la sintesi del DAA sono le idrotalciti.

Industrialmente è possibile giungere ad una selettività per il DAA del 90-95% ed i principali sottoprodotti di questa reazione sono il mesitil ossido, prodotto di

disidratazione del DAA, e i trimeri TAA ottenuti dalla reazione fra acetone e DAA. La successiva disidratazione del TAA simmetrico produce il semiforone il quale può incorrere in reazioni di ciclizzazione a 2,2,6,6,-Tetrametil-g-pirone, oppure disidratare a forone (2,6-Dimetil-2,5-eptadien-4-one). Oltre al TAA simmetrico anche il TAA asimmetrico può disidratare e ciclizzare a 2,2,4,6-Tetrametilpirano oppure disidratare a 2,4-Dimetil-2,4-eptadien-6-one. Questi sottoprodotti che si formano durante questo stadio della reazione compromettono la purezza del DAA ed è a essi imputata la colorazione gialla del DAA che si ottiene. La distillazione sotto vuoto è una tecnica utilizzata per la purificazione del DAA, stabilizzando il prodotto ottenuto con acido fosforico o carbossilico. Il diacetone alcool raffinato è un liquido a temperatura ambiente completamente miscibile in acqua e nei solventi organici. Il DAA è un ottimo solvente utilizzato nell'industria dei polimeri per sciogliere l'acetato di cellulosa ottenendo soluzioni con alta tolleranza all'acqua. [D. Muthusamy, I. Fisher, "Methyl Isobutyl Ketone", Kirk Othmer vol. 16, pp. 329-355, Jan. 2011]

Produzione dell'Ossido di mesitile dal diacetone alcool

L'Ossido di mesitile è prodotto per reazione di disidratazione in fase liquida del diacetone alcool alla presenza di un catalizzatore acido a temperature comprese fra i 100-140°C a pressione atmosferica. La reazione è leggermente endotermica (ΔH_r -5kcal/mol). L'ossido di mesitile è ottenuto via distillazione reattiva, dalla cui colonna si ottiene in testa l'acetone non reagito riciclato in alimentazione all'impianto, ed il MO saturo di acqua è ottenuto come prodotto laterale, dalla reazione di disidratazione si ottiene una miscela all'equilibrio composta dal 91% di ossido di mesitile (chetone α,β insaturo) e al 9% di iso-mesitil ossido (chetone β,γ insaturo). I catalizzatori acidi adatti per questa reazione in catalisi omogenea sono l'acido fosforico e l'acido solforico. I sottoprodotti ottenuti in questo passaggio della sintesi dipendono fondamentalmente dalla qualità del DAA alimentato e dalle condizioni operative della disidratazione. La reazione di conversione del DAA ad acetone è una delle reazioni parassite principali ed l'acetone ottenuto da questa reazione è riciclato allo step di condensazione chetonica.

Il MO è possibile ottenerlo direttamente dall'acetone, ciò è possibile compiendo la condensazione ad alte temperature operando in fase gas e utilizzando come catalizzatori ossido di zinco, ossido di zinco e zirconio, cromite di rame oppure operando in fase liquida utilizzando resine a scambio ionico o zirconio fosfato.

L'ossido di mesitile è un liquido incolore dall'odore sgradevole, all'atmosfera degrada a perossidi. Il MO è un composto molto irritante per tutti i tessuti per contatto con il liquido e con i vapori, è assorbito dalla pelle e l'esposizione prolungata può causare danni al fegato, reni e polmoni. [D. Muthusamy, I. Fisher, "Methyl Isobutyl Ketone", Kirk Othmer vol. 16, pp. 329-355, Jan. 2011]

Produzione di MIBK da MO

L'idrogenazione selettiva del doppio legame C=C del MO può essere condotto su un reattore a letto fisso, in fase liquida o vapore; oppure in reattore trickle bed con l'alimentazione del MO in fase liquida. La reazione d'idrogenazione è fortemente esotermica e genera 30kcal/mol di MO idrogenato ad MIBK. Le condizioni di reazione per la fase liquida prevedono una temperatura di reazione di 150°C e una pressione di 6-7 atm, all'opposto in fase gas la reazione può essere condotta a pressione atmosferica e 150-170°C. Per evitare che la reazione degeneri e per ottenere alta selettività in fase liquida la conversione è limitata mentre in fase gas si aggiunge un gas inerte per diluire i reagenti. I catalizzatori adatti per l'idrogenazione del MO, sia in fase liquida che in fase gas sono nickel, la lega nickel Raney, lega Ni-Cr, palladio, rame allumina, ossidi di rame e cromo, ossidi di rame e zinco, rodio. Industrialmente si riescono a raggiungere selettività in MIBK 95-98%. Uno dei prodotti secondari più ottenuti è il MIBC, ottenuto dall'idrogenazione del gruppo carbonilico del MIBK a idrossilico. Il MIBC è possibile utilizzarlo come solvente e materia prima di sintesi. Conducendo la reazione d'idrogenazione tramite distillazione reattiva utilizzando acido acetico per stabilizzare MIBK si riesce a limitare la formazione del MIBC. È stata provata la capacità dei Sali dei metalli alcalini di promuovere e aumentare l'attività e la selettività del palladio per l'idrogenazione, raggiungendo così una selettività in MIBK del 99,9%.

[Jpn. Pat. 61-030,545 (86-030,545) (Feb. 12, 1986), M. Otake and co-workers (to Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd.).]

È stato inoltre documentato che la presenza di acqua nell'ambiente di reazione durante l'idrogenazione con Pd porta all'aumento della selettività in MIBK, è stato appunto scritto un brevetto sull'idrogenazione ad MIBK della miscela azeotropica di MO e acqua. [Jpn. Pat. 61-085,343 (86-085,343) (Apr. 30, 1986), Y. To and co-workers (to Sumitomo Chemical Co., Ltd.); S.U. Pat. 891,625 (Dec. 23, 1981), V. Sh. Mirzazyanov.]

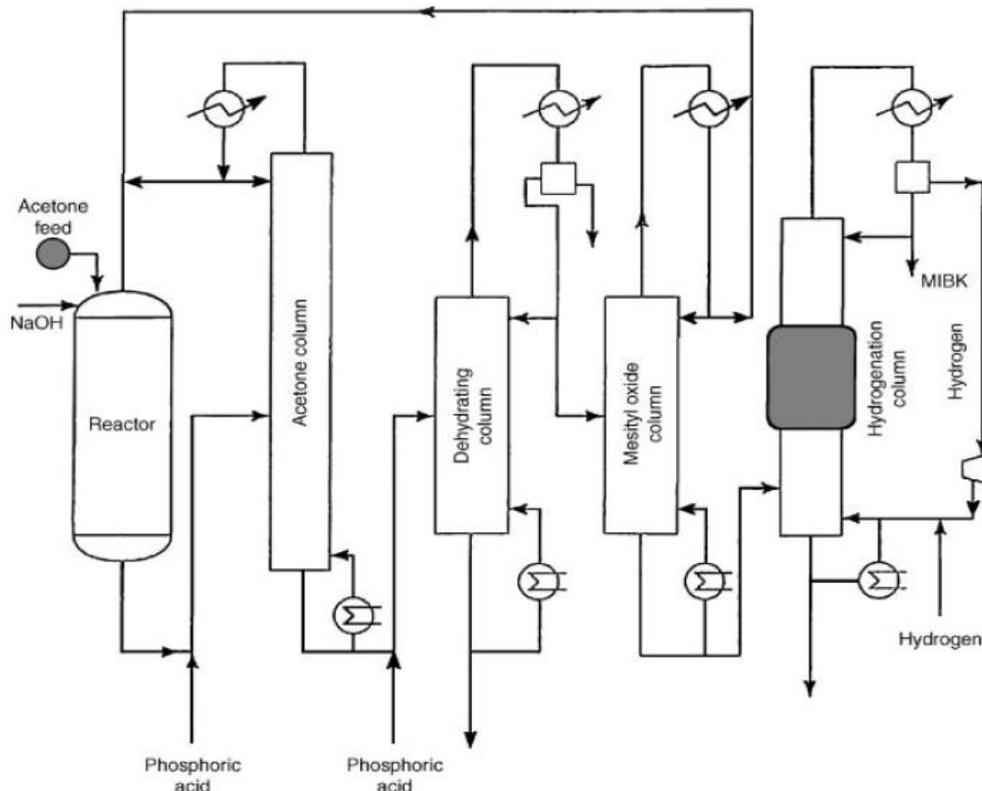


Fig.14 Processo tre passaggi per la sintesi del MIBK, impianto Hibernia Scholven.

[D. Muthusamy, I. Fisher, "Methyl Isobutyl Ketone", Kirk Othmer vol. 16, pp. 329-355, Jan. 2011]

La figura n.14 mostra il processo three-step implementato da Hibernia Scholven [K. Schmitt, Chem. Ind. Int. (Dusseldorf) 90 (Sept., 1966)]. Questo processo permette di stoccare o raffinare il DAA e il MO prodotti. Nel primo passaggio l'acetone insieme alla soluzione d'idrossido di sodio che costituisce il catalizzatore basico sono alimentati continuamente al reattore di condensazione condotta a basse temperature e con un tempo di permanenza all'interno del reattore di circa un'ora. I prodotti sono poi stabilizzati con l'uso di acido fosforico per spegnere il catalizzatore basico. Nella colonna di distillazione l'acetone è ottenuto in uscita dall'alto come prodotto basso bollente, mentre il DAA ottenuto come prodotto alto bollente dal fondo della colonna è miscelato con acido fosforico, (catalizzatore della disidratazione) ed inviato alla distillazione reattiva ove oltre ad avvenire la disidratazione si esegue la separazione dai prodotti di condensazione successiva e l'eliminazione dell'acqua derivante dal DAA. Si ottiene così una miscela contenente il 98-99% di MO che è alimentato alla colonna di reazione per l'idrogenazione grazie ad un letto fisso di Pd, condotta a pressione atmosferica e 110°C.

Sintesi in un passaggio (*one step*):

Il processo di sintesi del MIBK in un unico passaggio, già scoperto nel 1942 [V. N. Ipatieff, *and co-workers, J. Org. Chem.* 7, 189 (1942)] comporta minor investimenti e costi operativi. Si riescono ad arginare la bassa conversione dell'acetone e la reazione di riconversione del MO in acetone, situazioni caratteristiche del processo in tre passaggi. La sintesi diretta di MIBK dall'acetone è possibile utilizzando catalizzatori polifunzionali capaci di condurre le reazioni di condensazione, disidratazione e d'idrogenazione. Con il brevetto della Veba-Chemie del 1970 [U.S. Pat. 3,953,517 (Apr. 27, 1976) (to Veba-Chemie Aktiengesellschaft)] viene descritto un catalizzatore composto da una resina a scambio ionico con uno 0,05% Pd per l'idrogenazione di MO ad MIBK, operante a 135°C e 60 atm con un rapporto H₂/acetone di 2:1 ottenendo una conversione dell'acetone del 35% ed una selettività del 96% in MIBK. Il prodotto è poi sottoposto a purificazione tramite colonne di distillazione per separare gli idrocarburi leggeri, recuperare l'acetone non reagito, allontanare l'acqua proveniente dalla disidratazione del DAA ed i prodotti di condensazione successiva. Un processo simile fu brevettato dalla Deutsche Texaco [Deutsche Texaco AG, *Hydrocarbon Proc.* 56, 184 (1977)] che operando a 130-140°C e 30 atm raggiunge una conversione del 40% dell'acetone alimentato. Numerosi sono i processi simili che stati studiati e brevettati dalle altre compagnie come BASF [U.S. Pat. 4,212,825 (July 15, 1980); U.S. Pat. 4,239,657 (December 16, 1980); U.S. Pat. 4,270,006 (May 26, 1981)], BP Chemicals [Brit. Pat. 1,226,029 (Mar. 24, 1971)], Mitsubishi [U.S. Pat. 4,289,911 (Sept. 15, 1981)], Sumitomo Chemical Co. [U.S. Pat. 3,666,816 (May 30, 1972)], Union Carbide [U.S. Pat. 4,704,478 (Nov. 3, 1987)] ecc. In questa tipologia di processo si formano gli analoghi sottoprodotti che si formano nel processo in tre passaggi.

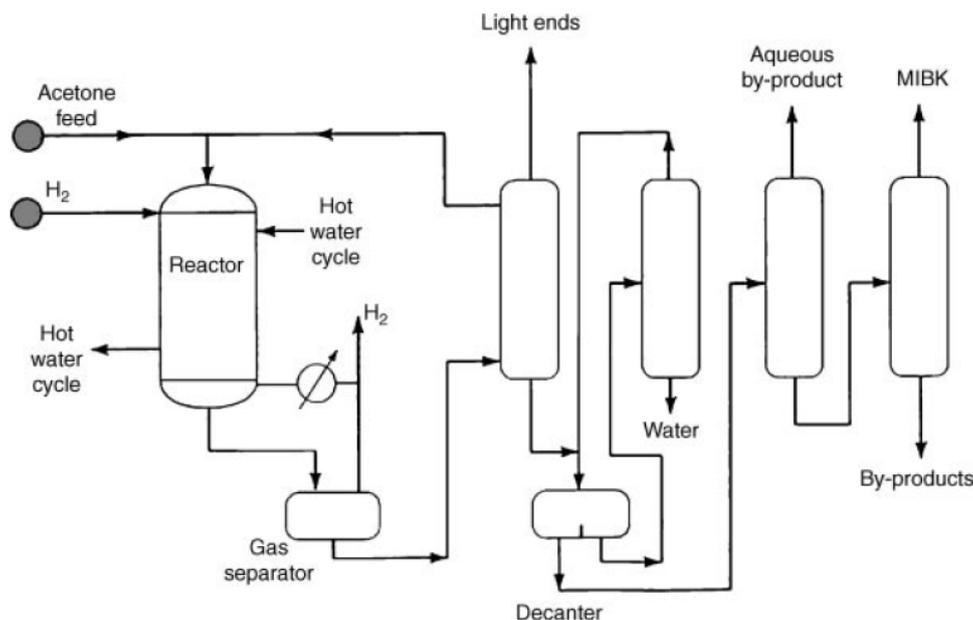


Fig.15 Processo on-step per la sintesi del MIBK,impianto Deutsche Texaco.

[Deutsche Texaco AG, Hydrocarbon Proc. 56, 184 (1977)]

Processo a un passaggio utilizzando isopropil alcool come reagente:

In questo processo l'isopropil alcool è da prima deidrogenato ad acetone, reazione di equilibrio. L'acetone prodotto subisce condensazione chetonica ed idrogenazione per produrre MIBK. Questo processo applicato negli USA dalla Union Carbide produce DIBK ed acetone insieme al MIBK. I catalizzatori utilizzati per questo processo sono cromito di zinco, rame e cadmio a temperature di 325-350°C. con questa tipologia di processo si ottiene una miscela di 2-propanolo, acetone, MIBK, 4-metil-2-pentanol, DIBK la cui concentrazione reciproca dipende largamente dalla composizione dell'alimentazione, dalla temperatura di reazione, dal tempo di residenza nel reattore della miscela di reazione e la natura del catalizzatore. Questo processo non richiede l'alimentazione dell'idrogeno perché durante la reazione si ha la produzione di una mole di idrogeno per ogni mole di MIBK ottenuta, come risultato della deidrogenazione del 2-propanolo.

[D. Muthusamy, I. Fisher, "Methyl Isobutyl Ketone", Kirk Othmer vol. 16, pp. 329-355, Jan. 2011]

1.2.2 Produzione e consumo mondiale di MIBK

Il metil isobutil chetone è un composto chimico largamente utilizzato come solvente nella lavorazione dei materiali polimerici, come solvente d'estrazione in sintesi organiche e in campo minerario, è utilizzato come precursore per la produzione di antiozonanti e di tensioattivi acetilenici.

Consumo mondiale di MIBK nel 2011 per aree geografiche e applicazione
(10³ tonnellate)

	<i>Solvente</i>	<i>Antiozonante</i>	<i>Altro</i>	<i>Totale</i>
<i>USA</i>	33	9,4	3,6	46
<i>Centro e Sud America</i>	10	4,7	2,1	16,8
<i>Europa</i>	25,5	20	4,5	50
<i>Giappone</i>	19,6	4,4	10,8	34,8
<i>Cina</i>	45	17	10,3	72,3
<i>Asia</i>	42,1	13,8	9,4	65,3
<i>Totale</i>	175,2	69,3	40,7	285,2
	61,4%	24,3%	14,3%	100%

Tabella n.3. Consumo di MIBK nel 2011 suddiviso per aree geografiche e relativo utilizzo del prodotto

[Worldwide chemical profile: MIBK; Source: ICIS Chemical Business; Aug. 24, 2009]

Dalla tabella precedente, che riporta i dati del 2011 si nota che la maggiore applicazione del MIBK è come solvente, con l'industria cinese e quell'asiatica (India, Indonesia, Tailandia, Singapore, Taiwan, Corea ecc) che si classificano ai primi posti come consumatrici di MIBK.

La produzione e il consumo di MIBK sono elementi in continua evoluzione nel tempo e per aree geografiche, ne è esempio la crisi economica mondiale del 2007 che ebbe ripercussioni anche per tutto il 2009 e che contribuì a far calare il consumo mondiale del MIBK. Dalla fine del 2009 molte aziende che fino allora erano state consumatrici di

metil isobutil chetone incominciarono a uscire dal periodo di recessione e contribuirono a risollevarne i consumi e a far prospettare un andamento crescente nel consumo di MIBK per gli anni a venire. Tali previsioni di crescita si basano sull'aumento della domanda dei prodotti per i quali MIBK costituisce la materia prima di partenza o di ausilio alla lavorazione, di fatti esso è utilizzato come solvente in numerosi processi industriali e come reagente per la produzione di antiozonanti. Si stima quindi una crescita del consumo di MIBK dell' 8,5% in Asia, dell'1,5% negli USA ed Europa. L'applicazione come antiozoante è la causa del crescente consumo del MIBK, infatti, s'immagina un aumento del 4-5% in Asia e del 1% negli USA e in Europa. In questo scenario il ruolo da protagonista è affidato all'industria e al mercato Cinese, come si può ipotizzare dalla lettura della tabella precedente. Osservando invece la tabella di seguito si può apprezzare come sia mutato nel tempo lo scenario dei paesi produttori e consumatori, e quindi comprendere come la Cina in un tempo relativamente breve sia riuscita a imporsi all'interno del mercato del MIBK.

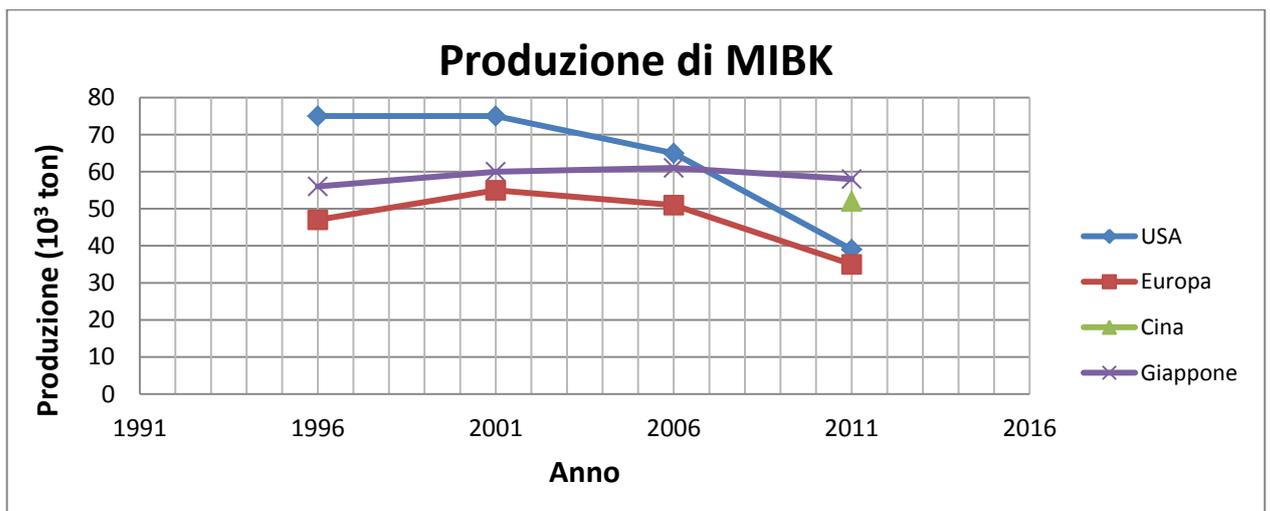


Fig 16 Andamento della produzione e del consumo di MIBK nel tempo per aree geografiche

[Worldwide chemical profile: MIBK; Source: ICIS Chemical Business; Aug. 24, 2009]

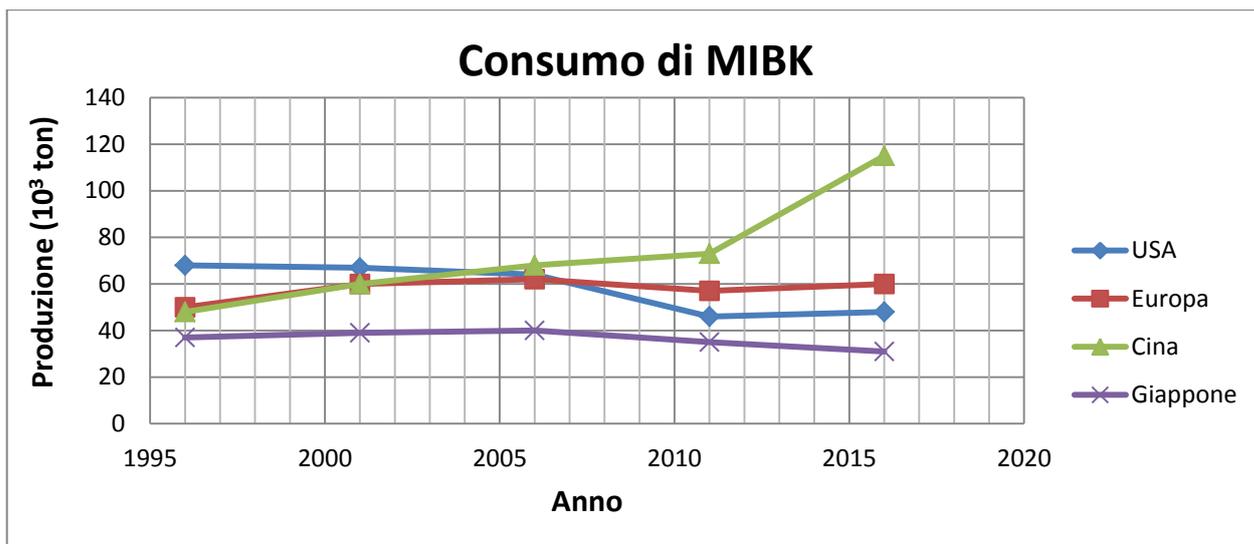


Fig 16 Andamento della produzione e del consumo di MIBK nel tempo per aree geografiche

[Worldwide chemical profile: MIBK; Source: ICIS Chemical Business; Aug. 24, 2009]

Focalizzandosi appunto sulla capacità industriale cinese si può constatare che negli ultimi dieci anni abbia visto crescere in maniera continua la sua capacità produttiva e di consumatrice di MIBK. Nel 2009 la capacità produttiva della Cina era di 89 mila t/a, sostenuta dalla costruzione di nuovi impianti nel 2005-2007 dalla compagnia cinese PetroChina Jilin Petrochemical Co. Ltd. Tale capacità è ulteriormente aumentata con la costruzione nel 2015 di un nuovo impianto da 50000 t/a a Shanghai tramite una joint venture tra Mitsui Chemical ed Sinopec. In Cina, come si è visto dalla tabella precedente, il MIBK è utilizzato per la produzione di antiozonanti per gomme, tensioattivi, come solvente in campo polimerico ed estrattivo e come diluente per farmaci e fitofarmaci. In particolare la Cina è il principale produttore e il principale consumatore di gomme al mondo, ed è per questo motivo che è anche la maggior consumatrice di MIBK per la produzione di antiozonanti da aggiungere alle gomme per evitarne il deterioramento. Da queste considerazioni è prevedibile che la Cina negli anni a venire continuerà ad essere ai primi posti nella produzione e consumo di MIBK.

Altre informazioni che riguardano lo scenario produttivo mondiale del MIBK sono: la chiusura di stabilimenti produttivi in Europa (impianto della capacità di 25'000 t/a della LyondellBasell a Berre-l'Etang, Francia nel 2009) e USA (impianto Shell Chemical a Deer Park, Texas nel 2008) in Giappone (impianto della capacità di 20'000 t/a della Mitsubishi Chemicals a Mizushima nel maggio 2016), l'aumento della domanda del

mercato asiatico trainato dalla Cina e la costruzione di nuovi impianti produttivi in Sud Africa (impianto Sasol a Sasolburg da 30 mila t/a nel 2010), Cina (impianto Lee Chang Yung Zhejiang da 25'000 t/a nel 2009) e USA (impianto Johann Haltermann Ltd. nel 2009). Tra le principali aziende produttrici di metil isobutil chetone si trovano la Sasol, Celanese, Shell, Lee Chang Yung Zhejiang, Dow, Mitsui Chemical, Kumho P&B Chemical, Jilin, Mitsubishi Chemical, Rhodia come riportato in grafico. Da queste ulteriori informazioni si può comprendere come la produzione di MIBK si stia lentamente spostando dall'Europa verso altre nazioni. [Worldwide chemical profile: MIBK; Source: ICIS Chemical Business; Aug. 24, 2009]

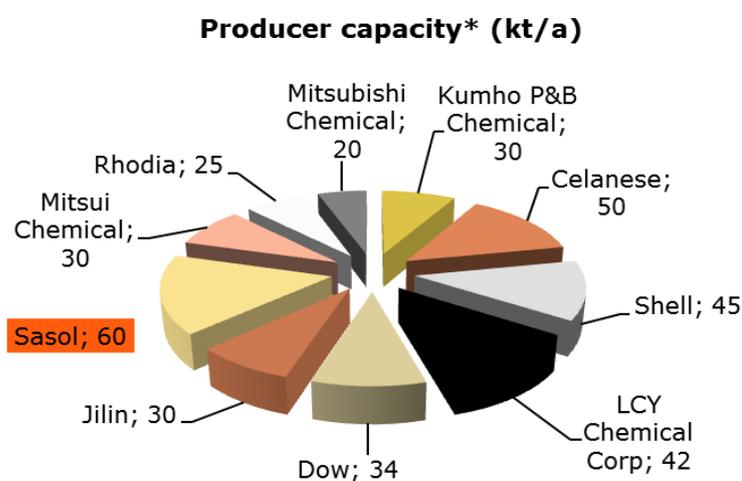


Fig.17 Principali azienda produttrici di MIBK e loro capacità produttiva
[Worldwide chemical profile: MIBK; Source: ICIS Chemical Business; Aug. 24, 2009]

1.2.3 Scheda di sicurezza del Metil Isobutil Chetone

Il Metil isobutil Chetone (numero CAS 108-10-1; numero REACH non disponibile) è un composto organico che a temperatura ambiente si presenta come un liquido incolore.

È classificato come liquido facilmente infiammabile ed è pertanto consigliato lo stoccaggio e la manipolazione lontano da fonti di calore e d'innesco (H225; P210). Provoca gravi irritazioni oculari e se inalato può provocare irritazioni alle vie respiratorie è perciò consigliato di evitare di respirare i vapori e di prevenire il contatto con gli occhi (H319, H332, H335; P261, P305 + P351 + P338). Per i motivi che sono stati spiegati in

precedenza la manipolazione del MIBK, dev'essere condotta dal lavoratore che indossi i dispositivi di protezione individuale per limitare l'esposizione della persona ai vapori e al contatto con i tessuti biologici. Lo stoccaggio dev'essere eseguito in un ambiente lontano da fonti di calore e d'innesco, l'ambiente dev'essere ben ventilato per evitare l'accumulo di eventuali vapori. In ogni caso durante la manipolazione e lo stoccaggio dell'acetone si devono evitare perdite e/o sversamenti nell'ambiente, i rifiuti contenenti l'acetone devono essere smaltiti come prodotti chimici.

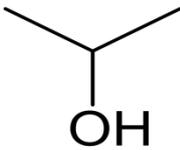
I valori limite di esposizione professionale TLV-TWA sono 20ppm (83mg/m³).

1.2.4 Prodotti secondari del processo produttivo

Nei processi chimici è molto raro il caso in cui si riesce a condurre in maniera selettiva la reazione desiderata, ed è altrettanto raro il caso nel quale si riesce ad ottenere una conversione completa dei reagenti e degli intermedi della sintesi nel prodotto desiderato. Insieme al meccanismo di reazione studiato si ottengono una serie di reazioni secondarie e/o consecutive che possono coinvolgere tutte le specie chimiche presenti nell'ambiente di reazione. Lo scopo della ricerca è di studiare vie di sintesi alternative che permettano massimizzare la conversione dei reagenti nel prodotto desiderato e di minimizzare le reazioni secondarie e consecutive. Questo perché queste reazioni indesiderate portano al consumo dei reagenti e del prodotto con l'ottenimento di composti che possono essere difficilmente separabili dal prodotto (compromettendone la qualità) e dai reagenti impedendone così il riciclo oppure perché sono composti per i quali non si riesce a trovare un'applicazione e perciò costituiscono per l'azienda produttrice solo un costo di smaltimento, che sarebbe preferibile evitare tramite lo studio di processi più efficienti.

Nel caso del meccanismo di sintesi del metil isobutil chetone, vi sono numerose reazioni secondarie che coinvolgono il reagente, gli intermedi di reazione e reazioni consecutive che portano alla perdita parziale del prodotto ottenuto. In questo paragrafo sono elencati gli intermedi di sintesi del MIBK, i principali prodotti secondari e consecutivi che si sono ottenuti durante lo studio del processo.

Alcool isopropilico (IPA; numero CAS 67-63-0)

 2-propanolo, isopropanolo	
Formula bruta	CH ₃ CH(OH)CH ₃
Massa molecolare	60,10 g/mol
Aspetto	Liquido incolore
Densità (g/cm ³ , in c.s.)	0,786 (20 °C)
Solubilità in acqua (20 °C)	Solubile
Temperatura di fusione	-89 °C (184 K)
Temperatura di ebollizione	82 °C (355 K)

È ottenuto dall'idrogenazione dell'acetone. Idrogeno e acetone sono alimentati insieme come miscela al reattore, nel quale è posto il catalizzatore polifunzionale, sul quale è supportato il Pd utilizzato nel meccanismo di sintesi per l'idrogenazione dell'ossido di mesitile a metil isobutil chetone.

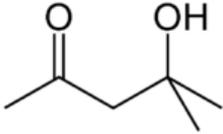
Non essendo possibile evitare che il metallo manifesti la sua azione idrogenante anche su altre specie chimiche presenti nell'ambiente di reazione si osserva la presenza di alcool isopropilico nella miscela in uscita dal reattore.

Il liquido e i vapori dell'alcool isopropilico sono facilmente infiammabili e per questo motivo che si deve manipolare lontano da fonti di calore e d'innesco (H225; P210), provoca gravi irritazioni oculari (H319) e può provocare sonnolenza e vertigini (H336).

Industrialmente l'alcool isopropilico è prodotto per idratazione del propilene. È un importante intermedio per sintesi farmaceutiche, cosmetiche e per l'industria dei polimeri. Trova impiego come detergente e sgrassante per la pulizia di dispositivi ottici ed elettronici perché è meno aggressivo rispetto all'alcool etilico e rovina meno i rivestimenti superficiali di questi dispositivi, come blando disinfettante cutaneo al pari dell'alcol etilico denaturato, come solvente e come additivo nelle industrie e nella stampa. Viene anche usato come additivo per carburanti (perché permette che l'acqua eventualmente presente non si separi in una fase distinta, cosa che farebbe aspirare acqua al motore causandone lo spegnimento) e come liquido per i radiatori delle automobili.

Benché quindi l'alcool isopropilico sia un prodotto secondario del processo studiato, è un composto che se recuperato può essere destinato alla vendita e costituire un valore aggiunto per il processo produttivo. [Kirk-Othmer; Sigma-Aldrich]

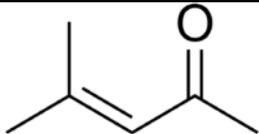
Diacetone alcool (DAA; numero CAS 123-42-2)

 <p>4-Idrossi-4-metil-2-pentanone; 2-Pentanone</p>	
Formula bruta	C ₆ H ₁₂ O ₂
Massa molecolare	116,16 g/mol
Aspetto	liquido incolore
Densità (g/cm ³ , in c.s.)	0.938 (20 °C)
Solubilità in acqua (20 °C)	solubile
Solubilità	solubile in molti solventi organici
Temperatura di fusione	-47 °C (226 K)
Temperatura di ebollizione	166 °C (439 K)

È ottenuto dalla condensazione chetonica dell'acetone. È il precursore dell'ossido di mesitile che si ottiene per disidratazione del DAA. Ha applicazione come solvente nella lavorazione degli esteri della cellulosa, in quanto il suo uso permette di ottenere dei film molto resistenti. Trova impiego come solvente per lacche, vernici per legno, carta e tessuti, come conservante per i tessuti animali, come detergente per la

pulizia di oggetti metallici e nella fabbricazione di film fotografici. Il liquido e i vapori del DAA sono facilmente infiammabili è per questo motivo che si deve manipolare lontano da fonti di calore e d'innesco (H225; P210), provoca gravi irritazioni oculari (H319). Per il DAA si deve ricordare che è un intermedio nella sintesi del MIBK è perciò preferibile che esso sia completamente convertito a ossido di mesitile per poi proseguire nella produzione di MIBK. Ciò nonostante per il DAA valgono le considerazioni fatte per IPA. Cioè se dall'analisi di mercato risulta che sono convenienti la purificazione del DAA dalla miscela di reazione e la sua commercializzazione piuttosto che un suo ricircolo all'interno del reattore, allora questo composto risulta essere un bene valorizzabile tramite la sua vendita. [Kirk-Othmer; Sigma-Aldrich]

Ossido di mesitile (MO; numero CAS 141-79-7)

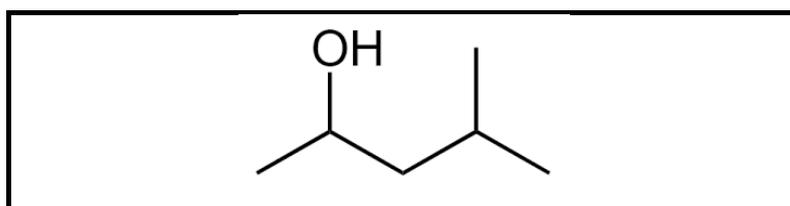
 4-metilpent-3-en-2-one	
Formula bruta	C ₆ H ₁₀ O
Massa molecolare	98,15 g/mol
Aspetto	Liquido oleoso incolore
Densità (g/cm ³ , in c.s.)	0.858 (20 °C)
Solubilità in acqua Solubilità in solventi organici	3% (20°C) Solubile nella maggior parte dei solventi organici
Temperatura di fusione	-53 °C (220 K)
Temperatura di ebollizione	129.5 °C (402.6 K)

L'ossido di mesitile è ottenuto dalla disidratazione del DAA.

La stessa via di sintesi è seguita industrialmente per la sua produzione. Esso trova applicazione come solvente in campo polimerico, come detergente per la rimozione di coloranti e vernici e come repellenti per gli insetti. Il MO è un prodotto intermedio della sintesi del MIBK. È quindi preferibile che il MO che si forma durante la sintesi reagisca completamente a MIBK.

Per il MO non reagito si deve svolgere un'analisi economica che permetta di chiarire se convenga riciclarlo nel processo oppure purificarlo e valorizzarlo tramite la vendita. Il liquido e i vapori dell'ossido di mesitile sono infiammabili e per questo motivo che si deve manipolare lontano da fonti di calore e d'innescò (H225; P210), è nocivo se ingerito o a contatto con la pelle provocando irritazione cutanea, grave irritazione oculare e irritare le vie respiratorie (H302 + H312, H315, H319, H331, H335). [Kirk-Othmer; Sigma-Aldrich]

Metil isobutil carbinolo (MIBC, numero CAS: 108-11-2)



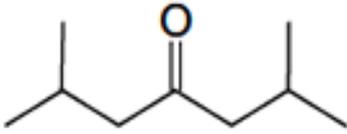
Il metil isobutil carbinolo è il prodotto d'idrogenazione del

4-metil-2-pentanololo	
Formula bruta	C ₆ H ₁₄ O
Massa molecolare	102,174g/mol
Aspetto	Liquido incolore
Densità (g/cm ³ , in c.s.)	0,8075 (20 °C)
Solubilità in acqua Solubilità in solventi organici	15g/l Solubile in etanolo e etere etilico
Temperatura di fusione	-90 °C (183 K)
Temperatura di ebollizione	131,6 °C (404,8 K)

gruppo carbonilico del metil isobutil chetone. I catalizzatori studiati sono ideati per eseguire con alta selettività l'idrogenazione del doppio legame C=C del MO, per dare MIBK, non del gruppo carbonilico, presente in molti composti nell'ambiente di reazione. Tale idrogenazione indesiderata è inevitabile e si osserva anche con la formazione del IPA a partire dall'acetone.

Il MIBC trova applicazione principalmente come solvente per coloranti, olii, nitrocellulose, esteri cellulosici, gomme esteree, resine naturali, fenoliche e cere. Come solvente nell'estrazione di fragranze, e come intermedio per la sintesi di alcool superiori e di surfattanti. Il liquido e i vapori del MIBC sono infiammabili è per questo motivo che si deve manipolare lontano da fonti di calore e d'innesco (H225; P210), a contatto con la pelle provoca irritazione cutanea, grave irritazione oculare e irritare le vie respiratorie (H302 + H312, H315, H319, H331, H335). [Kirk-Othmer; Sigma-Aldrich]

Diisobutil chetone (DIBK; numero CAS 108-83-8)

 <p>2,6-dimetil-4-eptanone</p>	
Formula bruta	C ₉ H ₁₈ O
Massa molecolare	142,24 g/mol

Il diisobutil chetone è il prodotto di condensazione tra il metil isobutil chetone e una molecola di acetone.

Il liquido e i vapori del

Aspetto	liquido incolore	DIBK sono infiammabili è per questo motivo che si deve manipolare lontano da fonti di calore e d'innesco (H225; P210), a contatto con la pelle provoca irritazione cutanea, grave irritazione oculare e irritare le vie respiratorie(H302 + H312, H315, H319, H331, H335). [Kirk-Othmer; Sigma-Aldrich]
Densità (g/cm ³ , in c.s.)	0.808 (20 °C)	
Solubilità in acqua Solubilità in solventi organici	15g/l Solubile in etanolo e etere etilico	
Temperatura di fusione	-90 °C (183 K)	
Temperatura di ebollizione	165-170 °C	

2. Design del catalizzatore

Fino a qui ci si è focalizzati sulla comprensione del meccanismo di sintesi del metil isobutil chetone della sua importanza in campo industriale e il suo ruolo nello scenario economico internazionale. Per riuscire nello studio di catalizzatori idonei per il meccanismo di sintesi del MIBK, è opportuno conoscere la letteratura esistente sullo sviluppo di questi catalizzatori; ciò aiuterà a comprendere quali proprietà dovranno possedere i catalizzatori che si vorranno studiare, focalizzando così il lavoro di ricerca.

Per la ragione descritta, in questo capitolo è riportata la letteratura studiata per lo sviluppo dei catalizzatori descritti in questo elaborato di tesi. I processi e i catalizzatori sono qui presentati secondo la cronologia storica che li caratterizza.

2.1 Stato dell'arte

I primi processi applicati a livello industriale, del quale si è riusciti a trovare informazioni impiegavano la tecnologia in tre passaggi. Questa tecnologia, già descritta nel paragrafo 1.1.1 prevede lo svolgimento in tre reattori distinti delle reazioni di

condensazione, disidratazione e idrogenazione che dall'acetone portano ad ottenere il MIBK.

Questa tecnologia di processo chimico ha il suo punto di forza nella possibilità di poter controllare e quindi ottimizzare ognuno dei tre passaggi della sintesi, con l'obiettivo di raggiungere le massime prestazioni per ogni step. L'attività di controllo operativo può essere svolta tramite il monitoraggio dei parametri di reazione e l'analisi dei flussi dei reagenti e prodotti all'interno dell'impianto. Si può così intervenire in maniera mirata sull'unità di processo compromessa per ristabilirne le prestazioni desiderate, minimizzando i danni per le unità precedenti o successive senza necessariamente fermare l'intero impianto.

Gli impianti che utilizzano la tecnologia della sintesi in tre passaggi sono strutturalmente complessi, infatti, oltre ai tre reattori, sono presenti altrettanti sistemi di purificazione dei prodotti desiderati (se la reazione non è svolta in un'apparecchiatura che combina la reazione con il processo di separazione come la distillazione reattiva) dai sottoprodotti, reagenti non convertiti e catalizzatori in uscita da ogni step. Sono presenti inoltre tutti i sistemi di movimentazione e regolazione dei fluidi di servizio per garantire le condizioni operative delle unità del processo. La conduzione dell'impianto nonché la costruzione e la loro manutenzione comportano una spesa notevole per l'industria in termini economici ed energetici.

Un'altra considerazione da non trascurare sul processo in tre passaggi è l'utilizzo di un catalizzatore diverso per ogni step della sintesi. Da un punto di vista ciò significa utilizzare il catalizzatore ottimale per la reazione considerata. Da un altro punto di vista invece, l'utilizzo di più catalizzatori per lo stesso processo vuol dire alti costi di produzione e/o acquisto e ancora costi di rigenerazione e/o smaltimento maggiori rispetto alla tecnologia di processo a singolo passaggio, nel caso si conducano le reazioni di sintesi in catalisi eterogenea. Operando invece tramite reazioni in catalisi omogenea sorge il problema della separazione e/o neutralizzazione del catalizzatore.

I motivi che hanno contribuito alla ricerca di un processo più efficiente rispetto alla tecnologia di sintesi in tre passaggi, si rifanno ai principi di intensificazione dei processi chimici della *Green Engineering*, secondo il quale si devono attuare tutti gli sforzi possibili per combinare due o più unità di processo in una sola, ciò comporta un aumento dell'efficienza del processo e riduzione dei costi d'investimento e di conduzione dell'impianto, una diminuzione dei rifiuti e dei consumi energetici. Ed è quindi evidente

che il processo della Hibernia Scholven avrebbe tratto maggior vantaggio da un accurata operazione d'intensificazione del processo. Il processo della Hibernia Scholven è stata la tecnologia più utilizzata fin verso il 1970 quando incominciarono a comparire numerose ricerche di processi a singolo step, per i quali le tre reazioni principali della sintesi del MIBK erano condotte in un unico reattore. Il processo "one-step" è possibile grazie all'utilizzo di catalizzatori multifunzionali capaci cioè di condurre le tre reazioni della sintesi. Numerosi sono stati i catalizzatori studiati e di seguito ne sono riportati alcuni di quelli.

Letteratura brevettuale

Uno dei primi studi di cui si è riusciti a trovare traccia è una ricerca della Bergbau und Chemie brevettata in Germania nel giugno del 1963[U.S. Pat. 3,405,178 (Oct. 8, 1968)]. Nel brevetto in questione è illustrato un processo "one-step" che prevede il contatto dell'acetone in fase liquida con l'idrogeno alla presenza di due catalizzatori: una resina a scambio ionico acida come catalizzatore per le reazioni di condensazione e disidratazione e del palladio su carbone come catalizzatore per l'idrogenazione del MO a MIBK. Lo studio ha considerato diversi tipi di reattori: batch e a letto fisso; variandone le condizioni di reazione come il rapporto di alimentazione fra acetone e idrogeno, portate, temperatura e pressione. Sono state valutate le proprietà dei catalizzatori, come il metallo per l'idrogenazione del C=C del MO, il supporto per il metallo e le proprietà fra i diversi gruppi funzionali delle resine acide a scambio ionico. Le considerazioni ottenute da questo studio sono state che tra i diversi tipi di resine acide a scambio ionico, il copolimero tra stirene e divinil benzene con gruppi solfonici come gruppi acidi, come le Dowex 50W-X8, sono le resine che hanno maggior resistenza strutturale alle temperature provate (50-200°C) e che garantiscono la maggior selettività in MO. Il 10% di Pd su charcoal come metallo per l'idrogenazione selettiva del C=C di un chetone α,β insaturo sia il più adatto tra i catalizzatori rispetto a platino, rutenio e nichel Raney. Le condizioni di reazione ottimali sono raggiunte con un reattore batch agitato, lavorando a 100-140°C, con un rapporto di alimentazione ottimale H₂:acetone compreso fra 0,5-0,25:1. Questo studio ha dato una guida per gli studi successivi per quanto riguarda il metallo per l'idrogenazione e la tipologia di catalizzatore polimerico più idoneo per le reazioni di condensazione e disidratazione del meccanismo di sintesi del MIBK. Simile a questa

tecnologia di processo, ma da considerarsi un'evoluzione del sistema catalitico e del processo rispetto alla tecnologia del precedente brevetto è lo studio della Veba-Chemie Aktiengesellschaft nel 1967 [DE. Pat. 1,643,044 (Sept. 8, 1967)]. Anche in questa ricerca sono confrontati reattori di tipo discontinui (batch) e reattori continui con catalizzatore a letto fisso. Sono variate le condizioni operative e di reazione, quindi: rapporto di alimentazione fra acetone e H₂, portate, temperatura e pressione. Come catalizzatore è stata studiata una resina a scambio ionico acida a base di stirene e di vinilbenzene e il metallo per l'idrogenazione è stato sempre impiegato il Pd, che a differenza della ricerca precedente è stato supportato direttamente sulla resina; dapprima nella forma cationica utilizzando il sale Pd(NO₃)₂ per scambio di due cationi H⁺ con un catione Pd²⁺, e poi riduzione con gas di H₂ del catione metallico nella forma Pd⁰ attiva per l'idrogenazione desiderata, la figura n.18 illustra i passaggi seguiti per supportare il palladio.

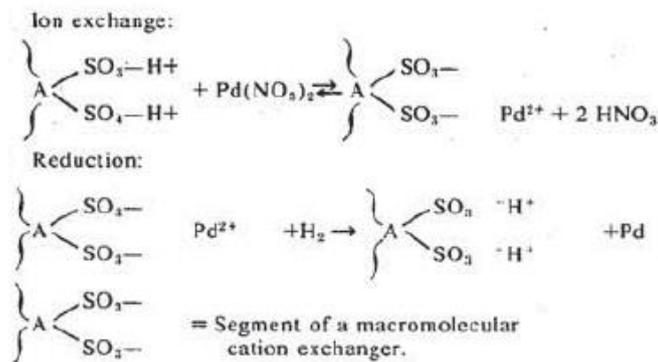


Fig.18 Schema di supporto del Pd sulla resina a scambio ionico acida

I risultati migliori in termini di conversione dell'acetone e selettività a MIBK sono stati raggiunti lavorando in fase liquida con reattori continui, in un range di temperatura tra i 130-150°C e con un rapporto d'alimentazione H₂:acetone di 0,25:1; e ancora con catalizzatori dal basso contenuto di Pd supportato, preferibilmente dello 0,05-0,08% in peso rispetto alla resina. L'entità dei risultati raggiunti è del 35% di conversione dell'acetone con il 96% di selettività in MIBK con lo 0,05% di Pd lavorando a 130°C che ad 140°C cambia con il 30% di conversione di acetone e il 97% di selettività in MIBK.

La bassa conversione dell'acetone è una caratteristica comune ad entrambi i brevetti. Questo fattore è una conseguenza della concentrazione all'equilibrio della reazione di condensazione dell'acetone e dell'equilibrio di disidratazione del DAA ad MO. Sarebbe pensabile di aumentare il valore della conversione dell'acetone cercando di compiere un'azione di massa a catena sugli equilibri sottraendo il MO tramite l'idrogenazione,

operando quindi con una maggior quantità di metallo idrogenante e/o con una maggior quantità d'idrogeno. Operando però in questo senso si deve cercare di mantenere, preferibilmente aumentare, la selettività in MIBK e non accrescere quella dei prodotti idrogenati come IPA, MIBC ecc.

Negli anni successivi si susseguirono gli studi sulle possibilità di utilizzare le resine a scambio ionico per questa sintesi, ne è un esempio il brevetto del 2002 della Rohm and Hass Company. In questo brevetto quale si è studiata una resina di stirene-di vinilbenzene con gruppi solfonici e con Pd come metallo per l'idrogenazione. Si è prestata particolare attenzione alla porosità, all'acidità delle resine provate e alla quantità e la distribuzione del Pd supportato. Le informazioni che si sono ottenute sono che una resina con le dimensioni dei pori maggiori (che riesca a far fronte al problema della diffusione nei pori dei reagenti), più acida e con una quantità di palladio supportato maggiore (intorno all'1%wt) resituisce i risultati migliori con una conversione in acetone del 44% ed una selettività in MIBK del 98%.

Nel 1968 e poi successivamente nel 1988 Sumitomo Chemical Company brevettò dei catalizzatori nuovi rispetto a quelli presentati precedentemente [Jpn.Pat. 43/74498 (Oct.12,1968); Eur. Pat. 271,182 (June 15, 1988); Eur. Pat. 227,868 (Aug. 30, 1989)]. Nel 1968, fu pubblicato un brevetto riguardante lo studio di due catalizzatori: una zeolite con palladio supporta ed allumina con palladio supportato con o senza ossido di torio,ossido di zirconio e ossido di cromo. Conducendo la reazione in fase liquida con reattori continui e discontinui, a temperature tra i 100-250°C preferibilmente tra 130-210°C. Il Pd, in quantità tra 0,1-5% , in entrambi i catalizzatori è stato supportato in soluzione utilizzando come sali palladio cloruro o palladio nitrato e poi ridotto sotto flusso di idrogeno. Nel caso dell'allumina gli ossidi di torio,zirconio e cromo sono stati supportati in soluzione acquosa, e successivamente è stato supportato in soluzione il Pd in quantità utili per ottenere una quantità del 2-3%. I risultati ottenuti in questo studio sono più interessanti rispetto a quelli ottenuti precedentemente. Utilizzando il catalizzatore zeolitico, eseguendo la reazione in fase liquida a 180°C in reattore discontinuo si raggiunsero 44% di conversione dell'acetone e il 96% di selettività in MIBK, lavorando invece a 200°C la conversione aumentò al 53% mentre la selettività del MIBK aumentò sensibilmente a discapito del IPA ed DIBK. Con il catalizzatore di allumina con Pd supportato i risultati ottenuti nelle stesse condizioni furono di poco inferiori rispetto a quelli ottenuti con la zeolite e fu così anche nel caso dell'aggiunta degli ossidi di cromo e di zirconio. Con

l'aggiunta dell'ossido di torio si raggiunsero risultati simili a quelli della zeolite, quindi una conversione di acetone del 56% ed una selettività in MIBK del 94%. Nel 1988 sempre la Sumitomo Chemical Company pubblicò un secondo brevetto riguardante lo studio di un catalizzatore a base di allumina con supportato oltre al Pd, in quantità di 0,01-5%, l'ossido di niobio nel range di 5-50%. In questo studio oltre alle prestazioni del catalizzatore in diverse condizioni di reazione venne considerata anche una possibile sua disattivazione con il tempo di reazione e il confronto delle prestazioni di questo con e senza l'ossido di niobio. Dalla ricerca emerse che il catalizzatore non mostrava cali nelle prestazioni anche dopo mille ore di reazione, con una conversione di acetone costante nel tempo del 37-38% e una selettività in MIBK del 94% a 100°C. Con l'aumento della temperatura di reazione si osserva un aumento della conversione, ma una diminuzione costante della selettività in MIBK. Mentre considerando il catalizzatore senza l'ossido di niobio si osserva una diminuzione della conversione di acetone al 20% e della selettività in MIBK al 87%. Le considerazioni che si possono fare sono che sicuramente l'ossido di niobio gioca un ruolo fondamentale sulle prestazioni di questo catalizzatore e che non è soggetto a disattivazione, e che anche in questo caso l'uso del Pd come metallo per l'idrogenazione, fa capire come esso sia il più selettivo nell'idrogenazione del C=C di un chetone α,β -insaturo.

Probabilmente è grazie a questi studi della Sumitomo che anche altre realtà industriali incominciarono a convergere le proprie ricerche su catalizzatori che non fossero a base polimerica, che potessero quindi resistere alle alte temperature e non soffrire della disattivazione.

Ne è un esempio il brevetto della Mitsubishi Kasei Company del 1990 [Jpn. Pat. 2,130,553 (May 21,1990)] nel quale sono studiate le proprietà di ossidi metalli quali zirconio, titanio e niobio con il 2% in peso di palladio supportato, seguentemente trattati prima della reazione con composti organosiliconici. Questi catalizzatori sono stati studiati tutti nelle stesse condizioni di reazione, operando in fase liquida in un reattore discontinuo nel quale veniva continuamente alimentato l'idrogeno per tutto il tempo di reazione, mantenendo costante la temperatura a 130°C e la pressione a 9 atm. E confrontando i catalizzatori trattati con i composti organosiliconici con quelli invece non trattati. I risultati ottenuti fanno capire che il trattamento con i composti organosiliconici ha dei vantaggi in termini di conversione e selettività, questo perché durante il trattamento sul catalizzatore si fissano composti acidi o basici a base di azoto come

trimetilammine, trietilammine, piridine ecc. I risultati ottenuti con questi catalizzatori sono però inferiori rispetto a quelli ottenuti dalla Sumitomo. La migliore conversione di acetone che si è ottenuta con gli ossidi di niobio e zirconio è del 28% con una selettività in MIBK del 95% in entrambi i casi, il prodotto secondario di maggior rilievo in entrambi i casi è il DIBK con una selettività del 2-3%.

Numerosi sono anche i lavori accademici per la sintesi del MIBK. Articoli caratterizzati dalla prevalenza di catalizzatori inorganici rispetto a quelli polimerici.

Letteratura scientifica

Nella ricerca del 1999 di V.Chikan, A.Molnar e K.Balázsik dell'Università Jozsef Attila di Szegedi [V. Chikan, A. Molnar, K. Balazsik; *J. of Cat.* 184, 134–143 (1999)], fu considerato idoneo il rame come metallo per l'idrogenazione del MO a MIBK e furono studiate le proprietà basiche di diversi ossidi come supporto per il metallo, tra i materiali studiati furono: ossido di magnesio, di zinco, titanio, zirconio, alluminio e silicio. Tra tutti i supporti, il materiale che mostrava la basicità maggiore era l'ossido di magnesio con una maggior resa rispetto agli altri nella produzione di MIBK e nella conversione dell'acetone. Da questo primo studio esplorativo si decise quindi di studiare in maniera più approfondita l'ossido di magnesio con rame supportato. Operando con diversi rapporti di H₂:acetone, portate, temperatura e pressione. I risultati ottenuti mostrarono che l'aumento della temperatura ha un effetto positivo sulla selettività di MIBK, ma negativo sulla conversione che rispettivamente da 7% ed 85% a 200°C arriva a 50% e 43% ad 270°C. Altra considerazione importante, ma già osservata con il Pd negli studi precedenti è che una maggior quantità di metallo per l'idrogenazione e quindi una maggior area superficiale attiva si riflette in una maggior conversione dell'acetone, questo perché si riesce a sottrarre una maggior quantità di MO all'equilibrio di disidratazione dal DAA, ciò riflettendosi in un maggior consumo di acetone; beneficio che però non si riflette sulla selettività del MIBK, ma piuttosto su prodotti secondari come IPA e MIBC. È interessante lo studio sulla basicità dei diversi ossidi e i risultati ottenuti per ognuno di essi nelle stesse condizioni, dai quali si è poi deciso su quale catalizzatore focalizzare la ricerca. Dai risultati si osserva che il catalizzatore Cu-MgO sia il materiale che, rispetto anche a Cu-Al₂O₃ oppure Cu-SiO₂, esibisce i migliori risultati di conversione di acetone (risultato per il quale si poteva prevedere dalle prove di

basicità che misero in luce la maggior basicità del MgO rispetto agli altri ossidi) e cosa forse meno aspettata anche di selettività in MIBK se si considera che la reazione di disidratazione del DAA a MO avvenga in maniera più efficace in ambiente acido.

Nello studio appena descritto, è stato studiato e scartato il catalizzatore a base di allumina a favore del MgO. In una ricerca condotta all'Università di Utrecht (Olanda) nel 2006 [F. Winter, M. Wolters, A. Jos van Dillen, K. P. de Jong; *Elsevier Applied Catalysis A: General* 307 (2006) 231–238], è stato invece impiegato un catalizzatore bifunzionale, per la sintesi del MIBK in fase liquida dall'acetone, che cioè contenesse proprietà basiche, in questo caso rappresentate dalle idrotalciti a base di Mg e Al e in più con palladio supportato. Con questo sistema di catalizzatori dalle proprietà basiche anche considerando l'aumento della quantità di Pd supportato (in questa ricerca si è variata da 0,25% a 1% in peso) si è osservato che la produzione di MIBK rimane bassa intorno al 14% in peso nelle miscele di reazione, mentre rimane molto alta la produzione di DAA tra 80-82%.

Da questi due articoli si ottiene la considerazione che la basicità del catalizzatore sia efficace nella reazione di condensazione dell'acetone a diacetone alcool, all'opposto non è efficace per la reazione di disidratazione del DAA a MO. Ciò comporta che la reazione di disidratazione costituisca il punto critico per questi sistemi catalitici dalle proprietà basiche con la bassa produzione di MIBK come conseguenza.

Importante per la definizione dei catalizzatori studiati nel lavoro di tirocinio, è stato l'articolo di J.J. Gamman, S.D. Jackson e F.A. Wigzell dell'Università di Glasgow del 2010 [J. J. Gamman, S. D. Jackson, F. A. Wigzell, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 8439–8443]. In quest'articolo riguardante lo studio di un catalizzatore idoneo per la sintesi del MIBK dall'acetone, sono investigate le proprietà di diversi materiali a base di ossido di silicio con palladio supportato e come l'eventuale aggiunta di ossido di magnesio supportato sulla SiO₂, riesca o no a incrementare le prestazioni del catalizzatore. Dall'articolo si comprende come il sistema catalitico composto unicamente dal SiO₂ con Pd supportato non sia idoneo per la sintesi studiata, infatti, variando la temperatura da 100 a 300°C (con l'intento di ottenere una maggior condensazione dell'acetone) la conversione di acetone, rimane sempre sotto il 10% così come la selettività in MIBK. Mentre con l'aggiunta del MgO in assenza di Pd, supportando quindi MgO sulla silice la conversione aumenta insieme alla temperatura dal 5 al 15% e una selettività in MO di circa il 100% che cala a 90% a 300°C. Il sistema catalitico da ultimo studiato composto dall'1% di Pd e il 5% di MgO supportati sulla silice, ha evidenziato come la proprietà acida e basica del

catalizzatore siano un vantaggio nella sintesi del MIBK dall'acetone, di fatti i risultati evidenziano una conversione crescente con la temperatura dal 2% a 100°C fino al 45% a 300°C (comparabile con i risultati illustrati nei brevetti), e una selettività che dal 100% a 100°C cala al 60% a 300°C.

Quindi il sistema composto dall'ossido di magnesio e di silicio è un materiale idoneo per la conduzione delle reazioni di condensazione e disidratazione per ottenere dall'acetone il mesitil ossido da idrogenare a MIBK.

Questo perché questo catalizzatore a differenza dei precedenti possiede le proprietà basiche necessarie per condurre la condensazione dell'acetone a DAA (come emergeva dallo studio di V.Chikàn, A.Molnar e K.Balàzsik del 1999) e insieme anche le proprietà acide necessarie per la disidratazione efficace del DAA ad MO, particolarità che non si riscontra negli studi accademici riportati precedentemente. Per le resine che non possiedono il doppio carattere acido-base, come i catalizzatori inorganici, è valida la considerazione che la forte acidità da esse posseduta è idonea per la conduzione efficace delle reazioni della sintesi.

Con quest'ultimo articolo è stata da me considerata l'idea di studiare i catalizzatori a base di ossidi di magnesio e silicio e i catalizzatori a base di ossidi di magnesio e alluminio. Questa decisione è stata presa poiché da studi già condotti in passato dal gruppo di ricerca guidato dal Prof. Fabrizio Cavani si è appreso che il sistema di ossidi misti di Mg e Si possiede proprietà acido-base; proprietà che potrebbe giocare un ruolo importante per il meccanismo di sintesi del MIBK. Le stesse proprietà possono possederle il sistema composto di ossido di magnesio supportato su allumina. È per questi motivi che si è scelto di studiare il sistema di ossidi misti di Mg e Si ed il sistema di MgO supportato su allumina per il meccanismo di reazione.

2.2 Catalizzatori per l'idrogenazione di chetoni α,β -insaturi

L'ultima reazione del meccanismo di sintesi del MIBK, consiste nell'idrogenazione selettiva del legame olefinico del MO. L'idrogenazione selettiva del doppio legame C=C rispetto al legame carbossilico C=O nel MO, come le idrogenazioni indesiderate

dell'acetone a IPA e del MIBK a MIBC, sono problematiche del processo di sintesi del metil isobutil chetone da considerare nella scelta del catalizzatore. Per questi motivi durante la fase di ricerca bibliografica si è fatta attenzione nell'identificazione dei materiali idonei per guidare quest'ultima reazione del meccanismo di sintesi verso la massima efficienza possibile. La scelta del catalizzatore per questa tipologia di reazione ricade sui materiali metallici idonei per le reazioni d'idrogenazione come Pt, Pd, Ru, nichel Raney, Cu ecc, i quali permettono di condurre la reazione in catalisi eterogenea e non su composti come gli idruri LiAlH_4 o NaBH_4 , i quali hanno proprietà riducenti, ma non sono selettivi e non facilmente separabili dai fluidi di reazione. Condurre questa reazione in catalisi eterogenea è possibile supportando il catalizzatore metallico su materiale idoneo o utilizzandolo opportunamente formato in forma metallica. A tal proposito si deve considerare che anche la forma con il quale il materiale metallico è utilizzato è fondamentale nella definizione delle proprietà del catalizzatore. Inoltre è stato appurato con diversi metalli che una loro maggior quantità porta ad un aumento della conversione di acetone, ma non della selettività in MIBK, piuttosto un aumento delle selettività di MIBC ed IPA ed altri prodotti secondari idrogenati. Questo perché una maggior quantità di metallo supportato significa una maggior area superficiale attiva che si riflette in una maggior attività idrogenante del catalizzatore. Un altro fattore importante è anche il trattamento/riduzione del metallo prima del suo utilizzo. Il pre trattamento ad alte temperature permette una maggior riduzione del metallo, che però può essere affetto dal fenomeno della sinterizzazione. Quindi non è solo il metallo a determinare la riuscita della reazione d'idrogenazione bensì anche l'insieme delle operazioni di preparazione del catalizzatore.

Letteratura sui metalli per l'idrogenazione dei chetoni α,β -insaturi

Nell'articolo di F.Delbecq e P.Sautet "Competitive C=C and C=O adsorption of α,β -unsaturated aldehydes on Pt and Pd surfaces in relation with the selectivity of hydrogenation reactions: a theoretical approach" del 1994 e pubblicato su Journal of Catalysis n.152 (217-236) del 1995 gli studiosi si sono focalizzati nello spiegare come sia possibile ottenere più facilmente un alcool allilico rispetto ad un'aldeide satura partendo da un aldeide α,β -insatura, studiando l'adsorbimento sul metallo di un gruppo funzionale

rispetto all'altro, fattore determinante la reazione d'idrogenazione. Ciò che determina l'efficacia dell'adsorbimento è l'insieme di più fattori che riguardano sia la struttura molecolare del reagente, sia la struttura cristallografica superficiale del metallo per l'idrogenazione. In questo studio sono considerate e confrontate tra i due metalli, la geometria superficiale (111) per l'adsorbimento dei gruppi funzionali e i fattori determinanti la stabilità del legame, indispensabile per la reazione d'idrogenazione, è perciò importante focalizzare le diverse geometrie d'adsorbimento possibili. Per condurre questi studi si è considerata come molecola di riferimento l'acroleina $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$, con le possibili geometrie di adsorbimento riportate in figura seguente secondo la configurazione dell'aldeide α,β -insatura (configurazioni cis o trans del gruppo $\text{C}=\text{O}$ rispetto al $\text{C}=\text{C}$).

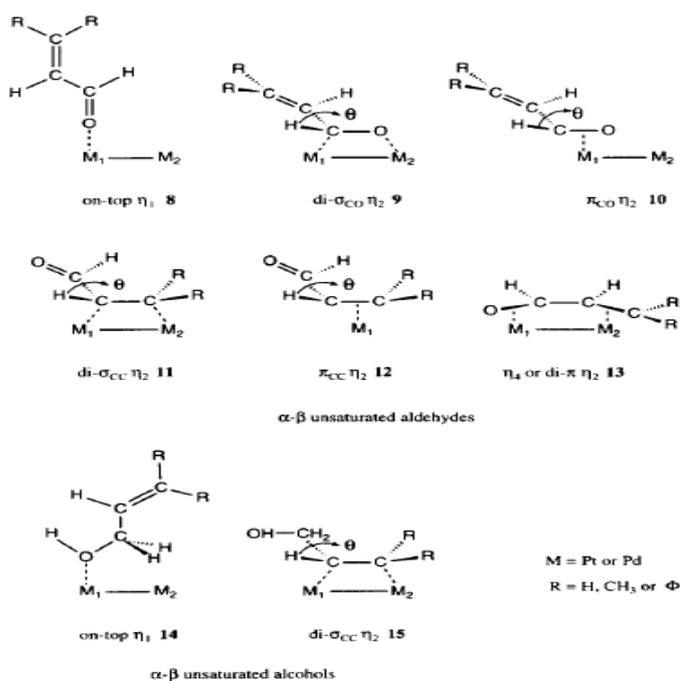


Fig.19 Coordinazioni possibili dell'aldeide α,β -insatura con il metallo

Le geometrie di coordinazione possibili sono quelle riportate nell'immagine precedente, e le energie di legame sono quelle riportate nella tabella di figura 20.

Binding Energies (BE in kcal/mol), Total Electron Transfers (ET), and $S^2 \times 10^2$ for Adsorption of Acrolein on Pt₄₉(111), Pd₄₉(111) and Pt₅₂(100)

	On-top	Di- σ_{CO}	Di- σ_{CC}	π_{CO}	π_{CC}	η_4
Pt(111)						
BE	-11.0	-15.7	-17.8	-3.6	-11.2	-8.3
ET	0.26	1.27	1.66	1.26	1.28	1.63
S^2	2.67	6.19	11.85	8.77	11.85	13.08
Pd(111)						
BE	-10.5	-26.2	-26.7	-18.3	-25.5	-31.9
ET	0.20	1.24	1.24	1.02	1.03	1.38
S^2	1.54	3.37	7.35	4.83	7.07	7.97

Fig.20 Energie di coordinazione dell'aldeide α,β -insatura con il metallo

Con la coordinazione di- σ_{CC} la miglior conformazione è la geometria triapto con l'acroleina in conformazione trans, per la quale l'interazione avviene contemporaneamente tra $\pi_{C=C}$ e il doppietto elettronico dell'O con la superficie metallica, legame che garantisce una maggior stabilità al legame della molecola con la superficie. Ulteriormente l'energia di legame della molecola potrebbe diminuire se il gruppo carbonilico vicino alla superficie diminuisse la sua ibridazione creando così la distanza giusta per stabilire un legame fra l'atomo di O ed il Pt₅, riducendo ulteriormente l'energia di legame della molecola.

Per la geometria π_{CC} si osserva che secondo il valore dell'angolo θ si ha più possibilità che l'O interagisca con gli atomi della superficie, con $\theta=130^\circ$ l'O è vicino al Pt₁ e al Pt₅ creando un ponte d'interazione, più sfavorita rispetto all'one-top e perciò questa geometria è esclusa dalle possibili. La miglior conformazione per π_{CC} è con $\theta=39^\circ$ conformazione che permette l'interazione del doppietto elettronico dell'O con l'orbitale vuoto del Pt. È stata poi studiata la conformazione tetrapto chiamata η_4 , che prevede la coordinazione dei due legami $\pi C=C$ ed $C=O$, geometria che prevede che tutti e quattro gli atomi siano posizionati sullo stesso piano, questa configurazione però non possiede un'energia più bassa della somma dell'energia delle energie di coordinazione (separate) $\pi_{C=C}$ e $\pi_{C=O}$ (-1,0 -9,8 = 10,8 kcal/mol), questo perché non avviene l'ibridazione tale per ottenere una coordinazione efficace sui Pt₁ e Pt₂, per i motivi descritti questa coordinazione η_4 non è favorita. La coordinazione di- σ prevede la coordinazione delle estremità della molecola sui Pt₁ e Pt₂, in questa coordinazione la molecola giace su di un unico piano come per la geometria tetrapto ed anche l'energia di legame è simile.

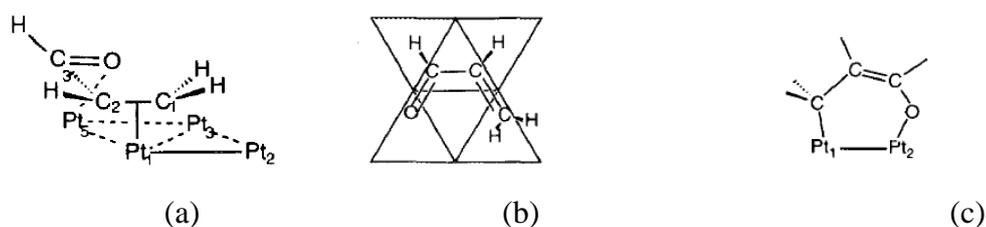


Fig.21 (a) coordinazione π_{CC} con coordinazione del O dal Pt₃; (b) geometria tetrapto di coordinazione su Pt₁ ed Pt₂; (c) coordinazione di- σ

Considerando la presenza di sostituenti al C=C si può dire che l'effetto donatore dei metili è trasmesso al doppio legame con la conseguenza che la coordinazione sul metallo risulta destabilizzata per la repulsione degli elettroni del doppio legame, quindi la presenza di sostituenti crea una difficoltà maggiore nella coordinazione del tipo di- σ_{CC} che diventa la coordinazione meno stabile, mentre invece per quanto riguarda la coordinazione di- σ_{CO} si hanno effetti simili solo con la presenza di gruppi metilici sul carbonio carbonilico (chetoni).

Considerando lo studio del Pd (111) con l'acroleina si osserva che le coordinazioni possibili sono le stesse del Pt, con l'osservazione fatta in precedenza sulla differenza esistente tra gli orbitali dei due metalli. Altre differenze stanno nella coordinazione simultanea del C=O e C=C sul Pd più favorevole che sul Pt con la geometria η_4 , che per la coordinazione $\pi_{C=C}$ sono stati determinati due minimi per i valori di $\theta=24^\circ$ e 190° con un'energia di legame di -25,5 e -21,5 kcal/mol, queste energie di legame basse sono dovute alla simultanea coordinazione che il legame C=O ha con la superficie del Pd. Si può dire che per il Pd l'adsorbimento di aldeidi α,β -insature non sostituite o monosostituite al C=C, avviene attraverso la coordinazione di entrambi i doppi legami creando una geometria tetrapto di- π (uguale alla η_4 del Pt); quando invece il C=C è bisostituito è la di- σ_{CO} la coordinazione più stabile. La presenza di un gruppo metilico o di una catena alchidica sul C carbonilico ha le stesse conseguenze osservate con il Pt.

Le considerazioni fatte al termine di questo studio sono che il Pt (111) non è in grado di coordinare in modo efficace tramite il C=C delle aldeidi α,β -insature, è quindi destabilizzata la coordinazione di- σ_{CC} con la conseguenza che la coordinazione del C=O essendo più efficace porta ad ottenere alcool α,β -insaturi. Di contro con il Pd i maggiori prodotti d'idrogenazione sono le aldeidi sature, questo perché sul palladio la

coordinazione delle aldeidi avviene con geometria η_4 e la conseguente idrogenazione del C=C rispetto al C=O perché l'idrogenazione della funzionalità alchenica è favorita dalla cinetica. Da quest'articolo, benché riporti uno studio teorico, si comprende come sia favorevole l'uso del Pd per ottenere aldeidi e/o chetoni saturi.

Nell'articolo "On the role of promoters in hydrogenations on metals; α,β -unsaturated aldehydes and ketones" di V. Poncik del 1996 è menzionato come il Pd sia un ottimo catalizzatore per l'idrogenazione del C=C, ma un pessimo catalizzatore per l'idrogenazione del gruppo carbonilico. Questa doppia particolarità è spiegata, secondo Poncik, dal comportamento che il Pd superficiale, sul quale si deve adsorbire il gruppo C=O per l'idrogenazione, subisce a causa dell'idrogeno adsorbito nelle posizioni interstiziali. Il Pd superficiale, infatti, muterebbe la sua configurazione elettronica da $4d^{9,7}5s^{0,3}$ a $4d^{10}5s^0$. Questa mutazione causa un adsorbimento meno efficace del gruppo C=O sulla superficie metallica rispetto al C=C, che si riflette nella maggior capacità idrogenante nel doppio legame carbonio-carbonio. Probabilmente perché com'è spiegato nell'articolo precedente, il Pd riesce a coordinare (anche grazie alla sua struttura elettronica) entrambi i doppi legami e per motivi cinetici l'idrogenazione del C=C essendo più rapida è la reazione più osservata.

3. PARTE SPERIMENTALE

3.1 SINTESI DEI CATALIZZATORI

In questo capitolo è descritta la preparazione dei catalizzatori studiati, le relative tecniche di caratterizzazione, lo schema dell'impianto utilizzato per le prove di reazione e le tecniche analitiche utilizzate per l'analisi delle miscele di reazione.

I catalizzatori sintetizzati sono classificabili in due tipologie:

- Catalizzatori composti da un supporto di allumina in sfere Sasol ed impregnati con 1% di Pd ed %w/w crescente di MgO
- Catalizzatori a base di ossido di silicio e magnesio, con rapporti molari Mg:Si differenti, ognuno impregnato con l' 1% Pd.

Per avere un confronto sulla bontà delle prestazioni di questi catalizzatori è stata svolta una ricerca in letteratura scientifica per individuare il catalizzatore da utilizzare come riferimento. Dalla ricerca bibliografica è emerso che la resina acida commerciale Amberlyst[®] CH28 caricata con l'1% in peso di palladio rappresenta è un valido catalizzatore di confronto per i materiali. [*The power of functional resin in organic synthesis edit by J. Tulla-Puche and F. Albericio; Wiley-VCH; W. Nicol, E.L. du Toit, Chem. Eng. and Proc.43 (2004) 1539-1545; S.Talwalkar, S. Mahajami, Appl. Catal. A: Gen. 302 (2006) 140-148; Trejo, J.A., Tate, J., Martenak, D. et al. Top Catal (2010) 53: 1156; EP 2, 402, 086 Jan.4, 2012;]*

3.1.1 Catalizzatori con supporto di allumina

Composti utilizzati nella sintesi

<i>Materiali</i>	<i>Formula Bruta</i>	<i>Purezza</i>	<i>CAS</i>	<i>Fornitore</i>
Magnesio nitrato esaidrato	Mg(NO₃)₂·6H₂O	99%	13446-18-9	Sigma-Aldrich
Cloruro di palladio	PdCl₂	99%	7647-10-1	Sigma-Aldrich
Ossido di alluminio in sferette	Al₂O₃		1344-28-1	Sasol

Per ottenere un catalizzatore “polifunzionale”, quindi con funzionalità acida e basica oltre alla capacità idrogenante svolta dal metallo, si è proceduto alla sintesi di catalizzatori supportati.

Utilizzando in questo caso come supporto allumina Sasol in sfere, impregnata con MgO in %w/w crescente da 0 % al 10% e ogni catalizzatore è impregnato con 1%w/w di palladio.

Procedimento

I catalizzatori a base di allumina sono stati sintetizzati come di seguito, utilizzando il $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ come fonte di Mg:

Impregnazione del sistema Al_2O_3 Sasol in sferette con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

In palloni da evaporatore rotante da 250ml si sono preparate soluzioni di Mg^{2+} in base alla percentuale in peso di MgO sul Al_2O_3 che si voleva ottenere. Per ottenere tali soluzioni si è proceduto con il pesare e poi sciogliere in 60ml di acqua distillata la massa di $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (purezza 99,99% Sigma-Aldrich) ottenuta dai calcoli. Si è poi aggiunta l' Al_2O_3 alla soluzione di Mg^{2+} e si è lasciato in immersione nella soluzione per 4 ore a temperatura ambiente in agitazione continua. Al termine del tempo d'immersione si è badato a togliere la maggior parte dell'acqua con evaporatore rotante e si è portato a secco il materiale in stufa in corrente d'aria a 120°C per 8 ore, dopo di che si è calcinato il materiale a 500°C per 5 ore per essere sicuri che tutto il $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ si fosse convertito in MgO.

Impregnazione del sistema 5%MgO/ Al_2O_3 con PdCl_2

Si è poi sciolto in una soluzione di 2ml di HCl conc Merc e 60ml di H_2O milliQ la massa di PdCl_2 (puro al 99%w/w Sigma-Aldrich) necessaria ad ottenere una percentuale di Pd supportato sul catalizzatore dell'1%w/w. Prima di procedere all'impregnazione del supporto con la soluzione acida di Pd^{2+} si è provveduto a neutralizzarla con NH_3 conc (sigma-aldrich). Il supporto è stato lasciato in immersione nella soluzione neutra di Pd^{2+} per 4 ore sotto agitazione. Successivamente si è allontanata la maggior parte dell' H_2O con l'evaporatore rotante, si è portato a secco il catalizzatore in stufa in corrente d'aria a

120°C per 8 ore e si è successivamente calcinato il catalizzatore a 500°C in corrente d'aria per 5 ore.

3.1.2 Catalizzatori a base di ossidi di silicio e magnesio

Composti utilizzati nella sintesi

<i>Materiale</i>	<i>Formula bruta</i>	<i>Purezza</i>	<i>CAS</i>	<i>Fornitore</i>
Magnesio idrossido	Mg(OH)₂	95%	1309-42-8	Sigma-Aldrich
Tetraetil-ortosilicato (TEOS)	SiC₈H₂₀O₄	98%	78-10-4	Sigma-Aldrich
Soluzione di Idrossido d'ammonio	NH₄(OH)	28-30% NH₃ basis	1336-21-6	Sigma-Aldrich
Cloruro di palladio	PdCl₂	99%	7647-10-1	Sigma-Aldrich
Acido nitrico	HNO₃	68%	7697-37-2	Sigma-Aldrich

Tab. 4 Materiali per la sintesi di catalizzatori a base di ossidi misti di magnesio e silicio

Anche in questo caso per ottenere un catalizzatore che possedesse funzionalità acida e basica oltre al metallo per l'idrogenazione, si è scelto di provare dei catalizzatori composti da ossidi di Mg e Si, con rapporti molar variabili da 0,2 a 5; catalizzatori già utilizzati per altre tipologie di reazioni, dal gruppo di ricerca di Chimica Industriale del Prof. Fabrizio Cavani.

Procedimento

I catalizzatori a base di SiO₂ ed MgO sono stati sintetizzati con il metodo Ohnishi riportato di seguito, utilizzando come fonte di Mg il Mg(OH)₂ ed il tetraetil-ortosilicato TEOS come fonte di Si:

SiO₂ da TEOS

In un becher da 600 ml sono posti in sequenza: 400 ml di H₂O distillata, 10ml di etanolo e 20ml di HNO₃ 65%; quando la soluzione diventa limpida, si aggiungono, molto

lentamente e sotto agitazione, 20ml di TEOS. Il pH in questa fase della sintesi dev'essere mantenuto a un valore minore o uguale a 2. Lasciare la soluzione in agitazione finché non diventa limpida. Aggiungere poi 70 ml di NH_3 28% (fino a che la soluzione raggiunge un pH=10-11) ; continuare quindi ad agitare per almeno un'altra ora e poi lasciar decantare la soluzione per almeno 2 ore in modo che si formino degli agglomerati di SiO_2 che non diano problemi durante la filtrazione. Filtrare con buckner e pompa da vuoto la SiO_2 formatasi nel becher e portarlo a secco in stufa per 8ore a 120°C .

Sistema MgO e SiO_2

Servendosi di un becher si porta in soluzione, nella minima quantità di acqua, la quantità di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ed SiO_2 necessaria per ottenere il giusto rapporto atomico per il catalizzatore che si vuole sintetizzare. Si lascia la soluzione in agitazione per due ore e poi si porta a secco in stufa a 120°C e poi si calcina a 500°C per 5 ore.

Impregnazione del sistema MgO- SiO_2

Si è poi sciolto in una soluzione di 2ml di HCl conc e 60ml di H_2O milliQ la massa di PdCl_2 necessaria ad ottenere una percentuale di Pd supportato sul catalizzatore dell'1%w/w. Prima di procedere all'impregnazione del supporto con la soluzione acida di Pd^{2+} si è provveduto a neutralizzarla con NH_3 concentrato (sigma-aldrich). Il supporto è stato lasciato in immersione nella soluzione neutra di Pd^{2+} per 4ore sotto agitazione. In seguito si è allontanata la maggior parte dell' H_2O con l'evaporatore rotante, si è portato a secco il catalizzatore in stufa in corrente d'aria a 120°C per 8 ore e si è successivamente calcinato il catalizzatore a 500°C in corrente d'aria per 5 ore.

3.2 Tecniche per la caratterizzazione dei catalizzatori

In questo capitolo sono descritte brevemente le tecniche di caratterizzazione fisica e chimica dei catalizzatori studiati per il processo di sintesi del metil isobutil chetone, al fine di aver informazioni sulla riuscita delle sintesi e delle proprietà chimiche e fisiche dei catalizzatori.

Le tecniche di caratterizzazione utilizzate sono:

- Diffrazione a raggi X (XRD)
- Determinazione dell'acidità e della basicità in programmata di temperatura (TPD con CO_2 e NH_3)
- Misura dell'area superficiale e determinazione della distribuzione dimensionale dei pori (porosimetro)
- Caratterizzazione tramite microscopia elettronica a scansione (SEM)

3.2.1 Spettroscopia di diffrazione a raggi X (XRD)

La spettroscopia a diffrazione a raggi X è una tecnica utilizzata per lo studio cristallografico della materia allo stato solido al fine di determinarne il tipo di fasi cristalline presenti, le dimensioni della cella elementare e il tipo di atomi che la compongono, inoltre si può ottenere una stima delle dimensioni dei cristalli.

I solidi cristallini sono caratterizzati da una distribuzione regolare delle particelle (atomi, ioni o molecole) nello spazio. Il modo in cui le particelle costituenti, il cristallo sono disposte nello spazio determina la struttura del cristallo. Poiché la distribuzione delle particelle è ordinata e regolare, ne consegue che le particelle sono disposte in un reticolo tridimensionale chiamato reticolo cristallino.

La spettroscopia a raggi X sfrutta la proprietà delle particelle del reticolo cristallino di diffrangere, ossia diffondere una radiazione elettromagnetica che possiede una lunghezza d'onda (λ) simile alle dimensioni della struttura cristallina del materiale analizzato, tali lunghezze d'onda sono caratteristiche dei raggi X (λ compresa tra 1nm e 1pm). Si ottiene così una diffrazione tridimensionale delle radiazioni elettromagnetiche che permette di determinare tramite l'analisi dei pattern di diffrazione è possibile quindi determinare la struttura cristallina del materiale analizzato.

William Henry Bragg notò che la diffrazione dei raggi X avveniva solo per quelle particelle del reticolo cristallino che erano colpite dalla radiazione elettromagnetica per una specifica orientazione del cristallo rispetto alla sorgente e al detector. Quindi, nella diffrazione dei raggi X si ha "riflessione" della radiazione solo in condizioni d'interferenza costruttiva.

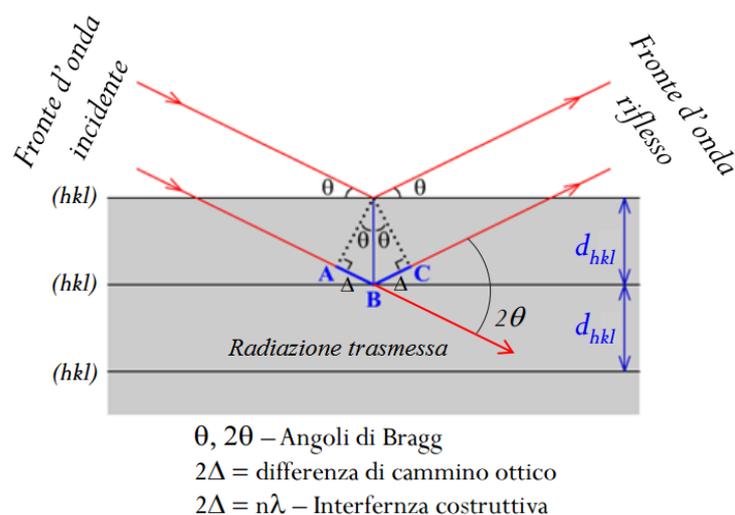


Fig. 22 Schema di diffrazione di una radiazione incidente su di un materiale cristallino.

Dallo schema di "riflessione" deriva la legge di Bragg:

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

Equazione . Legge di Bragg

Di cui:

n = ordine di diffrazione (più si allontana da 1 più l'intensità diffratta è debole, ma la lunghezza d'onda è più risolta dalle altre)

λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente

d = distanza tra i punti del reticolo

θ = angolo d'incidenza del raggio sul reticolo

Nelle determinazioni XRD si fa incidere un fascio di raggi X monocromatici sulla superficie di un cristallo con diversi angoli e si misura l'intensità del raggio diffratto in base all'angolo d'incidenza. Il risultato dato dall'interfaccia strumentale è un diffrattogramma tipico del cristallo analizzato nel quale viene riportata l'intensità del raggio diffratto contro l'angolo d'incidenza θ ; in realtà viene riportato 2θ perché non viene misurato l'angolo di incidenza col piano reticolare ma l'angolo che c'è tra raggio incidente e diffratto che risulta essere sempre due volte l'angolo d'incidenza col piano reticolare.

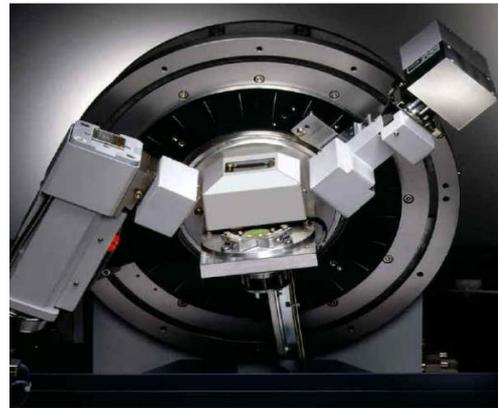
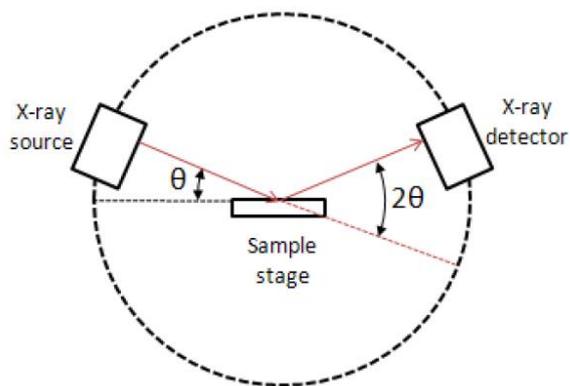


Fig. 23 Schema di diffrattometro a raggi X con geometria di tipo Bragg-Brentano

Le analisi XRD sono state eseguite utilizzando un diffrattometro Bragg/Brentano X'pertPro Panalytical, si è utilizzata come sorgente di raggi X un anodo al Cu che fornisce una radiazione $K\alpha$ di lunghezza d'onda di 0,15418 nm. Per tutti i campioni sono state effettuate analisi da 30 a 80° 2θ con acquisizioni di 2s ogni 0,1° 2θ . Il campione da analizzare è stato depositato in forma di polvere su un vetrino ed essiccato a 120°C per qualche minuto.

3.2.2 Determinazione dell'acidità e della basicità in programmata di temperatura (TPD)

In catalisi eterogenea la reattività del sistema catalitico dipende dal tipo, dal numero e dalla distribuzione dei siti catalitici attivi disponibili per l'adsorbimento dei reagenti. Perciò è importante, ai fini dello studio di un catalizzatore, riuscire a determinare queste caratteristiche e per fare questa caratterizzazione è impiegata la tecnica Temperature-Programmed Desorption (TPD).

Con l'analisi TPD si esegue l'adsorbimento di una sostanza gassosa trasportata sulla superficie del catalizzatore poroso per mezzo di un gas di trasporto inerte, si studia poi il fenomeno di desorbimento delle specie che lasciano la superficie in funzione della temperatura stabilita con una programma di riscaldamento. Durante la caratterizzazione del catalizzatore si possono controllare parametri come:

- Il grado di copertura iniziale dell'adsorbato,
- La temperatura di adsorbimento,
- La velocità di riscaldamento durante il desorbimento.

Questi parametri permettono di ottenere informazioni sul meccanismo di questi fenomeni.

Questa tecnica permette di studiare diversi fenomeni della catalisi, come:

- Determinazione dell'attività specifica (velocità di adsorbimento),
- La concentrazione dei siti attivi e la loro attività specifica fondamentali per la comprensione della fisica e della chimica della catalisi,
- Misure di area superficiale disponibile per adsorbimento di reagenti,
- Studio delle differenze nel catalizzatore dovute alla preparazione, composizione, dispersione del metallo permettendo così il confronto fra i catalizzatori,
- Determinazione dell'energia di legame e stato di legame delle molecole adsorbite. È misurata la temperatura cui la sostanza adsorbita lascia la superficie del catalizzatore ottenendo informazioni dettagliate circa il meccanismo di reazione.

Una limitazione della tecnica TPD consiste nel non riuscire a discriminare la tipologia di sito attivo acido/basico secondo la teoria Brønsted-Lowry o la teoria di Lewis; pertanto per ottenere questo tipo d'informazione, si deve ricorrere ad altre tecniche di caratterizzazione.



Fig.24 Fotografia dello strumento per l'analisi in TPD per determinare acidità e basicità dei catalizzatori

3.2.3. Determinazione dell'area superficiale

L'area superficiale del catalizzatore formato per lo scopo catalitico è uno dei parametri più importanti fra le caratteristiche delle particelle di catalizzatore ed è determinata senza tener conto del tipo di materiale di cui è composta la superficie e della geometria superficiale.

La misurazione si basa sul principio dell'adsorbimento fisico che avviene quando una molecola, urtando la superficie del catalizzatore, trasferisce energia traslazionale al solido e rimane adsorbita senza essere respinta elasticamente e senza formare legami. Il processo è esotermico e all'equilibrio e quindi la quantità adsorbita è funzione della temperatura.

Le massime quantità di adsorbato trattenute dalla superficie si ottengono a temperature vicine al suo punto di ebollizione che nel caso dell'azoto è 77 K.

Metodo BET

L'equazione BET serve per calcolare il volume del monostato ed il modello è stato sviluppato facendo le seguenti assunzioni:

- Il calore di adsorbimento del primo strato è costante.
- Il calore di adsorbimento degli strati successivi è uguale al calore di condensazione.
- La molecola adsorbita può agire come nuova superficie di adsorbimento.
- Le interazioni laterali delle molecole adsorbite sono trascurabili.

L'area superficiale (A_s) del solido viene determinata attraverso la seguente equazione:

$$A_s = (V_m / 22414) N_a \sigma$$

di cui:

V_m è il volume di gas corrispondente a un adsorbimento monostato,

N_a è il numero di Avogadro,

σ è la sezione della molecola di azoto.

L'equazione BET completa per il calcolo del volume del monostato (V_m) ha la seguente forma:

$$V_{ads} = V_m \cdot \frac{c \cdot p/p_s}{1 - p/p_s} \cdot \frac{1 - (n+1)(p/p_s)^n + n(p/p_s)^{n+1}}{1 + (c-1)(p/p_s) - c(p/p_s)^{n+1}}$$

In questa equazione:

n è il numero di strati,

c è il coefficiente di interazione adsorbente-adsorbato che tiene conto della forza di interazione fra superficie e gas,

V è il volume di adsorbimento,

p_s è la pressione di saturazione dell'azoto.

È però possibile eseguire due diverse semplificazioni. Con la prima si considera n tendente a infinito e in questo modo si ottiene un'equazione a due parametri:

$$V_{ads} = V_m \cdot \frac{c \cdot \frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \cdot \left(1 + (c-1) \cdot \frac{P}{P_s}\right)}$$

In forma linearizzata l'equazione diventa:

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{c-1}{V_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P_s} + \frac{1}{V_m \cdot c}$$

Nell'altra semplificazione, detta di *Langmuir*, si considera n uguale a uno e si ottiene un'equazione a un parametro:

$$V_{ads} = V_m \cdot \frac{c \cdot \frac{P}{P_s}}{\left(1 + c \frac{P}{P_s}\right)}$$

Il risultato diretto di un'analisi porosimetrica basata sul metodo BET è un grafico caratteristico per ogni tipo di materiale, in cui è riportato il volume adsorbito contro il rapporto p/p_s . La presenza sull'asse delle ascisse di quel rapporto, permette di ottenere dei risultati comparabili poiché p_s dipende dalla temperatura del bagno termostato e quindi dalla pressione esterna.

Il limite del metodo BET, che deriva dalle semplificazioni esposte, è un intervallo di applicabilità limitata e più precisamente accade che l'equazione BET nella sua forma semplificata è valida solo nell'intervallo:

$$0.05 < p/p_s < 0.35$$

3.2.4 Caratterizzazione tramite microscopia elettronica a scansione (SEM)

Il microscopio elettronico a scansione, comunemente chiamato SEM acronimo del nome inglese Scanning Electron Microscope è un tipo di microscopio elettronico utilizzato per lo studio della superficie dei materiali solidi, invece per avere informazioni sulla struttura interna del campione analizzato si utilizza la microscopia elettronica a trasmissione (TEM). Il microscopio elettronico fu inventato nel 1931 dal fisico tedesco Ernest Ruska e dal elettrotecnico Max Knoll. A differenza del microscopio ottico, quello elettronico non utilizza un fascio di fotoni, ma un fascio di elettroni.

Nella microscopia il potere risolutivo cresce proporzionalmente al decrescere della lunghezza d'onda della radiazione impiegata, infatti, la scoperta che gli elettroni hanno una radiazione di bassissima lunghezza d'onda ha suggerito la possibilità di usare fasci di elettroni per ottenere poteri risolutivi maggiori ai microscopi ottici.

In linea di principio un microscopio elettronico opera come un normale microscopio ottico qualora si usasse luce con lunghezza d'onda bassissima. Poiché però i normali dispositivi ottici non deviano gli elettroni, si ricorre a lenti elettrostatiche o a lenti magnetiche che, agendo sulla carica elettrica degli elettroni, ne provocano la deviazione. Il microscopio elettronico è composto di una sorgente elettronica di conveniente intensità (generalmente un filamento di materiale, come il tungsteno, incandescente che emette elettroni per effetto termoelettronico emissione che avviene come conseguenza dell'aumento della loro energia cinetica, rivelato come aumento della temperatura, che permette loro di vincere la forza che li trattiene vincolati all'interno degli atomi del materiale) e da un dispositivo che imprime forti accelerazioni al fascio di elettroni emesso, sottoponendoli a un'elevata tensione in un range che va da 20 a 100 mila volt. Il fascio di elettroni accelerato attraversa un condensatore (elettrostatico o magnetico), incide sul campione, è raccolto su un obiettivo (elettrostatico o magnetico) e passando attraverso un oculare va ad incidere, o su uno schermo fluorescente o su una lastra fotografica formando l'immagine per l'osservazione visiva. Naturalmente quanto descritto avviene nel vuoto ultra spinto assicurato da un sistema di pompe.

In queste condizioni, la lunghezza d'onda degli elettroni va da 0.1 a 0.005 Å (1 angström = 10^{-10} metri) in modo da risultare alcune decine di migliaia di volte più piccola della luce visibile.

Il microscopio elettronico fornisce fino a 150.000–200.000 ingrandimenti, con un potere risolutivo dell'ordine del milionesimo di millimetro (millimicron).

Il microscopio elettronico a scansione, indicato con la sigla SEM (Scansion Electron Microscope), fornisce informazioni sull'aspetto, sulla natura e sulle proprietà di superfici e degli strati sottostanti di campioni solidi, con risoluzione media di 2,5 nanometri (riferita al segnale "generato" dagli elettroni secondari). Per ottenere un'immagine al microscopio elettronico, la superficie di un campione solido è percorsa lungo un *tracciato a reticolo* con un fascio elettronico (detto fascio di elettroni primari) finemente focalizzato. Un tracciato a reticolo è una forma di scansione simile a quella usata nei tubi a raggi catodici, in cui un raggio elettronico è fatto scorrere sulla superficie lungo una linea retta orizzontale, riportato alla posizione precedente e traslata verticalmente di un incremento fisso: questo processo è ripetuto finché non è stata indagata tutta l'area prescelta della superficie.

Quando una superficie è "investita" da elettroni ad elevata energia sono prodotti diversi tipi di segnali, alla base della microscopia elettronica a scansione sono principalmente due i segnali che interessano: gli elettroni secondari e quelli retrodiffusi (backscatterati). Gli elettroni secondari, o segnale SE (Secondary Electron), sono definiti convenzionalmente come gli elettroni uscenti dal campione con energia minore o uguale a 50eV. Questi elettroni derivano da interazioni anelastiche, $\Delta E < 0$ tra gli elettroni del fascio primario e quelli degli atomi costituenti il campione analizzato. L'interazione anelastica consiste nell'incidenza di un e^- del fascio primario con un e^- di un atomo che compone il campione; da questa incidenza si generano più fenomeni:

- l' e^- del fascio primario è diffratto dalla sua traiettoria originale,
- l' e^- dell'atomo del campione acquista l'energia necessaria per essere "liberato" dal materiale e l'insieme di tutti questi elettroni espulsi dal materiale grazie all'interazione anelastica genera il fascio di elettroni secondari che rispetto alla traiettoria del fascio primario ha un angolo $\theta > 90^\circ$. La rilevazione di questi elettroni fornisce informazioni sulla topografia delle superfici e sulla presenza di campi magnetici o elettrici, per rilevarli si fa uso di uno scintillatore/fototubo preceduto da uno stadio acceleratore. L'immagine fornita da tali elettroni appare in rilievo, come se l'osservatore fosse allo stesso livello del diaframma interno e guardasse l'oggetto illuminato da un'ipotetica sorgente situata in corrispondenza del rilevatore,

- emissione di raggi X, ad opera degli elettroni degli orbitali più esterni dell'atomo che passando all'orbitali interni rimasti vuoti, liberano raggi X.

Gli elettroni retrodiffusi, o segnale BSE (Back-Scattered Electron), sono elettroni di energia maggiore di 50eV che derivano principalmente dalle interazioni elastiche, $\Delta E \sim 0$, del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione. Gli BSE forniscono informazioni riguardo al numero atomico medio della zona di provenienza (zona grande circa qualche μm) di fatti il numero di elettroni retrodiffusi è proporzionale al numero atomico (densità elettronica), alla topografia e alla struttura cristallina del campione, per zone di diversa composizione si hanno informazioni sulla distribuzione delle fasi. La risoluzione delle immagini dipende in modo inversamente proporzionale dalla penetrazione del fascio di elettroni. La penetrazione degli elettroni primari dipende in modo inversamente proporzionale al diametro il quale dipende in modo inversamente proporzionale all'energia del fascio di elettroni.

I prodotti dell'interazione sono raccolti da opportuni rivelatori ed i segnali ottenuti, vengono inviati a modulare l'intensità del fascio del tubo a raggi catodici. Il movimento di scansione della sonda e del pennello elettronico del tubo è controllato unicamente da un generatore, che ad ogni posizione della sonda sul preparato ne fa corrispondere una definita del pennello sullo schermo del tubo, la cui luminosa dipende quindi dall'intensità del segnale raccolto.

3.3 Apparato per la conduzione delle prove catalitiche

In questo capitolo è descritto l'impianto utilizzato per i test catalitici e sono descritti i metodi di analisi utilizzati per la caratterizzazione delle reazioni, per le quali l'elaborazione dei dati ottenuti è stata compiuta con l'ausilio dei fogli di calcolo Microsoft Excel.

L'impianto costruito e utilizzato per i test catalitici può essere classificato come impianto di laboratorio. Per semplicità l'impianto rappresentato con uno schema a blocchi in figura 25.

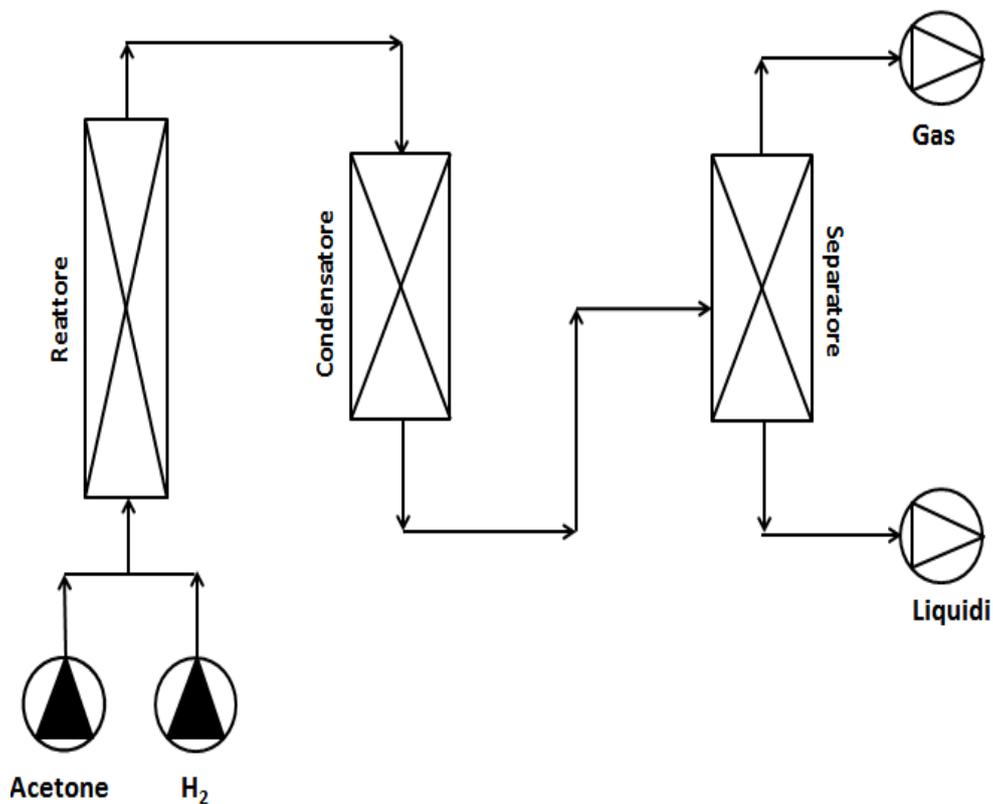


Fig. 25 Schema a blocchi dell'impianto di laboratorio

3.4 Metodi di analisi effluenti di reazione

Nei paragrafi di questo capitolo è riportata in breve la teoria delle tecniche analitiche utilizzate per le analisi qualitative e quantitative degli effluenti di reazione.

3.4.1 Analisi qualitativa via GC/MS e quantitativa tramite gas cromatografia

In questo paragrafo è descritta la teoria della tecnica analitica gas cromatografica utilizzata per l'analisi degli effluenti di reazione e della tecnica gas cromatografica abbinata alla spettrometria di massa che è stata utilizzata per un'analisi qualitativa degli effluenti di reazione.

La Gascromatografia (GC) è una tecnica di analisi di tipo cromatografico che si basa sulla diversa ripartizione dei soluti tra una fase mobile (eluente) e una fase fissa (fase stazionaria) e permette la separazione dei componenti di una miscela. Il contatto tra l'eluente contenente la miscela da separare e la fase stazionaria, causa l'instaurazione di una serie consecutiva di stadi di equilibrio di ripartizione dei soluti tra le due fasi. La diversa affinità dei soluti per le due fasi e lo scorrere dell'eluente sulla fase stazionaria fa sì che i soluti impieghino periodi diversi per percorrere la colonna cromatografica, questo ne permette la separazione.

L'efficienza della separazione è data dall'equazione di Van Deemter:

$$H = A + \frac{B}{v} + C \cdot v$$

Dove:

H: Altezza del piatto teorico, in altre parole altezza d'impaccamento che realizza la separazione effettuata da un ipotetico piatto. Più il valore è basso più la separazione è efficiente, perché significa che, a parità di altezza di riempimento, ci sono più stadi di ripartizione.

A: Termine numerico che indica la presenza di percorsi multipli della soluzione tra i granuli di soluto.

B/v : Termine che indica la diffusione longitudinale del soluto; più la velocità del flusso è alta (v) più il valore è basso perché un'alta velocità impedisce al soluto di diffondere.

$C*v$: Termine che indica il trasferimento di massa tra le due fasi; più la velocità è alta più il valore è basso perché è permesso poco tempo di contatto.

Da questa equazione deriva la necessità di trovare una velocità di flusso intermedia in modo da ottenere la migliore separazione possibile (anche in termini di tempo).

Nella gas-cromatografia la fase mobile è costituita da un gas inerte (carrier) che trasporta gli analiti che sono vaporizzati in un iniettore all'interno della colonna cromatografica, mentre la fase fissa è all'interno di colonne e può essere impaccata o supportata in una colonna capillare. La separazione è dipendente dalla temperatura, per questo motivo la colonna cromatografica e i vari apparati del sistema sono termostatati.

Lo spettrometro di massa è uno strumento sempre accompagnato dalla cromatografia, necessaria per la separazione dei componenti della miscela prima che questi arrivino allo spettrometro. All'interno dello spettrometro di massa (MS) le varie molecole trasportate dal carrier ed eluite attraverso la colonna cromatografica sono ionizzate e frammentate attraverso il bombardamento con un fascio di elettroni ad alta energia. A questo punto si creano diversi ioni che si differenziano per carica e massa. Il flusso di ioni è inviato all'analizzatore composto da una camera in cui è presente un quadrupolo magnetico, cioè quattro poli o barre disposte parallelamente. In questo dispositivo l'analisi di massa dipende dal moto degli ioni risultante dall'applicazione di una combinazione di campi elettrici continui e l'alternarsi di radiofrequenze. La scansione è effettuata con la variazione sistematica della forza di questi campi, e il conseguente cambiamento del valore di m/z che è trasmesso attraverso l'analizzatore.

I vari frammenti, ciascuno con il proprio rapporto m/z , assumono pertanto un moto oscillatorio nel loro passaggio attraverso il quadrupolo verso il rivelatore. Tuttavia solo i frammenti con un determinato rapporto m/z (dipendente dai campi applicati al quadrupolo) raggiungono il rivelatore. La rapida variazione in sequenza delle radiofrequenze permette quindi di ottenere la rilevazione successiva di tutti i frammenti ai vari rapporti m/z , ottenendo quindi lo spettro di massa completo. Tale modalità è detta "a scansione". Gli ioni dunque collidono con il rivelatore, costituito da un

elettromoltiplicatore che amplifica i segnali rilevati. Quello che si ottiene è un grafico di abbondanza relativa contro il rapporto massa/carica dei diversi frammenti ed è chiamato “spettro di massa”. Il software allegato alla strumentazione permette successivamente di confrontare lo spettro ottenuto con un database, fornendo indicazioni circa l’identificazione della molecola rilevata. E’ da notare come il software indichi solo la percentuale di sovrapposizione dello spettro sperimentale con quelli presenti nel database ed è dunque sempre necessaria una valutazione da parte dell’operatore. La combinazione delle due tecniche GC e MS permette dunque di ottenere la separazione dei componenti della miscela iniettata e il relativo spettro di massa di ogni picco cromatografico. La tecnica GC-MS permette dunque un’analisi qualitativa in base alla frammentazione tipica di ogni molecola. Una volta identificati i segnali (e dunque gli analiti) di interesse, si effettua l’analisi quantitativa via gas-cromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma (flame ionization detector – FID). Tale rivelatore non permette infatti l’identificazione dei segnali, ma consente una migliore quantificazione dello spettrometro di massa tramite una migliore ripetibilità e linearità del segnale cromatografico rispetto alla concentrazione.

Di seguito sono riportate le specifiche degli strumenti utilizzati e di conduzione delle analisi:

Strumento gas-cromatografo

Sullo stesso apparato per gas-cromatografo sono montate due colonne a diversa polarità, questo perché con la colonna apolare si riesce a separare in modo accurato la maggior parte degli analiti della miscela di reazione, ma con essa non si riesce ad ottenere un picco ben definito del acido acetico (sotto prodotto derivante dalla scissione ossidativa del DAA), quindi per riuscire a determinare gas-cromaticamente l’acido acetico si utilizza una colonna polare con la quale si riesce ad ottenere un segnale più definito .

Colonna polare CP-WAX

Metodo d’analisi

Forno: 40°C con rampa da 5°C/min si sale a 110°C mantenendoli per 5 minuti poi con incremento della temperatura da 30°C/min si sale a 220°C.

Gas di trasporto (eluente): He

Rivelatore: FID

Colonna apolare PONA ,

Metodo d'analisi

Forno: 40°C per 5 minuti si sale con rampa da 5°C/min si sale a 250°C

Gas di trasporto (eluente): He

Rivelatore: FID

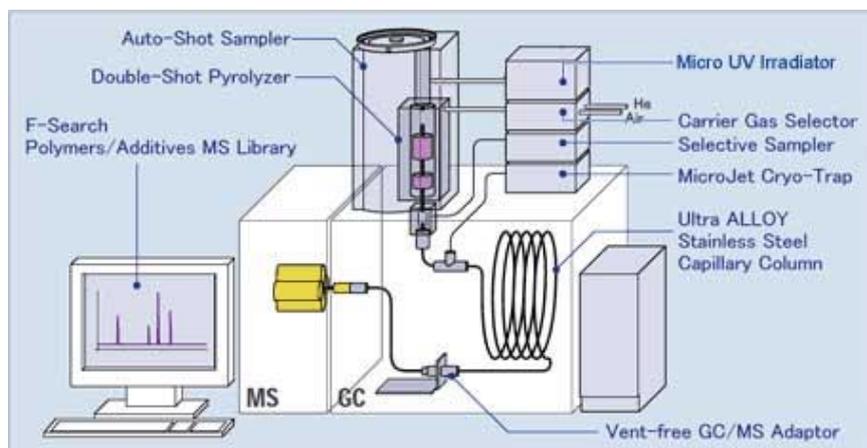
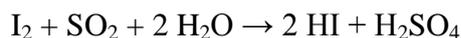


Fig.27 Schema dello strumento per l'analisi GC/MS

3.4.2 Analisi quantitativa dell'acqua con metodo Karl Fischer

In questo paragrafo si descrive in breve la teoria del metodo analitico titrimetrico Karl Fischer utilizzato per la determinazione della quantità di acqua presente negli effluenti in ingresso e uscita dal reattore. L'acqua non è stata determinata tramite tecnica cromatografica come gli altri composti, perché lo strumento gas-cromatografo utilizzato per le analisi dei campioni è costituito da un detector a ionizzazione di fiamma (FID). Questo rivelatore attraverso la combustione, per merito di una fiamma, dei composti eluiti dalla colonna genera degli ioni che scaricandosi sugli elettrodi, di cui è composto il FID, generano un segnale elettrico poi trasformato dallo strumento in segnale digitale corrispondente alla serie di picchi degli analiti che compongono il cromatogramma. L'acqua quindi essendo un prodotto di combustione dei composti organici non è possibile determinarla con questo tipo di detector ed è per questo motivo che si è ricorso al metodo Karl Fischer.

La determinazione del contenuto di acqua di un campione è basata sulla reazione descritta da R.W.Bunsen



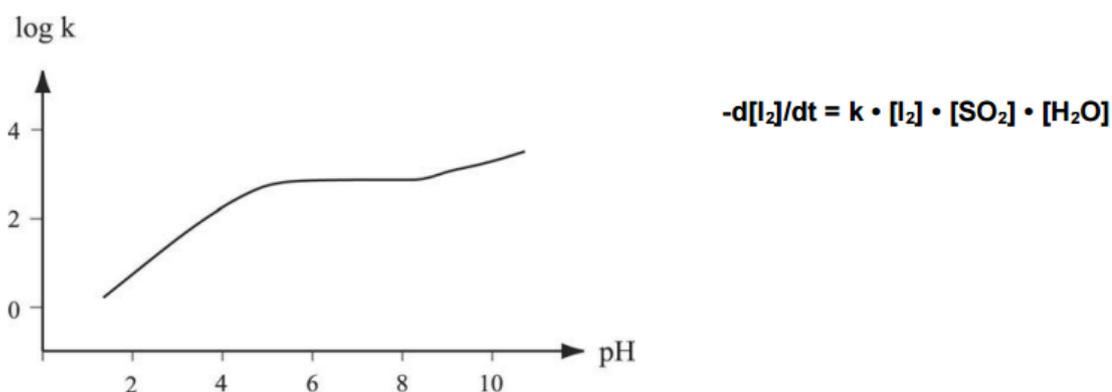
Il chimico tedesco Karl Fischer utilizzò questa reazione per determinare l'acqua contenuta in sistemi non acquosi lavorando in eccesso di anidride solforosa, utilizzando il metanolo come solvente e reagente, spostando l'equilibrio della reazione neutralizzando gli acidi (HI e H₂SO₄) che si formano durante il processo con la piridina (Py). Il processo così costituito si può descrivere con le seguenti reazioni:

1. $\text{I}_2 + \text{SO}_2 + 3 \text{Py} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Py-H} + \text{I}^- + \text{Py}\cdot\text{SO}_3^-$
2. $\text{Py}\cdot\text{SO}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{Py-H} + \text{CH}_3\text{SO}_3^-$

Dall'insieme delle reazioni si osserva che in ambiente alcolico lo iodio e l'acqua reagiscono con un rapporto stechiometrico 1:1. Se invece la stessa reazione fosse condotta in ambiente non alcolico si avrebbe un rapporto stechiometrico di 1:2, come descritto nelle seguenti reazioni:

1. $\text{I}_2 + \text{SO}_2 + 3 \text{Py} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Py-H} + \text{I}^- + \text{Py}\cdot\text{SO}_3^-$
2. $\text{Py}\cdot\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Py-H} + \text{HSO}_4^-$

Studi successivi su questo metodo analitico hanno evidenziato la dipendenza dell'avanzamento della reazione Karl Fischer dalla costante di velocità della reazione che a sua volta dipende dal pH dell'ambiente di reazione, come mostrato in figura



Una spiegazione possibile per la dipendenza della velocità della reazione dal pH può essere data dal fatto che non sia l'anidride solforosa a partecipare al processo, ma piuttosto lo ione metil solfito che si forma dal metanolo e l'anidride solforosa.

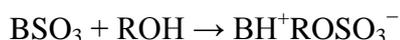


Nel range di pH di 5,5-8 tutta l'anidride solforosa è presente come ione metil solfito, ed è in queste condizioni che si osserva il massimo di velocità della reazione. Operando a valori di pH < 5,5 si osserva un lento avanzamento della reazione mentre a pH > 8,5 si ha un aumento della velocità dovuto alle reazioni parassite tra lo iodio e lo ione metanolo e/o gli idrossidi presenti nell'ambiente di reazione; portando così a un consumo eccessivo di iodio che falsa l'analisi. La determinazione dell'acqua con questo metodo analitico può essere condotta con due tecniche differenti:

- Titolazione coulometrica,
- Titolazione volumetrica,

Titolazione coulometrica

Il comparto principale nel quale avviene la titolazione contiene la soluzione dell'anodo e l'analita. La soluzione dell'anodo consiste in un alcool (principalmente metanolo o dietilen glicol monoetil etere), una base (B, imidazolo), SO₂ e I₂. La cella di titolazione consiste in un piccolo comparto con il catodo immerso nella soluzione dell'anodo. I due comparti sono separati da una membrana ione permeabile. L'anodo di Pt genera I₂ quando è fornita corrente all'interno del circuito. La reazione che avviene quindi è l'ossidazione della SO₂ per opera dell'I₂ e per ogni mole di I₂ è consumata una molecola di H₂O, in altri termini due moli di elettroni sono consumate per ogni mole di acqua. Secondo lo schema di reazione di seguito.



Il punto di fine titolazione è rilevato da una seconda coppia di elettrodi di Pt, che è immerso nella soluzione dell'anodo. Il circuito del detector mantiene una corrente costante all'interno del circuito durante la titolazione. Alla fine della titolazione l'eccesso di I₂ fa cadere il voltaggio applicato dal circuito ai due elettrodi, la quantità di corrente elettrica necessaria per generare I₂ e raggiungere il punto equivalente è utilizzato per calcolare la quantità di acqua nel campione.

Titolazione volumetrica

Si basa sullo stesso principio della titolazione coulometrica, solo che in questo caso la soluzione anodica è utilizzata come soluzione titolante. Questa soluzione consiste di un alcool, una base (principalmente piridina), SO_2 e una concentrazione nota di I_2 . Anche in questo caso una mole di I_2 è consumata per ogni mole di H_2O , è quindi possibile risalire alla quantità di acqua presente nel campione in base alla quantità di soluzione titolate utilizzata. Lo strumento utilizzato, Titrino della Metrohm utilizza la tecnica dell'analisi coulometrica.



Fig.28 Titolatore Karl Fischer 701KF Titrino della Metrohm

4. Risultati e discussione

In questo capitolo sono riportati per ogni catalizzatore i risultati delle caratterizzazioni e delle prove catalitiche.

4.1 Test catalitici della resina Amberlyst® CH28

Le prove di reattività sono state svolte seguendo le condizioni di reazione mostrate nell'articolo "One-step methyl isobutyl ketone synthesis from acetone and hydrogen using Amberlyst® CH28", W.Nicol, E.L. du Toit, Chemical Engineering and Processing vol.43, pp. 1539-1545, 2004. In questo articolo è provata questa resina acida a scambio ionico impregnata con 1% di Pd. Le condizioni operative sulle quali si è operato per lavorare in fase liquida alla pressione di 30 atm, sono state la temperatura di reazione, variata nel range di 130-150°C (non si sono provate temperature maggiori per evitare la degradazione della resina), il flusso dell'acetone definito in liquid hour space velocities (LHSVs) con le seguenti misure 4; 6; 8; 16 h⁻¹; e l'idrogeno secondo il rapporto stechiometrico e la portata dell'acetone.

Le condizioni studiate sono state adottate dall'articolo sopra indicato. Lavorando quindi in fase liquida a 30 atm, le temperature provate sono state 100 e 130°C, senza sorpassare perciò il limite di 150°C per l'integrità della resina, e variando la portata di acetone ed idrogeno con LHSV 4; 8; 12 h⁻¹, mantenendo un rapporto H₂/acetone =0,33, rapporto scelto per tutte le prove di reazione, inferiore al rapporto stechiometrico per evitare i prodotti d'idrogenazione secondaria.

Variando la T di reazione si è osservato che la Selettività in MIBK non varia, al contrario si osserva un aumento della conversione con l'aumento della temperatura. La selettività negli intermedi di reazione, DAA e MO, come per i prodotti secondari IPA e DIBK rimane inferiore al 5%.

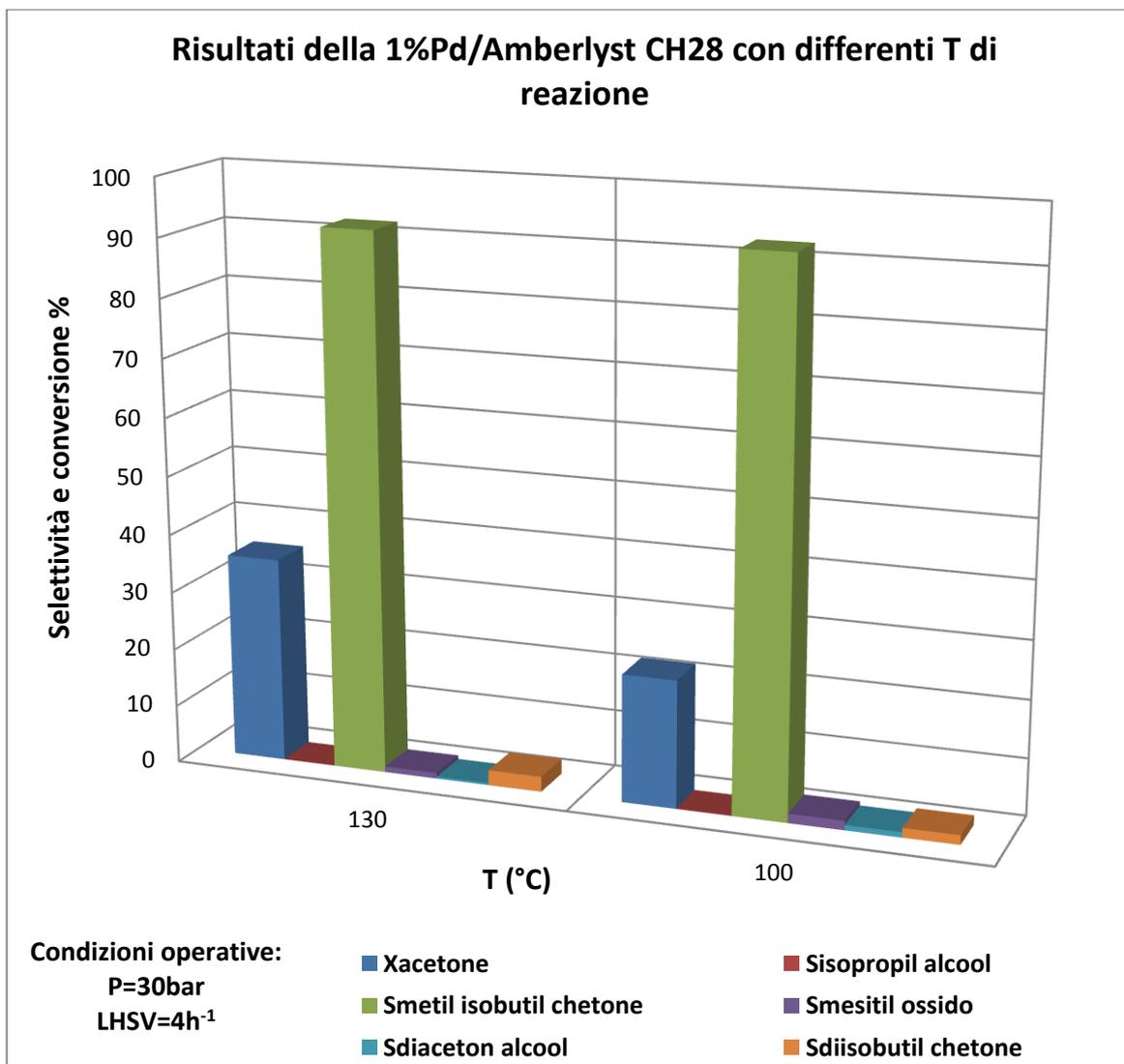


Fig.29 Grafico dei risultati di reazione della 1%Pd/Amberlyst CH28 con differenti temperature di reazione

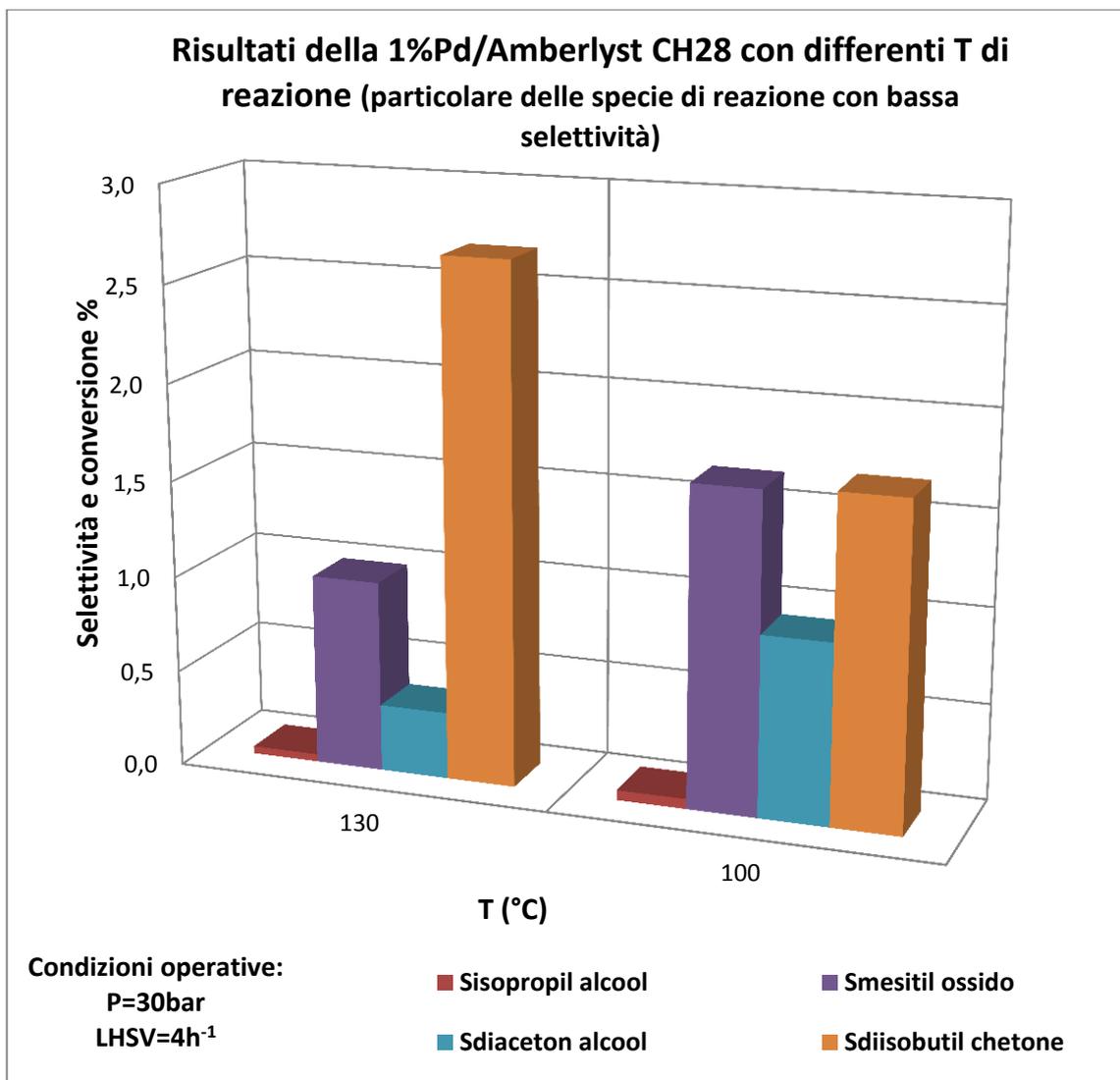


Fig.30 Grafico dei risultati di reazione della 1%Pd/Amberlyst CH28 con differenti temperature di reazione (particolare delle specie di reazione con bassa selettività)

Variando la portata dell'alimentazione di acetone e idrogeno da LHSV 4 a 12 h⁻¹ si osserva un calo costante della conversione di acetone da circa il 35% ad LHSV 4 h⁻¹ al 25% ad LHSV 12 h⁻¹, molto probabilmente come conseguenza di un minore tempo di contatto con il catalizzatore. Nonostante ciò, la selettività in MIBK rimane pressoché costante intorno al 90%, mentre la selettività del MO dal 1% a LHSV 4 h⁻¹ al 1,9% a LHSV 12 h⁻¹). Questo fatto può essere dovuto a che il tempo di contatto se pur diminuendo è comunque adeguato per la reazione di disidratazione del DAA ad MO, infatti non si osserva un aumento della selettività in diacetone alcool, all'incontrario incomincia ad essere insufficiente per la reazione d'idrogenazione.

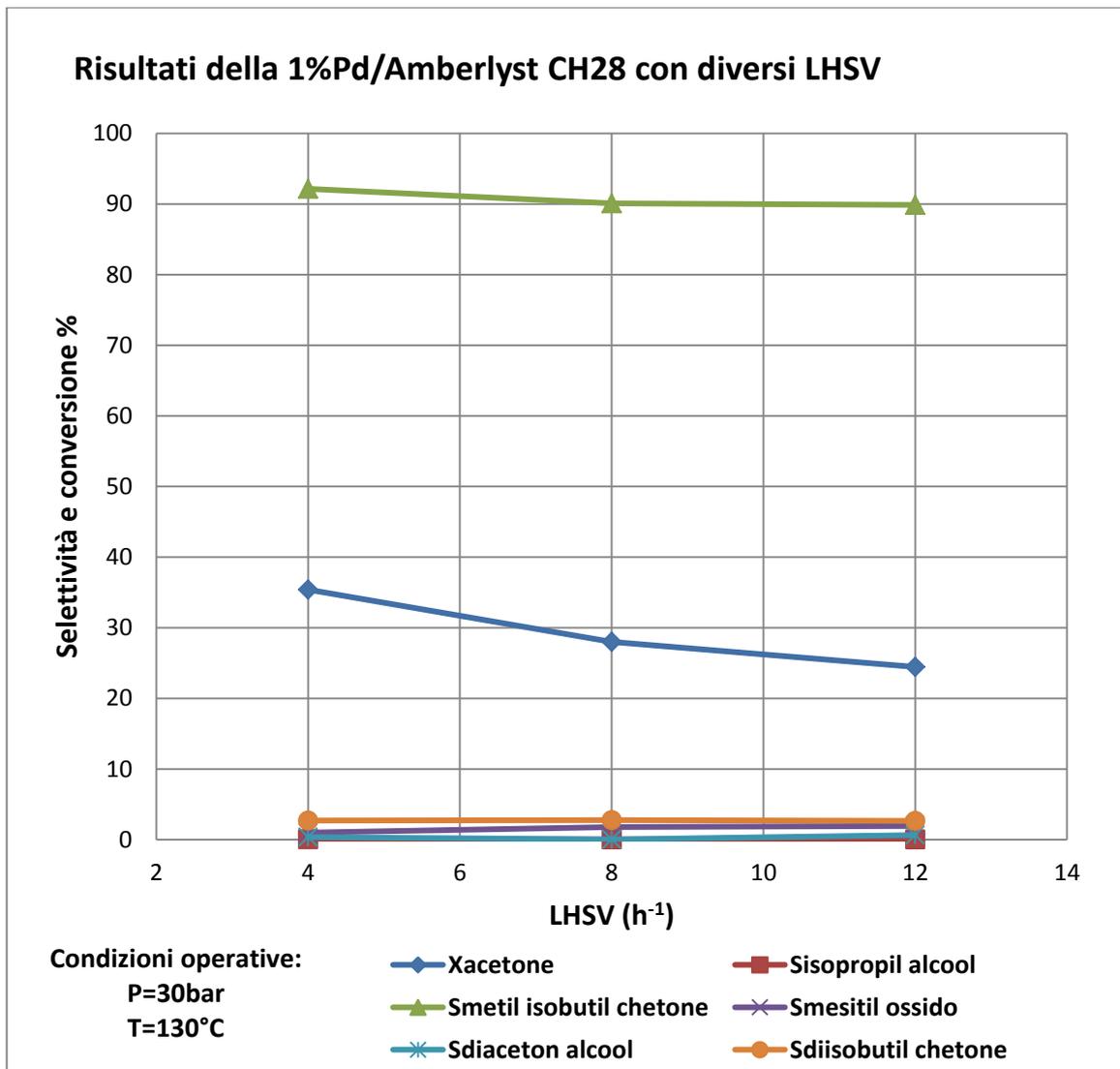


Fig.31 Grafico dei risultati di reazione della 1%Pd/Amberlyst CH28 con differenti LHSV di reazione.

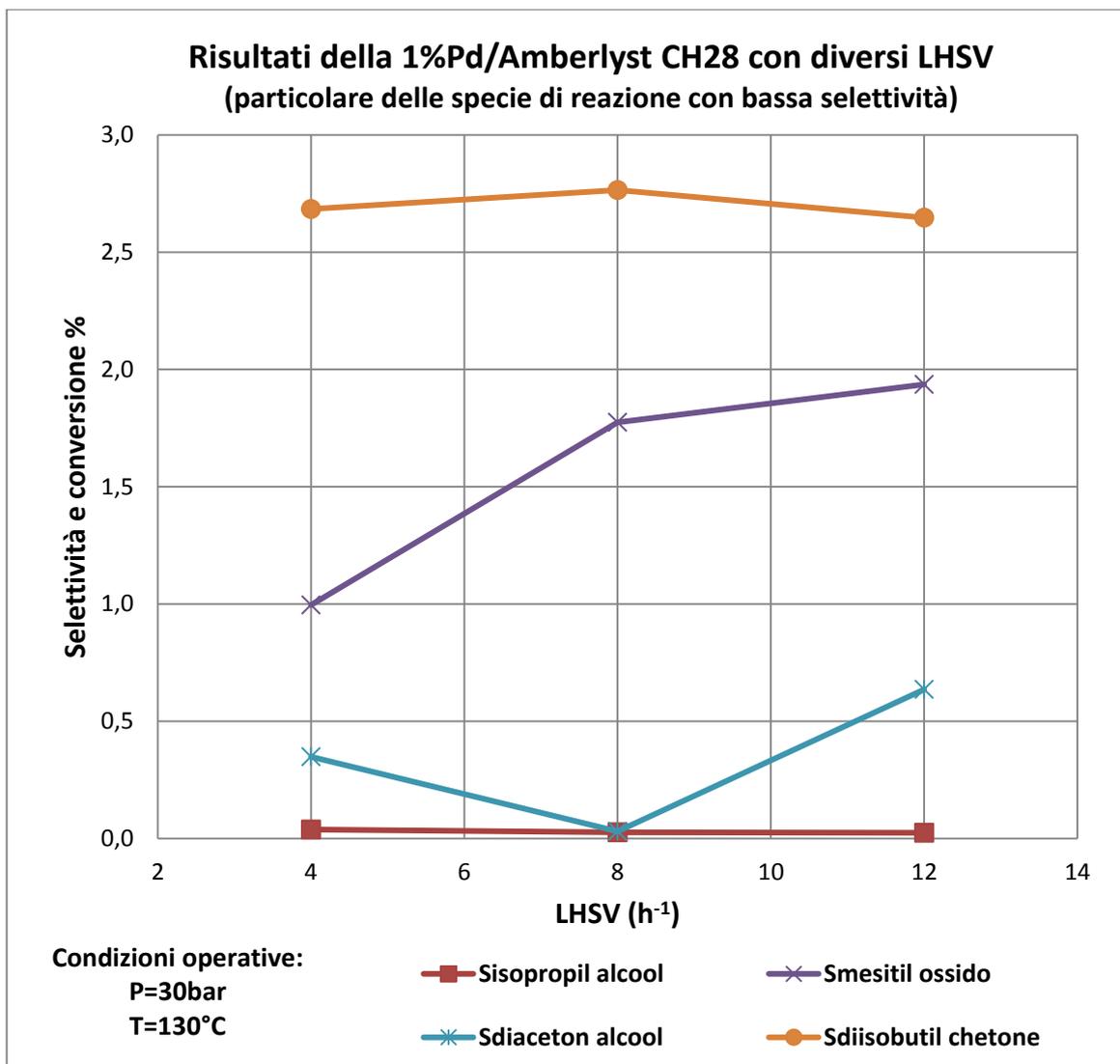


Fig.32 Grafico dei risultati di reazione della 1%Pd/Amberlyst CH28 con differenti LHSV di reazione(particolare delle specie di reazione con bassa selettività)

Si è inoltre investigato come il tempo di reazione potesse influire sulle prestazioni del catalizzatore, per motivi come la deposizione di prodotti pesanti (derivanti dalle reazioni parassite di condensazione ed idrogenazione) sulla superficie attiva del catalizzatore o la deteriorazione del catalizzatore stesso. Nella figura n.33, si osserva che la resina Amberlyst® CH28 subisce un leggero calo delle prestazioni sia in conversione di acetone che di selettività in MIBK, (S_{MIBK} da 92,2 a 91,6% mentre la $X_{acetone}$ da 35,4 a 34,6% circa), tali valori possono essere considerati all'interno dell'errore sperimentale anche considerando le due misure puntuali. Speculando su quanto sopra si potrebbe evidenziare come un aumento delle selettività di MO e DIBK sia dovuto al fatto che il catalizzatore non perde le proprietà di condensazione e disidratazione, ma piuttosto, con il passare del

tempo di reazione, è il metallo supportato a subire una parziale disattivazione che si osserva con la diminuzione della selettività del MIBK. Da verificare se questa disattivazione sia da considerarsi reversibile (la selettività si ristabilisce a fronte di un ciclo riduttivo) od irreversibile.

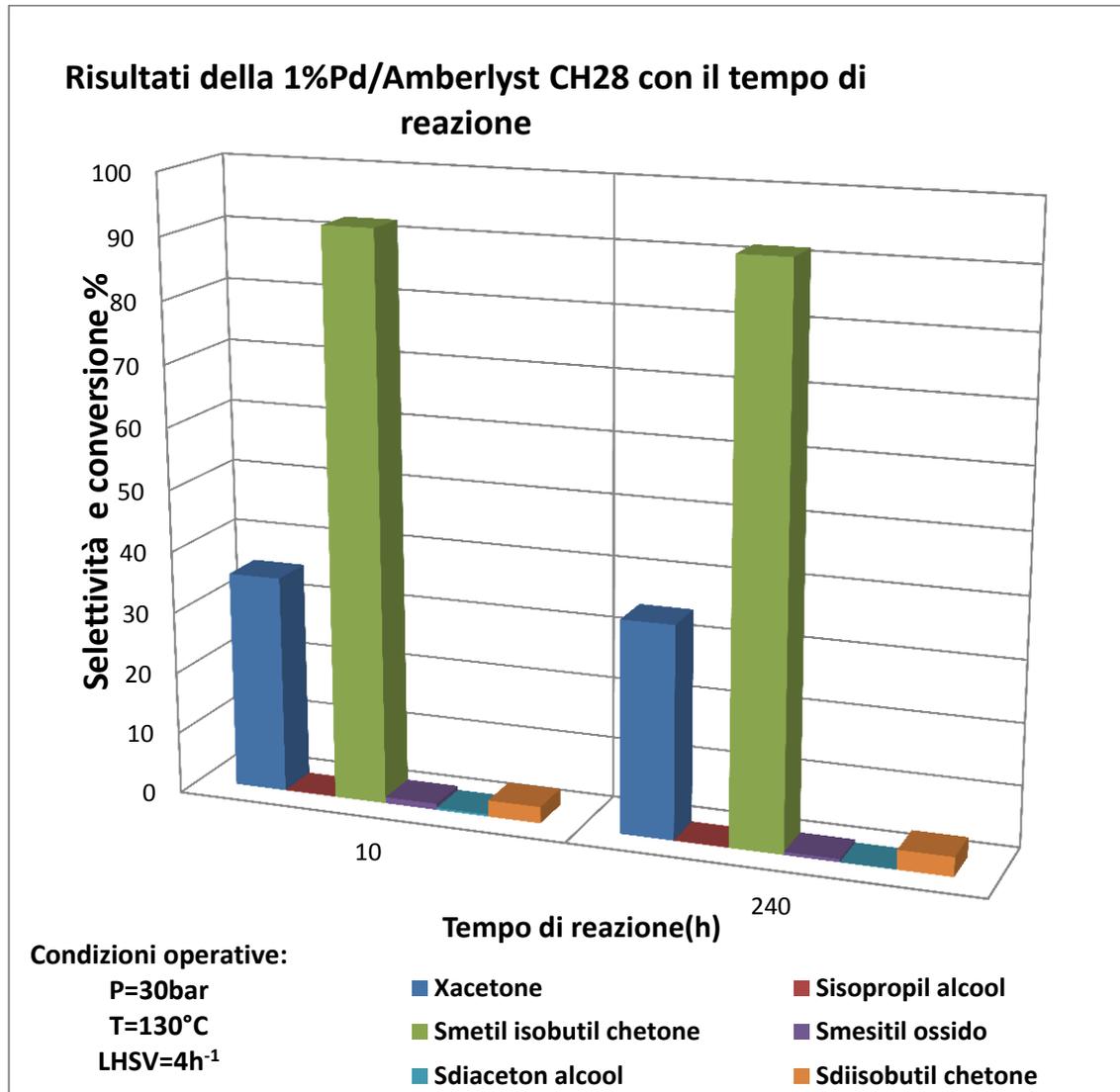


Fig.33 Grafico dei risultati di reazione della 1%Pd/Amberlyst CH28 con il tempo di reazione.

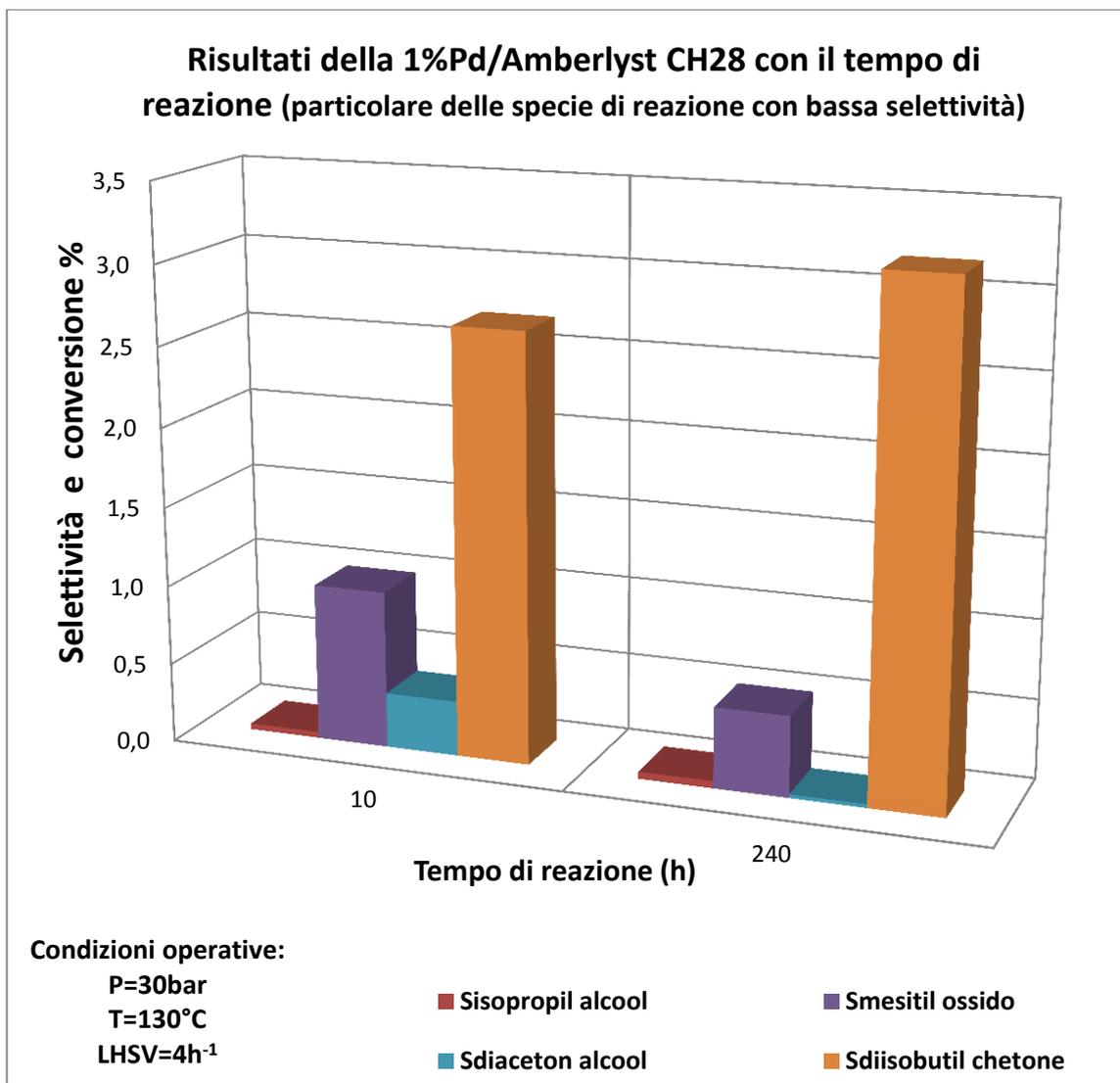


Fig.33 Grafico dei risultati di reazione della 1%Pd/Amberlyst CH28 con il tempo di reazione (particolare delle specie di reazione con bassa selettività).

4.2 Caratterizzazione e test catalitici dei catalizzatori a base di allumina

Sono stati sintetizzati diversi catalizzatori a base di allumina: 1%Pd/Al₂O₃; 1%Pd-5%MgO/Al₂O₃ ed 1%Pd-10%MgO/Al₂O₃, il primo di questa serie ad essere studiato è stato 1%Pd-5%MgO/Al₂O₃. Al termine delle prove esplorative di reattività con questo catalizzatore è stato constatato come le prestazioni fossero molto lontane da quelle del catalizzatore di riferimento, e perciò si è deciso di non continuare i test catalitici con questa serie di materiali.

4.2.1 Caratterizzazione XRD

Dall'analisi cristallografica dei tre catalizzatori a base di allumina si sono ottenuti gli diffrattometri riportati nella figura 34.

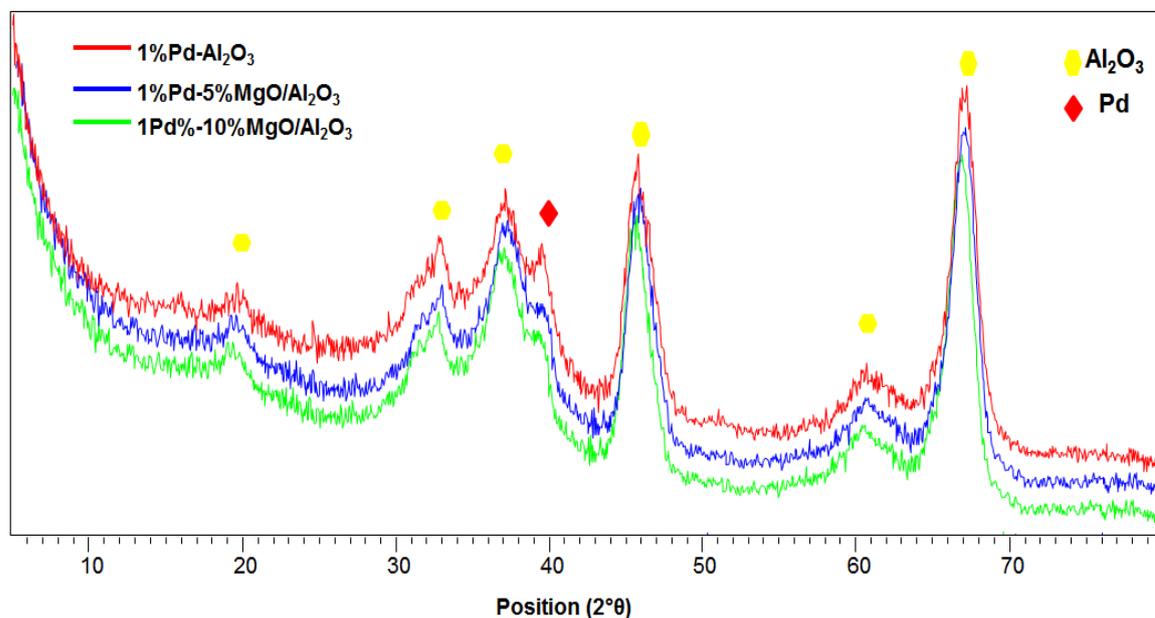


Fig.34 Diffrattogramma di confronto dei catalizzatori a base di allumina.

Si osserva come tutti e tre i campioni sono poco cristallini e hanno essenzialmente lo stesso pattern. La fase principale presente corrisponde alla Al₂O₃ con un riflesso extra a circa 40° 2θ assegnato al Pd. Dall'altra parte, non si osservano riflessi addizionali quando c'è MgO nei campioni, probabilmente perché si formano Mg-alluminati durante la calcinazione i cui picchi sono sovrapposti a quelli della Al₂O₃.

4.2.2 Caratterizzazione BET

I risultati per la determinazione dell'area superficiale dei catalizzatori ha dato i risultati riportati nella seguente tabella.

<i>Catalizzatore</i>	<i>Area (m²/g)</i>
1%Pd/Al ₂ O ₃	155
1%Pd-5%MgO/Al ₂ O ₃	146
1%Pd-10%MgO/Al ₂ O ₃	134

Tab. 5 Aree superficiali dei catalizzatori a base di allumina

Da quest'analisi si osserva che l'impregnazione della allumina con MgO porta ad una progressiva diminuzione dell'area superficiale. Questa diminuzione dell'area superficiale potrebbe riflettersi in una diminuzione dell'attività catalitica.

4.2.3 Caratterizzazione TPD

L'analisi di desorbimento di ammoniaca in programmata di temperatura (temperature programmed desorption, NH₃-TPD) ci ha permesso di confrontare le proprietà acide di questi catalizzatori. I risultati dell'analisi sono riportati nel grafico di seguito.

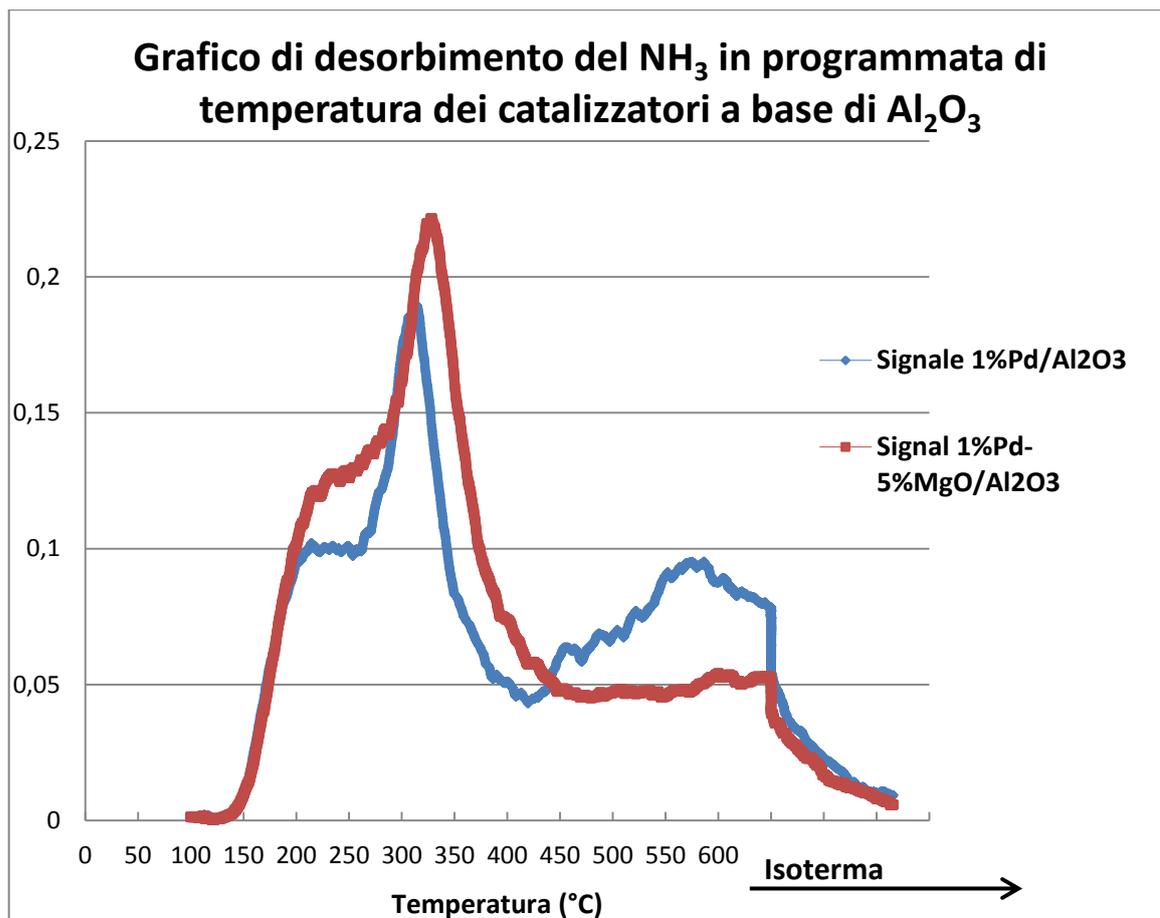


Fig.35. Grafico di confronto delle proprietà acide dei catalizzatori a base di allumina.

Dal grafico si osserva come siano presenti su entrambi i catalizzatori, dei siti acidi deboli il cui segnale si posiziona fra 150-250°C e poi alcuni forti con segnale che evolve fra 300-600°C. Da questa analisi d'acidità è possibile osservare come inaspettatamente il numero totale dei siti acidi sembra maggiore per il campione contenente MgO.

I catalizzatori sono stati sintetizzati con l'intento di creare dei materiali dotati di proprietà sia acide che basiche, è per questo motivo che si è provveduto a determinare con il desorbimento di CO₂ in programmata di temperatura le proprietà basiche dei catalizzatori. Nel grafico seguente sono riportati e messi a confronto i risultati di quest'analisi.

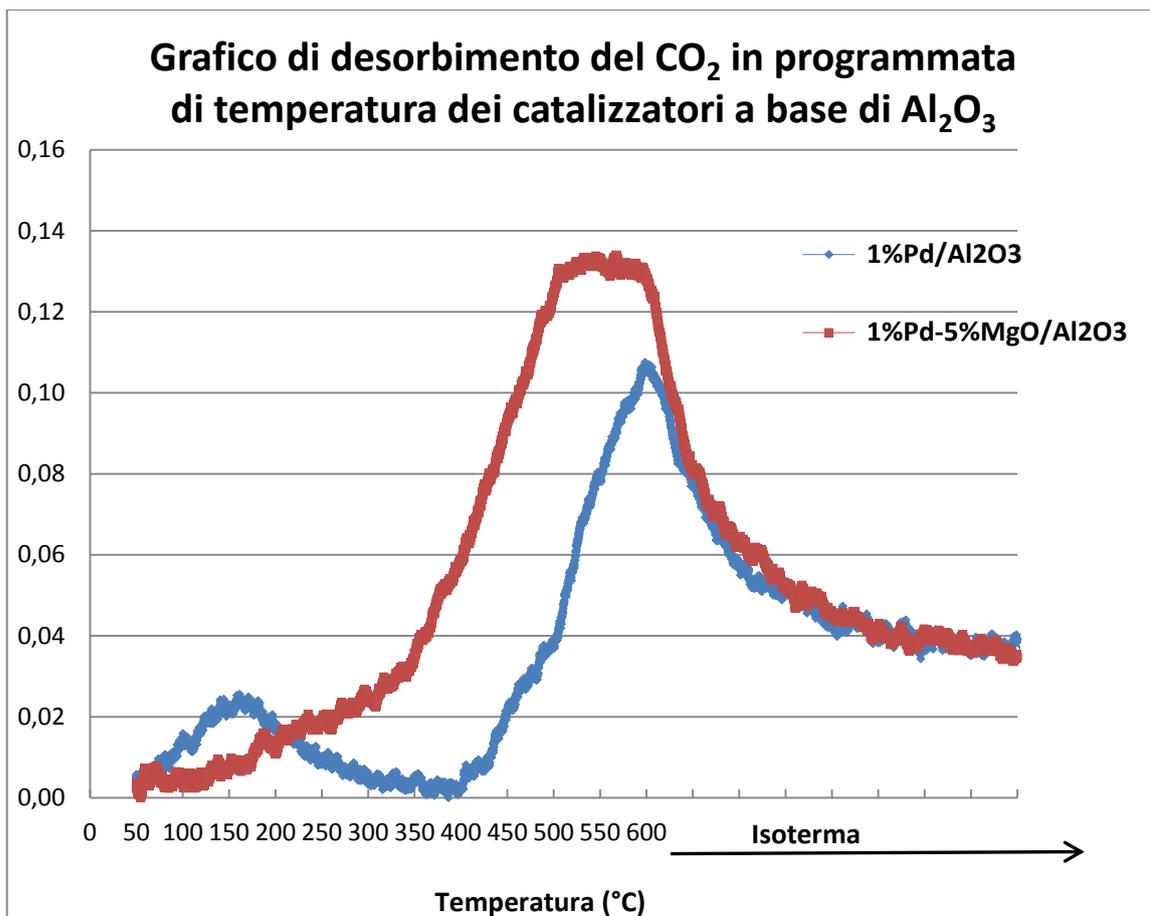


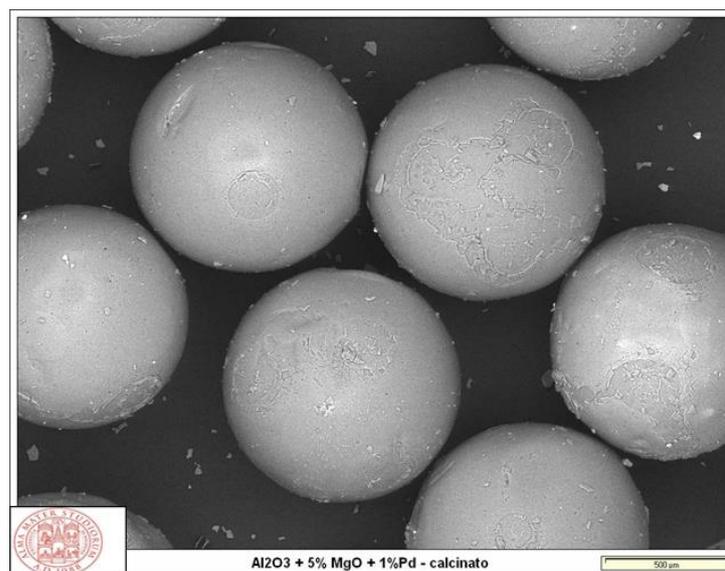
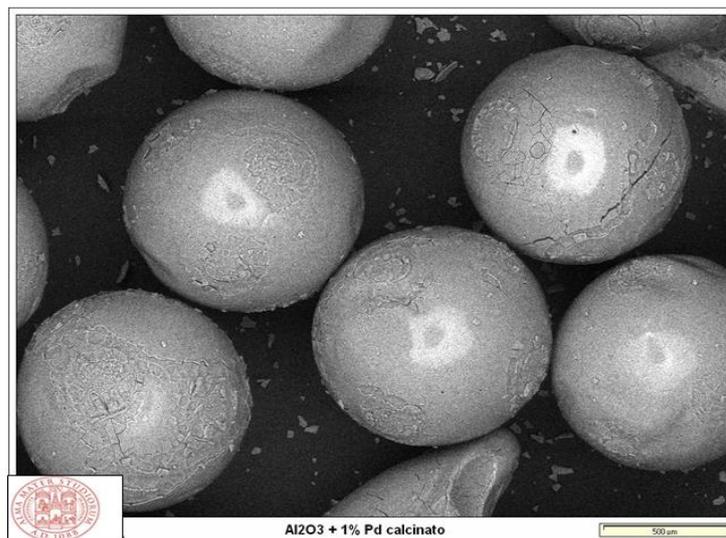
Fig.36. Grafico di confronto delle proprietà basiche dei catalizzatori a base di allumina.

Dal grafico di confronto si osserva che infatti i catalizzatori possiedono proprietà basiche, identificata dal segnale che si pone nell'intervallo di temperatura di 300-600°C. Tale segnale è più intenso nel caso del catalizzatore al 5%MgO precisamente dovuto alla basicità intrinseca di questo ossido che inoltre può neutralizzare i siti acidi della Al₂O₃.

4.2.3 Caratterizzazione al SEM

Tramite la caratterizzazione al microscopio elettronico a scansione dei catalizzatori a base di ossido di alluminio in sfere, si è potuta eseguire un'analisi qualitativa dell'aspetto dei catalizzatori ed un'analisi elementare della superficie degli stessi.

Dalle immagini ottenute al microscopio con un ingrandimento a 500 μm è possibile osservare l'irregolarità della superficie delle sfere di ossido di alluminio su cui è stato supportato il palladio e l'ossido di magnesio. Confrontando queste immagini si osserva come la superficie del catalizzatore assuma un aspetto tanto più uniforme tanto più MgO vi è supportato.



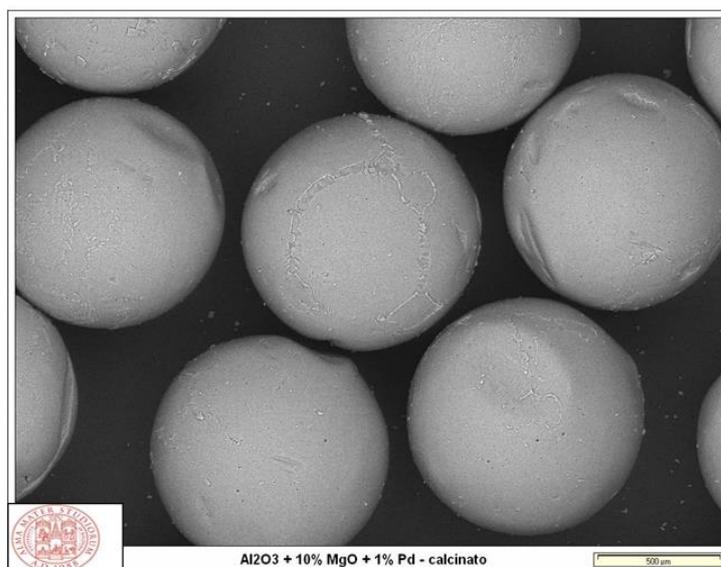


Fig.37. Immagine SEM dei catalizzatori a base di allumina con ingrandimento di 500µm

Dalle immagini ottenute con un ingrandimento a 50µm è stato invece possibile osservare il palladio supportato, che nelle immagini è rappresentato da punti bianchi sulla superficie del catalizzatore, ne è un esempio la figura 30 del catalizzatore 1%Pd/Al₂O₃. L'analisi elementare su ogni campione ha confermato la presenza degli elementi attesi dalla sintesi, ad eccezione del cloro e del carbonio. Il cloro deriva dall'operazione d'impregnazione dell'ossido di alluminio che è stata eseguita con palladio cloruro, mentre il carbonio deriva dalla formazione di carbonati da parte del materiale esposto all'aria o durante le fasi della sintesi.

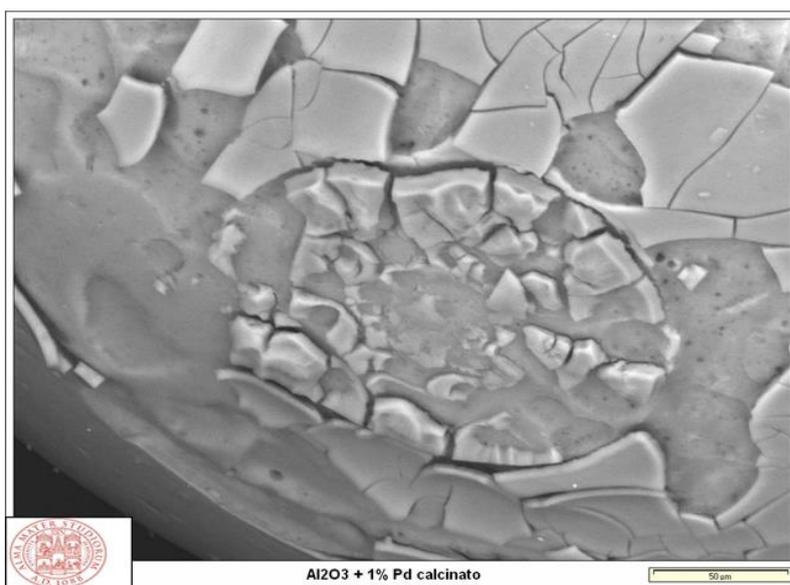


Fig.38. Immagine SEM del catalizzatore 1%Pd/Al₂O₃ con ingrandimento di 50µm

4.2.4 Test di reattività catalitica

Le condizioni di reazione provate sono state modificate rispetto a quelle limitate della resina Amberlyst® CH28. Con questa serie di catalizzatori si è deciso d'investigare in un intervallo più ampio di temperatura da 50 a 160°C (perché con questi materiali non ci sono problemi di degradazione), variando la portata dei reagenti tra LHSV 4 e 12h⁻¹ mantenendo costante il rapporto H₂/acetone =0,33 e di non limitarsi alla fase liquida (30 atm di pressione), ma di osservare come variano le prestazioni lavorando in fase gas e quindi operando a 6atm.

La figura 39 presenta i risultati per i catalizzatori 1%Pd-5%MgO/Al₂O₃. Variando la T di reazione si è osservato che la conversione aumenta con l'aumentare della temperatura senza però raggiungere il valore del 10% a 160°C. Alle basse temperature i prodotti principali sono il DAA e l'IPA. Il DAA con una selettività intorno al 75-70%, che a temperature superiori i 100°C cala drasticamente, prima al 35% a 100°C e poi al 5% a 160°C. L'IPA ha invece un andamento inizialmente crescente con la temperatura passando da selettività del 20% a 50°C ad 70% a 130°C per poi calare al 58%circa a 160°C. La selettività del MIBK ha anch'essa un andamento crescente, arrivando fino a circa il 54% a 160°C. Questa crescita della selettività del MIBK può essere spiegata grazie al calo della S_{DAA}, che mostra come l'aumento della temperatura favorisca la reazione di disidratazione sul catalizzatore permettendo la sintesi del MO e la sua successiva idrogenazione a MIBK. È interessante osservare come non si ottenga una S_{MO} apprezzabile in tutto l'intervallo di temperatura, evidenza del fatto che la reazione d'idrogenazione è cineticamente veloce e porta a una rapida conversione del MO ottenuto in MIBK.

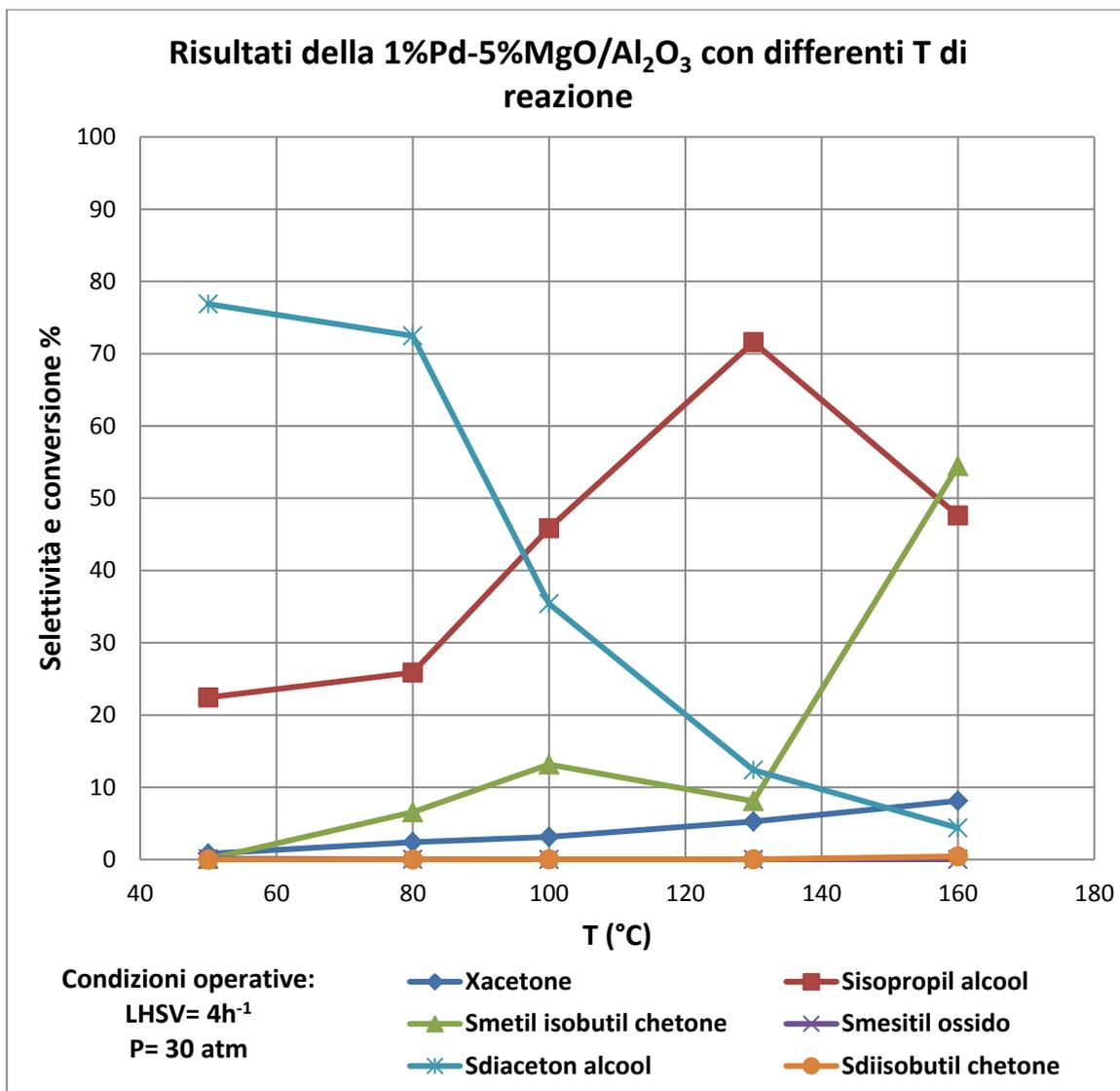


Fig.39 Grafico dei risultati del catalizzatore 1%Pd-5%MgO/Al₂O₃ con differenti temperature di reazione.

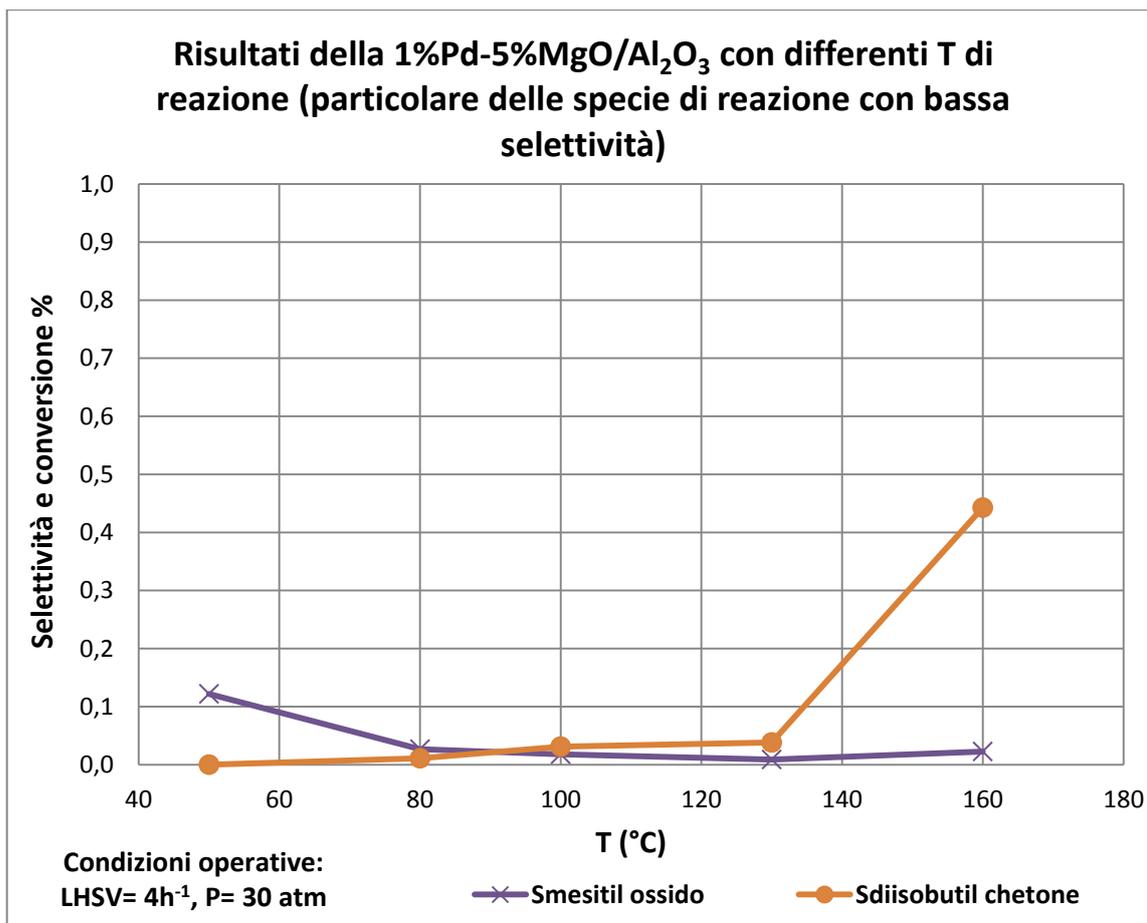


Fig.40 Grafico dei risultati del catalizzatore 1%Pd-5%MgO/Al₂O₃ con differenti temperature di reazione (particolare delle specie di reazione con bassa selettività).

Come detto prima è stato investigato anche il comportamento del catalizzatore in fase gas, operando quindi a una pressione di 6atm, ma nelle stesse condizioni di temperatura (130°C, temperatura di reazione di confronto con il benchmark) e di portata dei reagenti (LHSV 4h⁻¹). I risultati ottenuti e riportati nel grafico seguente mostrano come in termini di S_{MIBK} sia molto più favorevole lavorare in fase gas questa, infatti, passa da un 8% al 50%, e in concomitanza cala la S_{IPA} dal 70% al 30%. Si ha una minor conversione di reagente che però non è compensata da un aumento di $X_{acetone}$ la quale invece subisce un leggero calo, mantenendosi costante sotto il 10%. Altro fattore positivo è la S_{DAA} che con il cambio di fase subisce un calo dal 12% all'8% forse giustificabile con il fatto che più DAA disidrata ad MO in fase gas con un conseguente aumento di S_{MIBK} che è stato osservato.

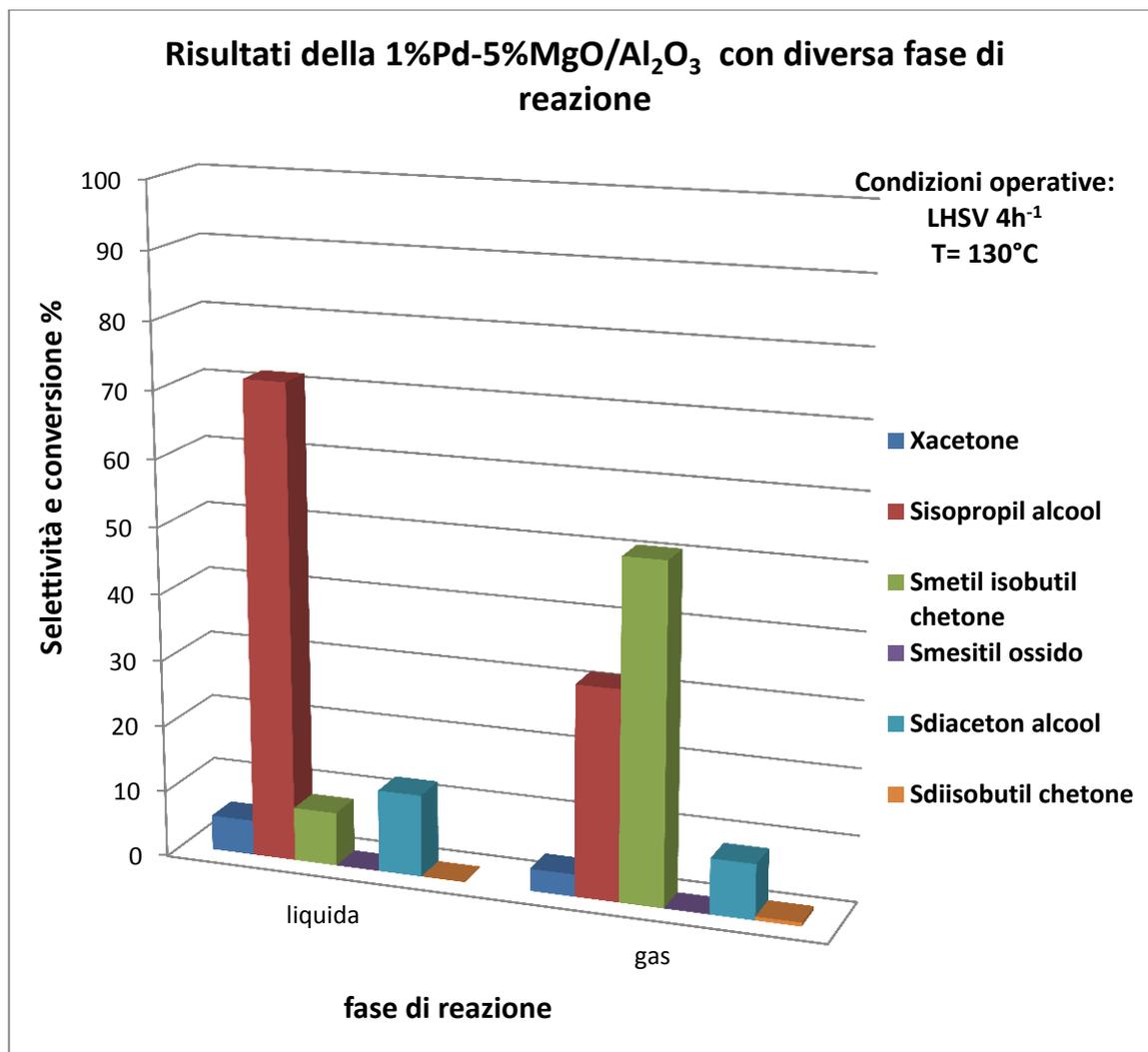


Fig.41. Grafico dei risultati del catalizzatore 1%Pd-5%MgO/Al₂O₃ con differenti fasi di reazione.

I risultati ottenuti con questo catalizzatore nelle condizioni studiate non sono soddisfacenti visto che non mostra una conversione dell'acetone superiore al 10% in tutte le prove eseguite, la S_{MIBK} raggiunge il massimo del 55% a 160°C in fase liquida (e 51% in fase gas a 130°C), ma rimane comunque sempre considerevole la S_{IPA} . L'insieme di questi fattori ha portato alla decisione di non proseguire nello studio di altri catalizzatori supportati sull'allumina.

4.3 Caratterizzazione e test catalitici dei catalizzatori MSO

Dei catalizzatori composti da ossidi misti di magnesio e silicio sintetizzati con il metodo Ohnishi (metodo di sintesi di questi catalizzatori utilizzato dal gruppo di ricerca del dipartimento di Chimica Industriale), sono stati provati 1%Pd/MSO-1:5; 1%Pd/MSO-1:1; 1%Pd/MSO-5:1; 1%Pd/MSO-10:1. Nel paragrafo seguente sono riportati i risultati della caratterizzazione dei catalizzatori e dei test catalitici.

4.3.1 Caratterizzazione XRD

Dall'analisi cristallografica dei catalizzatori a base di MgO-SiO₂ si sono ottenuti i diffrattogrammi riportati nel grafico di seguito.

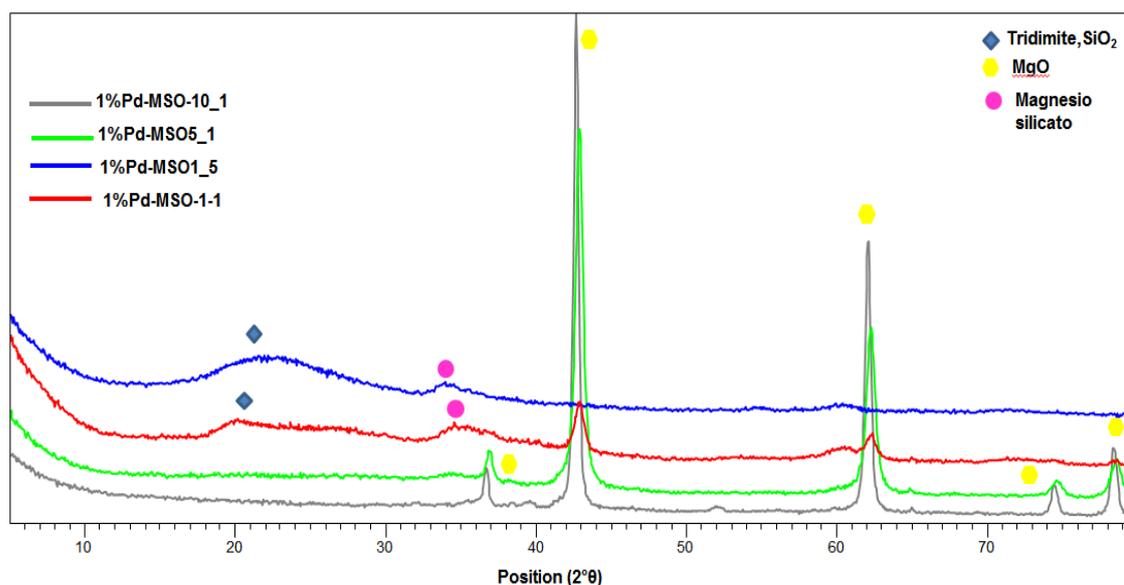


Fig.42 Grafico di confronto degli spettri diffrattometrici dei catalizzatori a base di ossidi di Mg e Si.

Dall'elaborazione degli spettri ottenuti con la banca dati X'Pert High Score si è riusciti a caratterizzare le diverse fasi costituenti i materiali analizzati tramite diffrattometria. Si osserva come diminuendo il contenuto di Si (passando dalle MSO-1:5 alla MSO-1:1 e poi MSO-5:1) diminuiscano anche i due segnali a banda larga della silice amorfa, indicati nel grafico con il rombo blu. In conseguenza a ciò si osserva invece l'aumento in intensità dei segnali dell'ossido di magnesio (indicati con l'esagono giallo). Non si

osserva nessun segnale tipico del palladio che era stato supportato, tranne che nello spettro della MSO-10:1 per la quale si osserva un piccolo segnale a $40^\circ 2\theta$, segnale riscontrato anche negli spettri dei catalizzatori all'allumina ed attribuito al Pd supportato.

4.3.2 Caratterizzazione BET

La determinazione dell'area superficiale dei catalizzatori ha dato i risultati riportati in tabella

<i>Catalizzatore</i>	<i>Area (m²/g)</i>
1%Pd/MSO-1:5	180
1%Pd/MSO-1:1	215
1%Pd/MSO-5:1	92
1%Pd/MSO-10:1	88

Tab. 6 Aree superficiali dei catalizzatori a base di ossidi misti di magnesio e silicio

La determinazione dell'area superficiale (superficie attiva del catalizzatore), dimostra che l'aumento della quantità di MgO nel catalizzatore contribuisca a costruire una struttura del catalizzatore più cristallina, abbassando appunto l'area superficiale. Si può supporre una possibile diminuzione dell'attività catalitica per i catalizzatori a più bassa area superficiale, appunto per la minor presenza di siti attivi presenti sulla superficie, affermazione che dev'essere verificata tramite i test di reattività.

4.3.3 Caratterizzazione TPD

L'analisi di desorbimento di ammoniaca in programmata di temperatura (temperature programed desorption, NH₃-TPD) ci ha permesso di confrontare le proprietà acide di questi catalizzatori. I risultati dell'analisi sono riportati nel grafico di seguito.

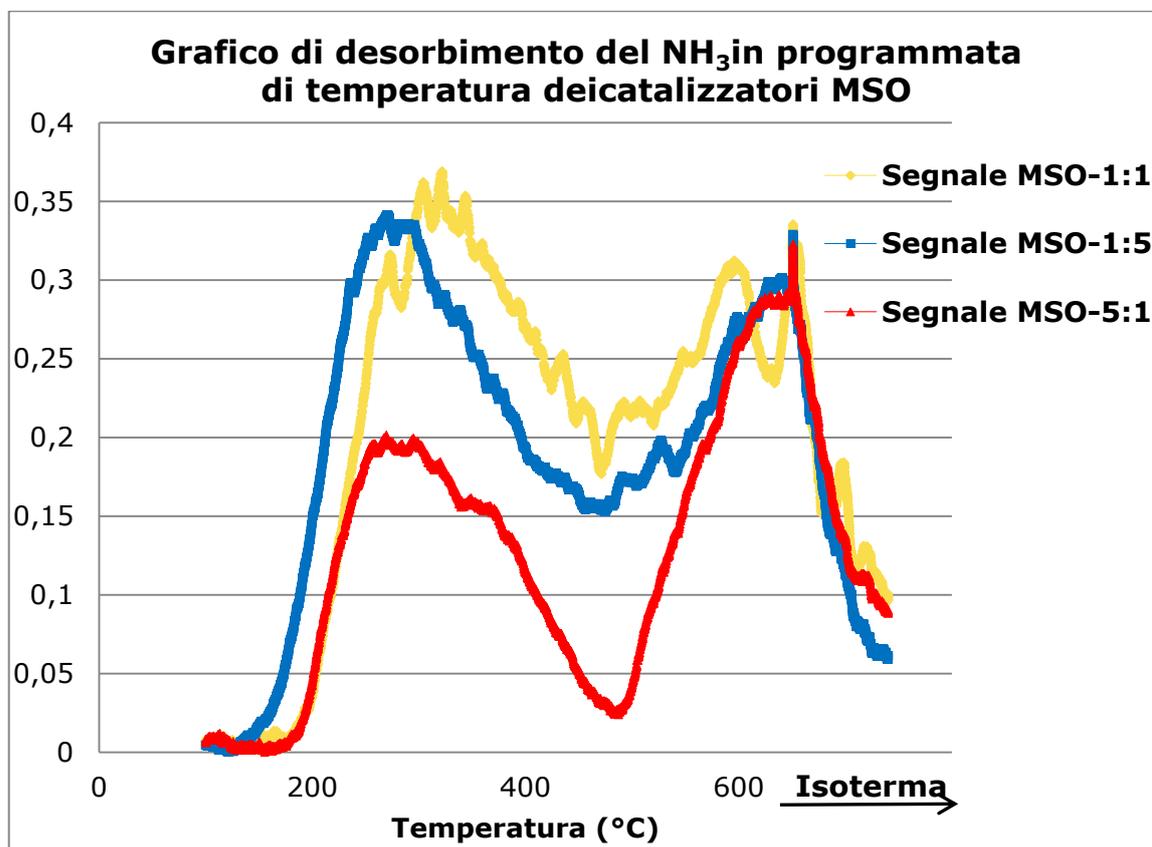


Fig.43 Grafico di confronto delle proprietà acide dei catalizzatori a base di ossidi di Mg e Si.

Si osserva che tutti e tre i catalizzatori presentano due funzionalità acide di diversa forza. Per tutti i catalizzatori, i segnali si trovano nello stesso intervallo di temperatura. Il primo segnale riconducibile all'intervallo di temperatura tra i 180 e 440°C potrebbe essere attribuito al Mg²⁺ che si comporta come un debole acido di Lewis nei confronti della NH₃. Il secondo segnale corrispondente all'intervallo di temperatura tra i 450-650°C potrebbe essere attribuito al Si⁴⁺ che si comporta da acido di Lewis con una forza superiore al Mg²⁺. Non si osserva una linearità in funzione del tenore di Mg o Si nell'andamento delle acidità.

Lo scopo della sintesi di questi catalizzatori è quello di ottenere dei materiali dalle proprietà acide e basiche. Quindi per determinare le proprietà basiche di questi materiali sintetizzati si deve eseguire ad effettuare il desorbimento di CO₂ in programmata di

temperatura. Non è stato possibile eseguire questo tipo di analisi per problemi tecnici dello strumento.

4.3.4 Caratterizzazione al SEM

Tramite la caratterizzazione al microscopio elettronico a scansione dei catalizzatori a base di ossidi misti di magnesio e silicio, si è potuta eseguire un'analisi qualitativa dell'aspetto dei catalizzatori ed un'analisi elementare della superficie degli stessi.

Dalle immagini ottenute al microscopio con un ingrandimento a 100 μm è possibile osservare l'irregolarità della superficie dei catalizzatori. Dalle immagini non si sono osservate variazioni nell'aspetto della superficie dei catalizzatori al variare del rapporto fra Mg e Si. L'analisi elementare ha permesso di evidenziare come oltre agli elementi desiderati dalla sintesi (Pd, Mg, Si ed O) siano presenti anche il cloro derivante dal metodo d'impregnazione del palladio e non allontanato efficacemente e del carbonio derivante dalla formazione dei carbonati sulla superficie del catalizzatore per esposizione all'aria o durante la sintesi.

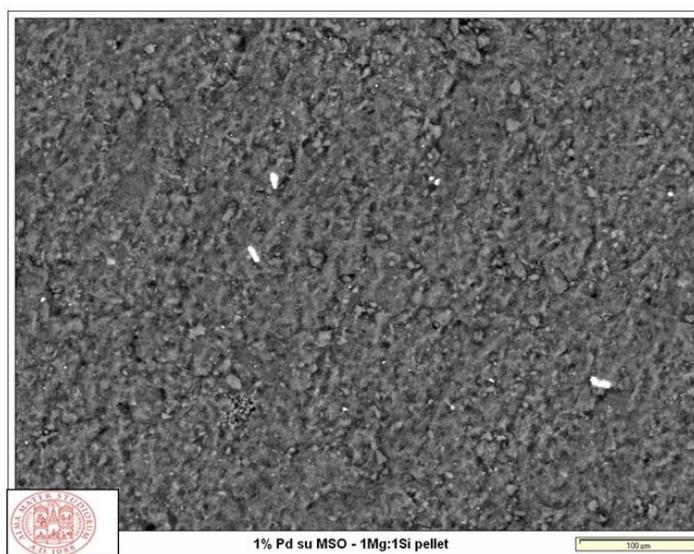


Fig.44. Immagine SEM dei catalizzatori 1%Pd/MSO-1:1 con ingrandimento di 100 μm

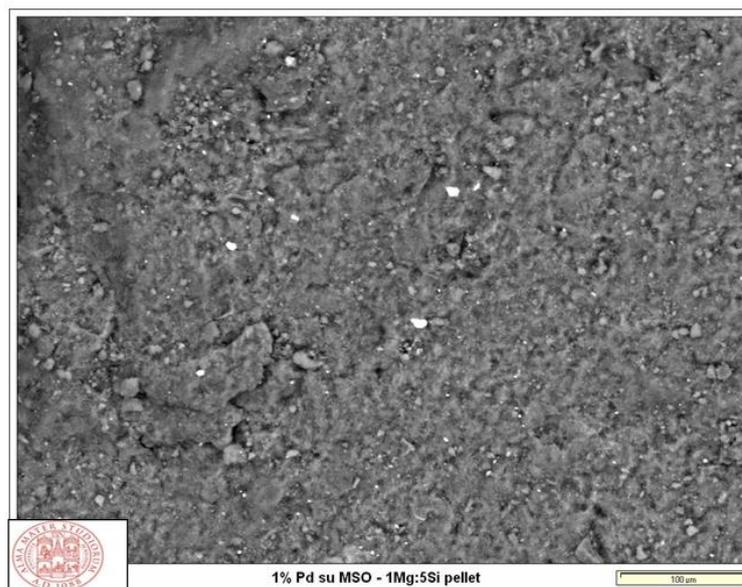


Fig.45. Immagine SEM dei catalizzatori 1%Pd/MSO-1:5 con ingrandimento di 100µm

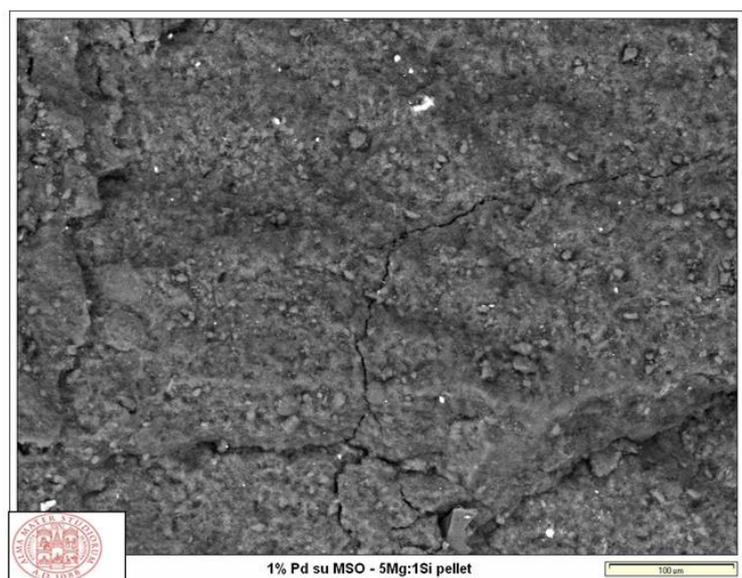


Fig.46. Immagine SEM dei catalizzatori 1%Pd/MSO-5:1 con ingrandimento di 100µm

4.3.5 Test di reattività catalitica

Anche con questa tipologia di catalizzatori, si è deciso di verificare fin da subito quale tipo di vantaggi avesse lavorare in fase gas o liquida e di capire come la temperatura e le portate potessero influire sulle prestazioni del catalizzatore.

Test catalitici 1%Pd/MSO-5:1

Con questo catalizzatore si è cercato di comprendere fin da subito quale fosse la fase più idonea per condurre la reazione. Si è quindi eseguito nelle stesse condizioni di temperatura e portata questo tipo di prova sperimentale. I risultati sono quelli riportati nel grafico seguente, e da cui si comprende come non ci siano sostanziali differenze in conversione fra una fase e l'altra. Anche in termini di S_{MIBK} i risultati sono simili, ciò che si osserva è invece una maggior S_{IPA} e S_{DAA} in fase liquida rispetto alla fase gas, ma di contro in fase gas è superiore la S_{DIBK} .

Si può elaborare l'ipotesi che in fase liquida una maggior S_{DAA} porti ad ottenere una minor quantità di MIBK che si converte ad DIBK, con la conseguenza visibile di una bassa S_{DIBK} , al contrario vale invece per la fase gas e cioè che la bassa S_{DAA} porta ad una maggior quantità di MIBK che, nelle stesse condizioni di reazione della fase liquida, in fase gas contribuisce ad aumentare la produzione di DIBK.

Per i vantaggi che si hanno a lavorare in fase gas (pressioni più basse) si è scelto di continuare a condurre le successive prove di reazione in questo modo.

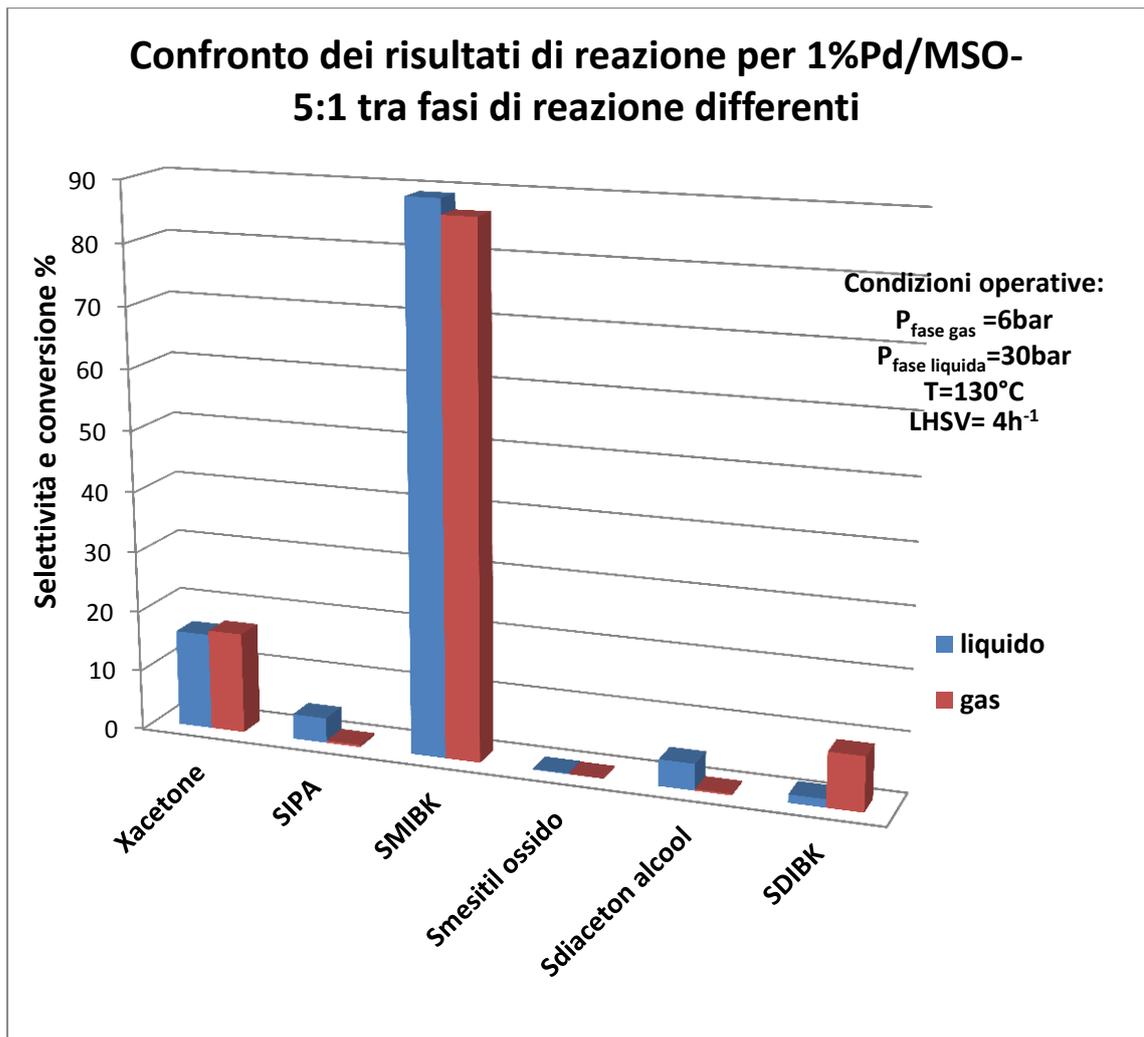


Fig.47 Grafico di confronto dei risultati di reazione del catalizzatore 1%Pd/MSO-5:1 con differenti fasi di reazione.

Per verificare come influisse la temperatura di reazione sulle prestazioni del catalizzatore, si è variata la temperatura da 100 a 190°C, mantenendo costanti gl'altri parametri operativi $P = 6\text{ bar}$, $\text{LHSV} = 4\text{h}^{-1}$ e il rapporto $\text{H}_2/\text{acetone} = 0,33$.

Dalle prove effettuate e dai dati ottenuti si osserva che la X_{acetone} aumenta costantemente con la temperatura dal valore di circa 10% a 100°C fino a 25% a 190°C. La S_{MIBK} aumenta da 78% (a 130°C) a 85% (a 160°C) per poi diminuire fino a 75% (a 190°C), la S_{DIBK} aumenta e rimane costante al 10% per le altre temperature. Con l'aumento della temperatura si ha una diminuzione della S_{DAA} e un aumento della S_{MO} fino a 5% a 190°C. Probabilmente la temperatura che permette di ottenere il giusto compromesso fra S_{MIBK} e X_{acetone} , è tra 130 e 160°C.

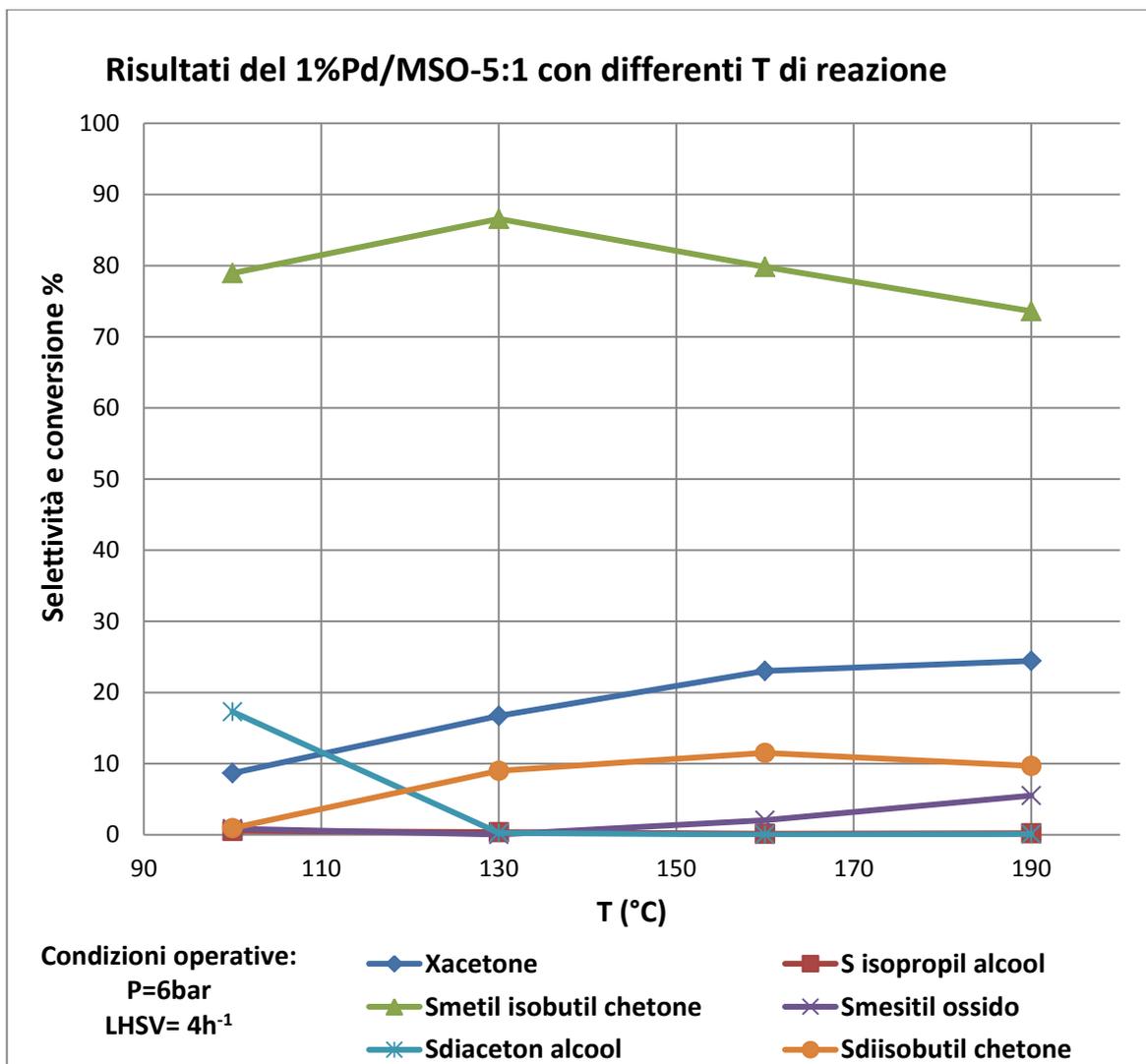


Fig.48 Grafico di confronto dei risultati di reazione del catalizzatore 1%Pd/MSO-5:1 con differenti temperature di reazione.

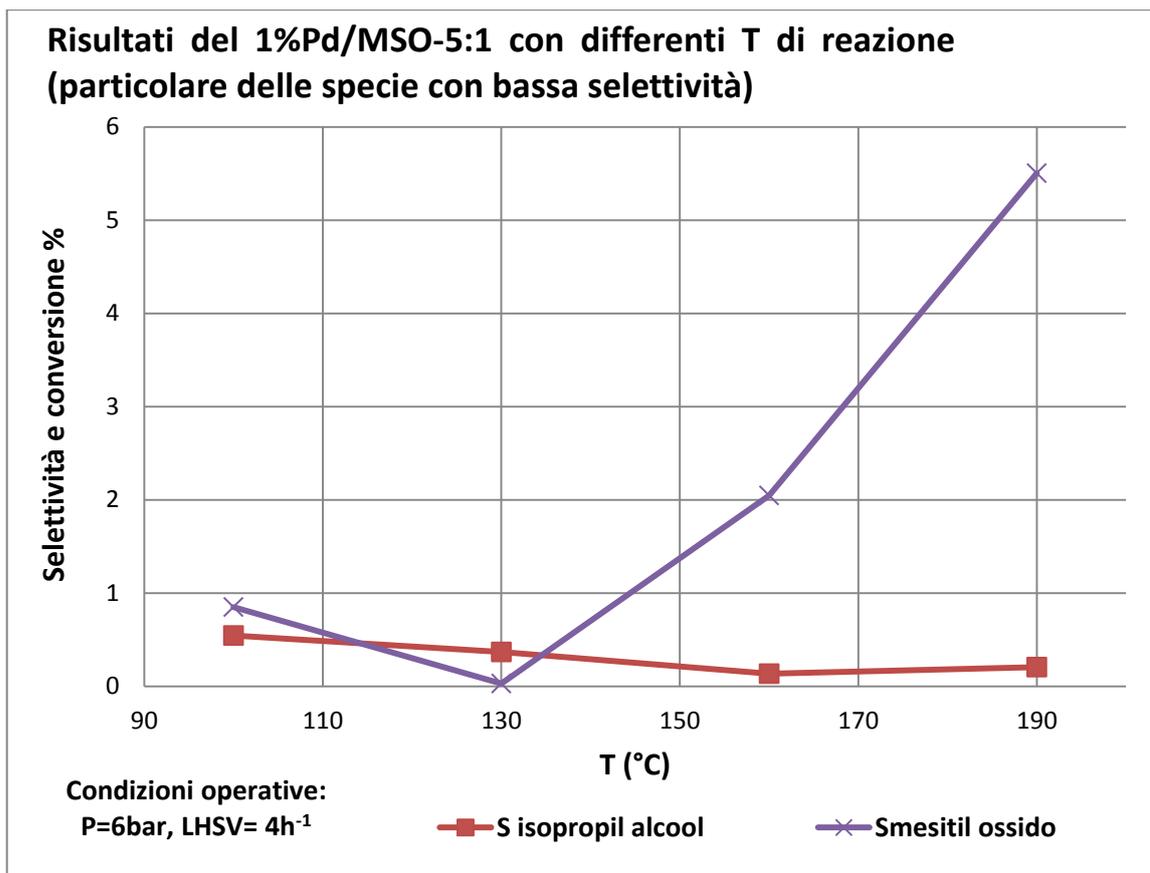


Fig.49 Grafico di confronto dei risultati di reazione del catalizzatore 1%Pd/MSO-5:1 con differenti temperature di reazione.

Per investigare l'effetto della variazione del tempo di contatto delle specie chimiche coinvolte con il catalizzatore, si è mantenuta costante la temperatura di reazione ad 130°C e operando in fase gas quindi con una pressione di 6 bar. I risultati ottenuti e riportati in grafico mostrano come l'aumento della portata provoca una diminuzione della X_{acetone} probabilmente perché non c'è il tempo di contatto sufficiente tra acetone ed catalizzatore per la conversione dell'acetone. La S_{MIBK} aumenta con le portate, fenomeno dovuto alla diminuzione della S_{DIBK} . Le selettività degli altri composti non subiscono variazioni con le portate e rimangono sempre prossimi ad una selettività del 2-3%. Tra la diminuzione della X_{acetone} e l'aumento della S_{MIBK} non si può dire se ci sia in effetti un beneficio, ciò sarebbe da valutare in base ad altri fattori come i costi di separazione-purificazione dei reagenti dai prodotti di reazione e costi di ricircolo di reagente non convertito.

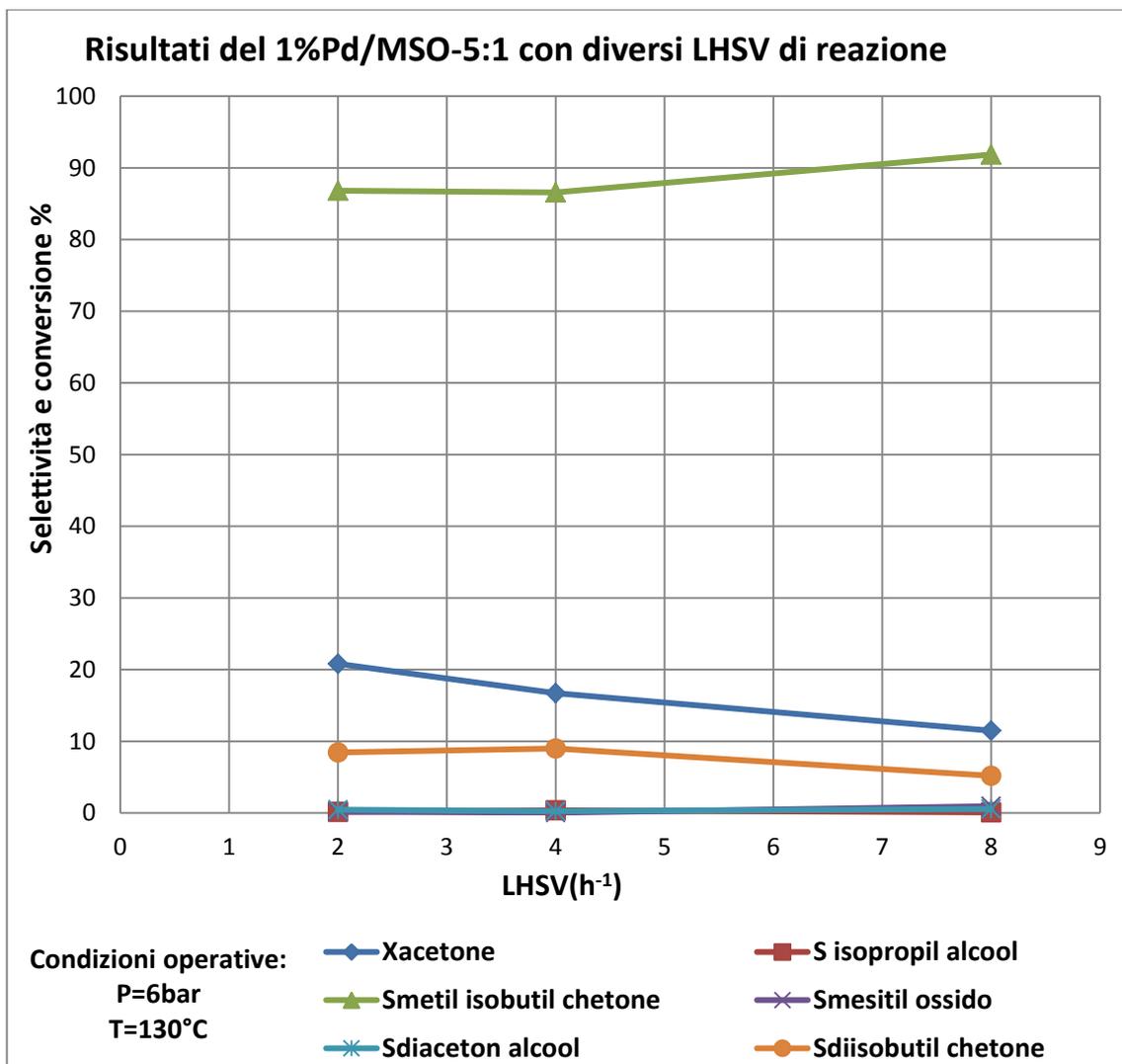


Fig.50 Grafico di confronto dei risultati di reazione del catalizzatore 1%Pd/MSO-5:1 con differenti LHSV di reazione.

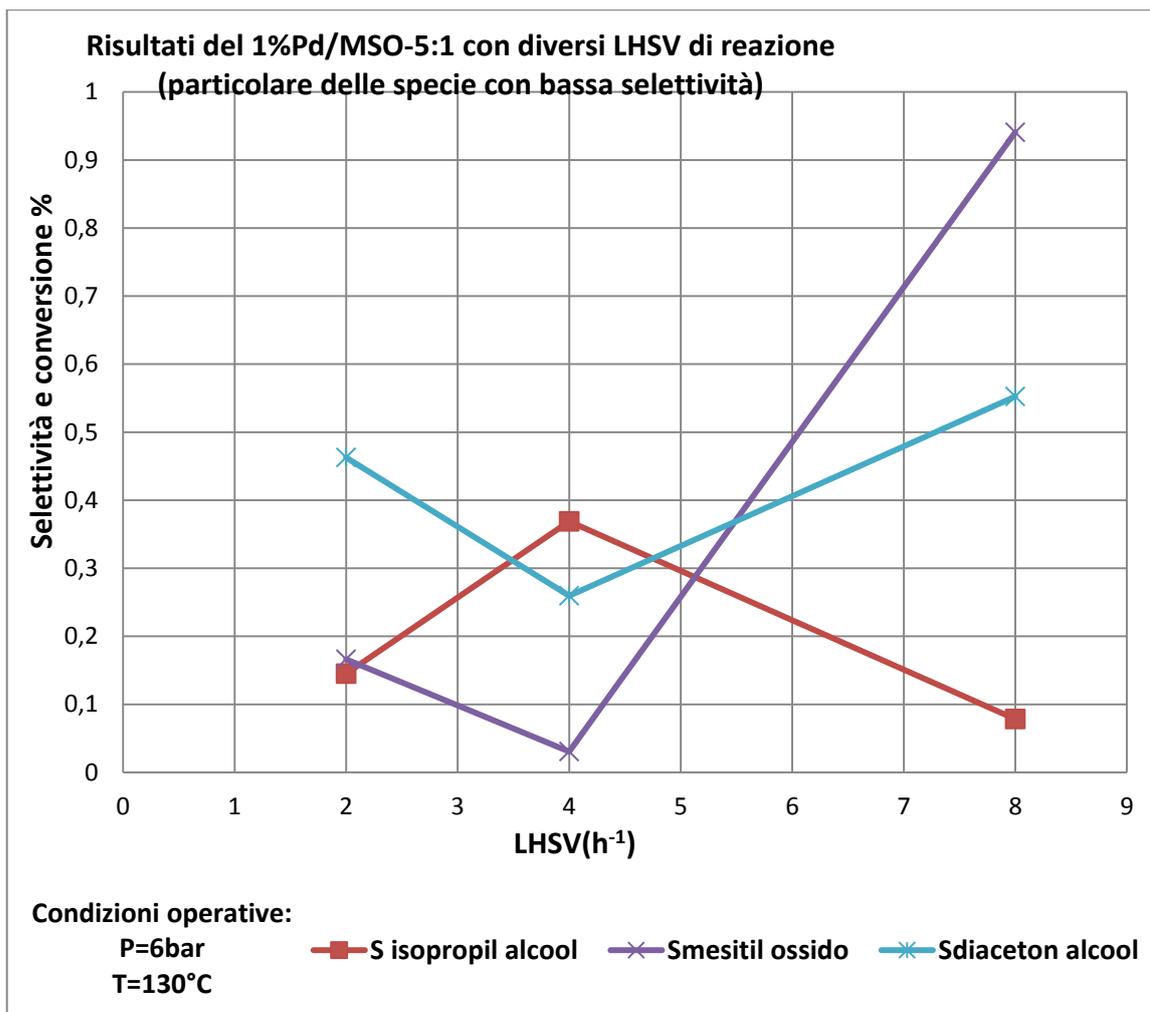


Fig.51 Grafico di confronto dei risultati di reazione del catalizzatore 1%Pd/MSO-5:1 con differenti LHSV di reazione (particolare delle specie di reazione con bassa conversione)

Al fine di determinare le prestazioni del catalizzatore si è verificato come il tempo di reazione influisca sulle sue prestazioni. I risultati della prova, presentati nel grafico seguente, mostrano come non ci siano considerevoli variazioni delle prestazioni del catalizzatore. Si può quindi dire che il catalizzatore ha un lungo tempo di vita, almeno sulla base di queste condizioni di bassa conversione.

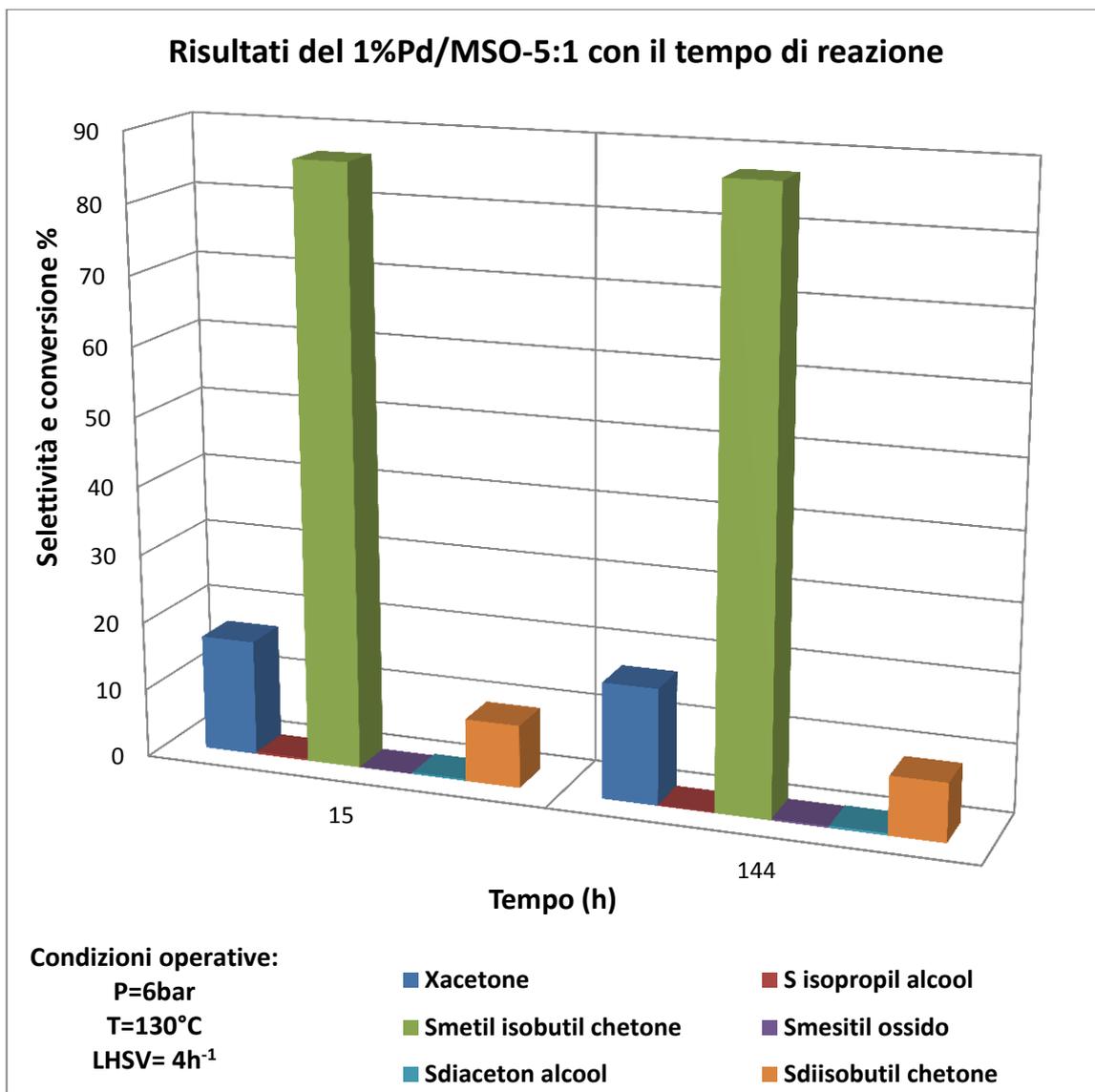


Fig.52 Grafico di confronto dei risultati di reazione del catalizzatore 1%Pd/MSO-5:1 con differenti il tempo di reazione.

Test catalitici 1%Pd/MSO-1:1

L'influenza della temperatura sulle prestazioni è stata investigata, mantenendo costanti gli altri parametri di reazione. Come si può osservare la S_{MIBK} aumenta fino a raggiungere 95% a 130°C per poi calare a 80% a 190°C, la $X_{acetone}$ invece aumenta costantemente fino a circa il 40%. Con l'aumento della temperatura la disidratazione del DAA aumenta con la conseguenza che cala la S_{DAA} con un repentino aumento della S_{MIBK} che però poi diminuisce anche per l'aumento della S_{DIBK} . La S_{IPA} ha un andamento oscillante con il variare della temperatura, mantenendosi comunque sotto il 10% di selettività. Volendo scegliere una temperatura ottimale cui condurre la reazione si dovrebbe valutare fra un'alta S_{MIBK} ed una bassa $X_{acetone}$ e viceversa.

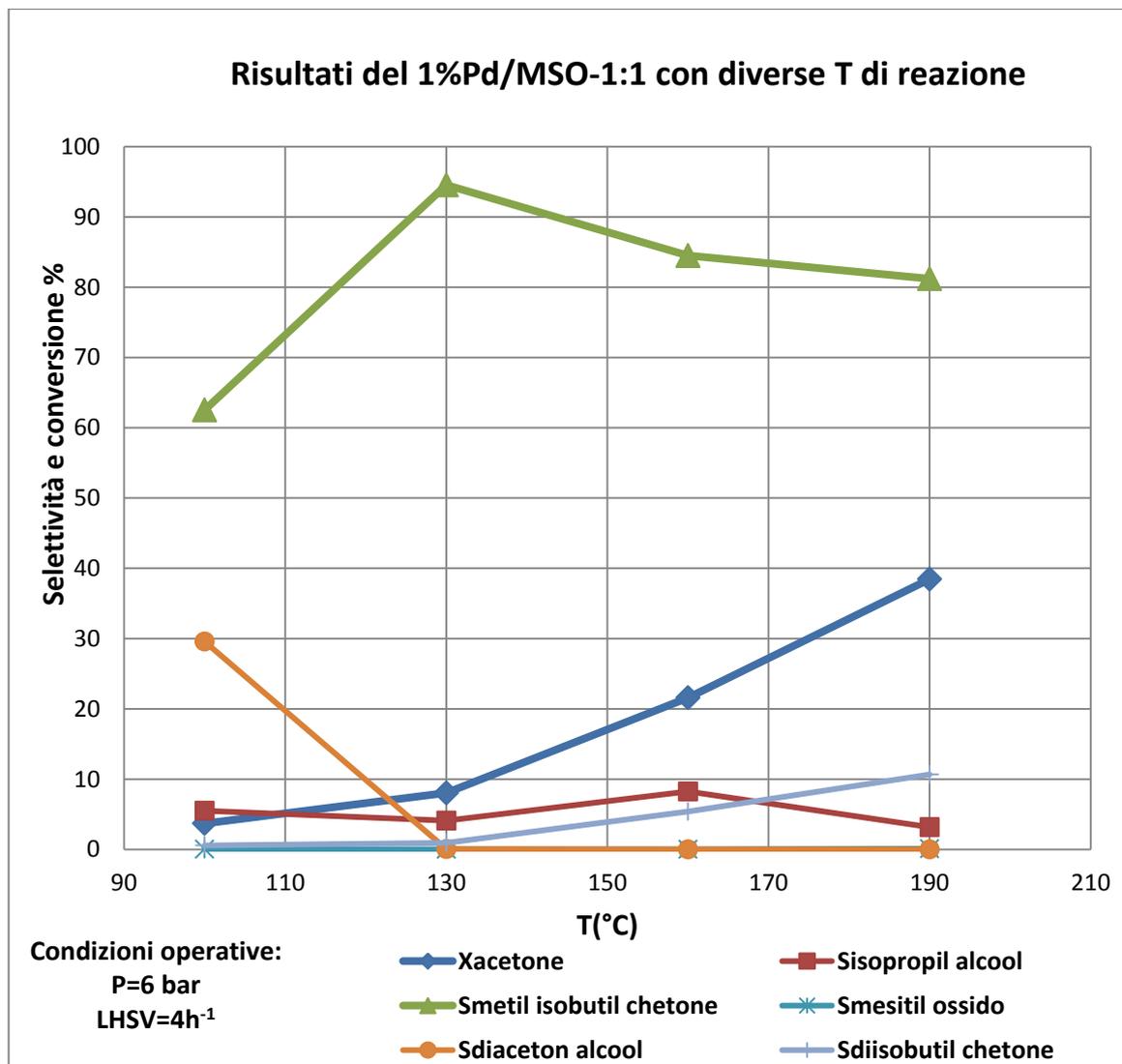


Fig.53 Grafico di confronto dei risultati di reazione del catalizzatore 1%Pd/MSO-1:1 con differenti temperatura di reazione.

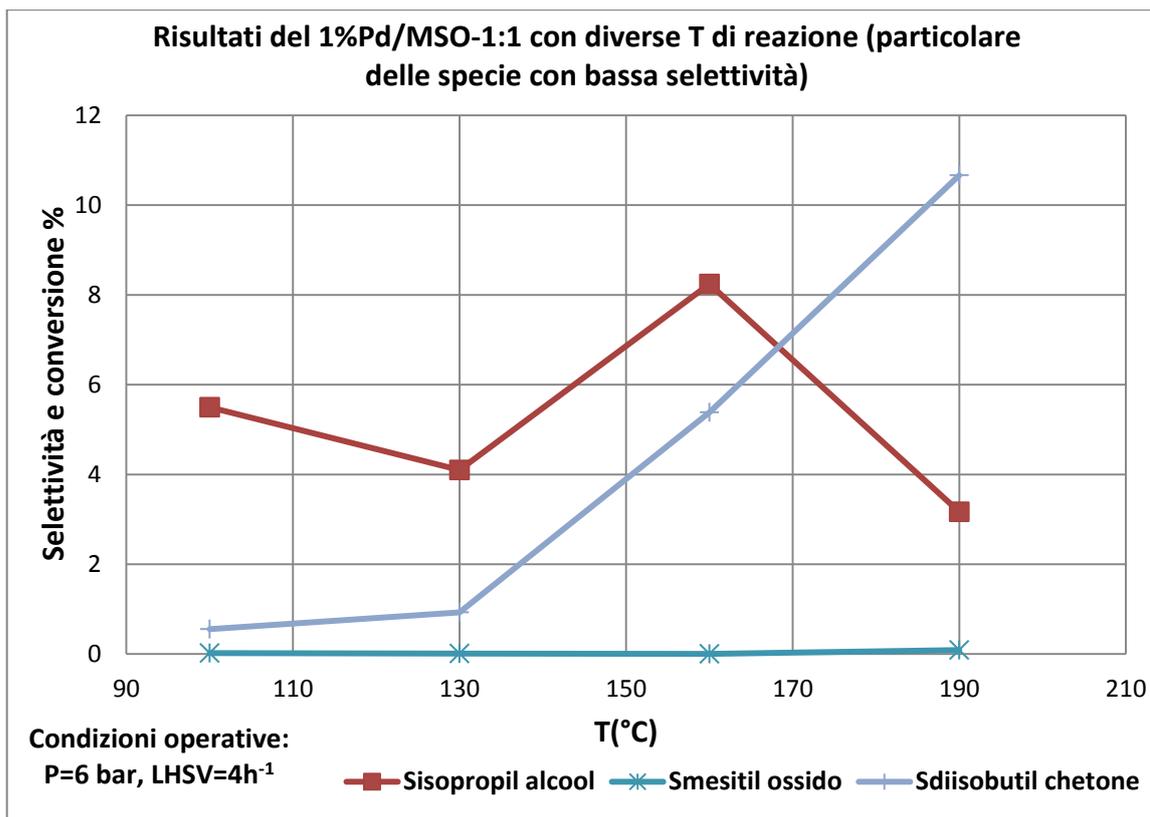


Fig.54 Grafico di confronto dei risultati di reazione del catalizzatore 1%Pd/MSO-1:1 con differenti temperatura di reazione (particolare delle specie con bassa selettività).

Variando le portate si è osservato come cambiano le prestazioni del catalizzatore. I risultati mostrano che l'aumento della portata si riflette su una concomitante diminuzione della selettività in MIBK e conversione dell'acetone, seguite da un aumento costante della selettività dell'isopropanolo. Con questa serie di prove si può confermare come convenga operare con portate basse per raggiungere il massimo di selettività e conversione.

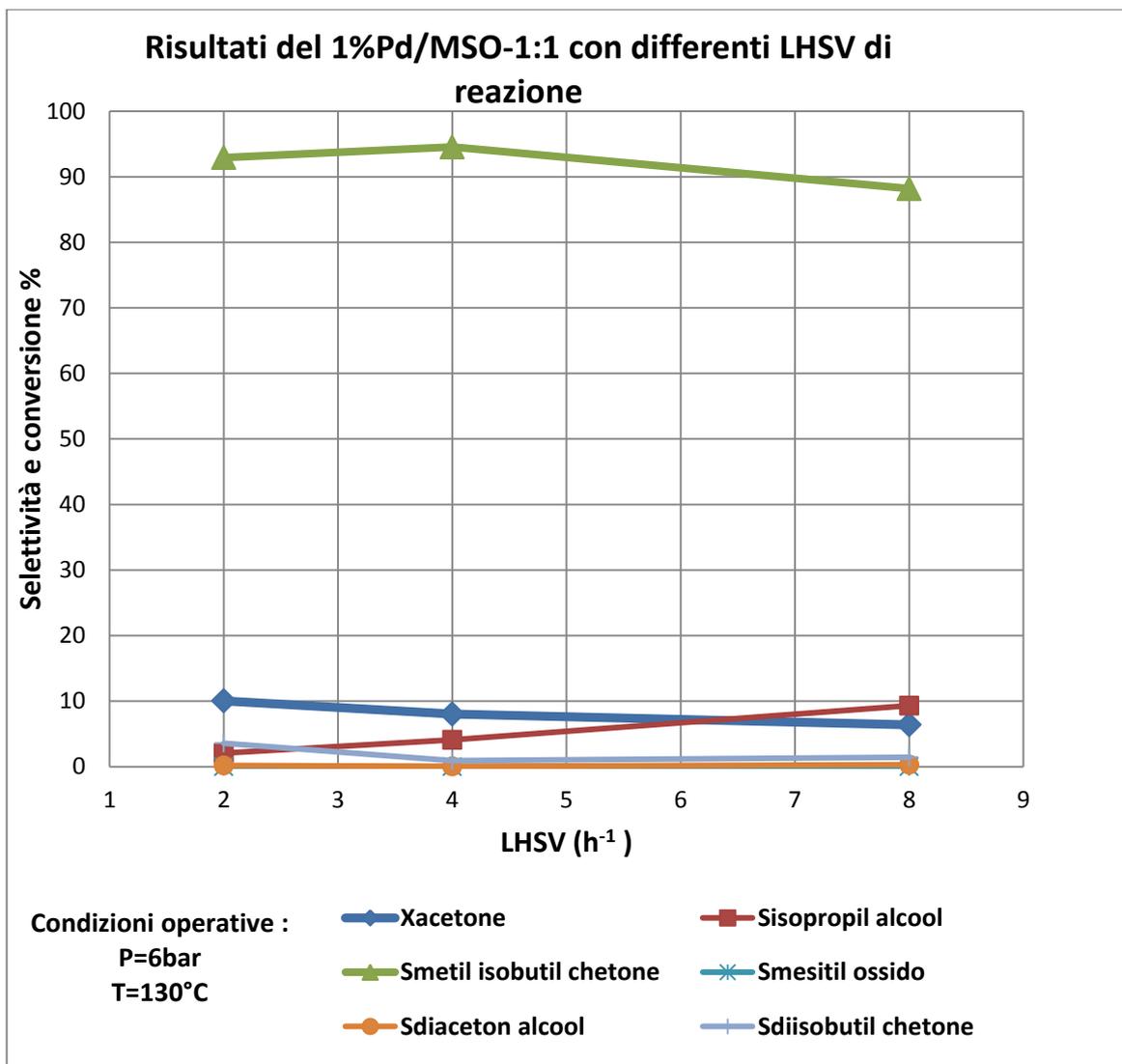


Fig.55. Grafico di confronto dei risultati di reazione del catalizzatore 1%Pd/MSO-1:1 con differenti LHSV di reazione.

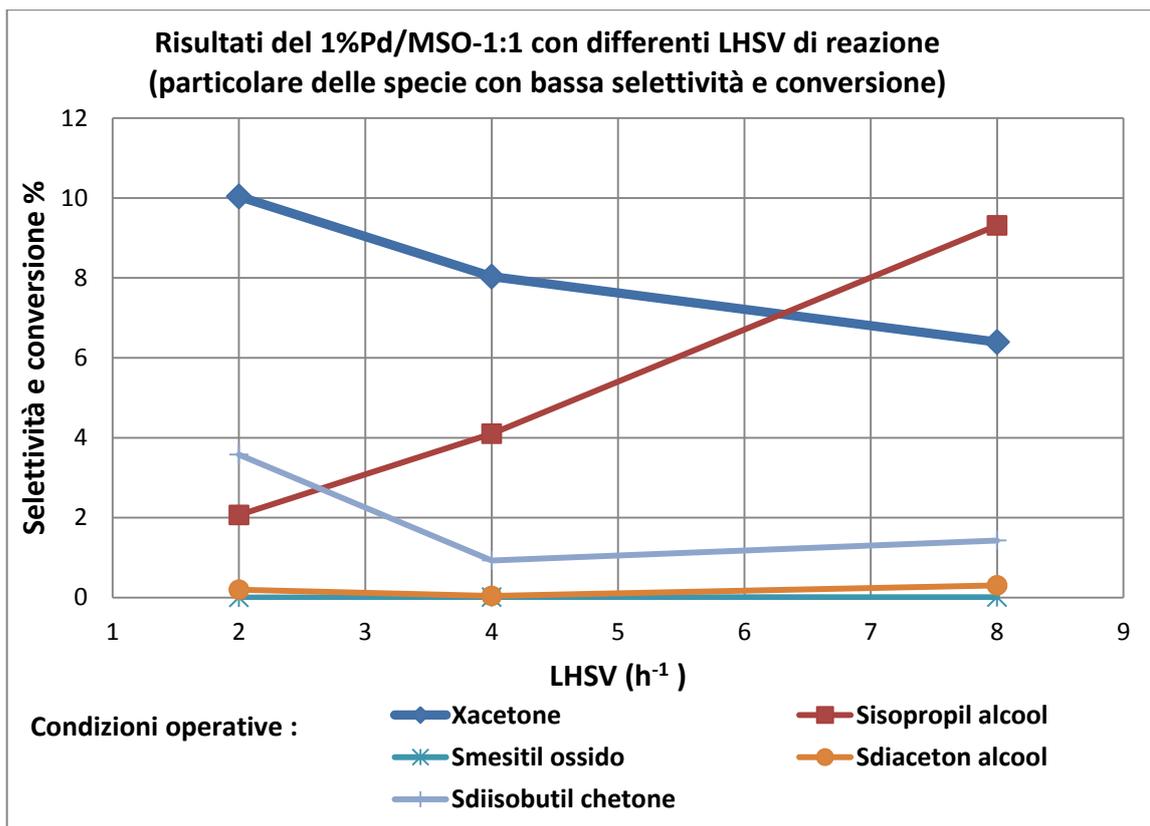


Fig.56. Grafico di confronto dei risultati di reazione del catalizzatore 1%Pd/MSO-1:1 con differenti LHSV di reazione (particolare delle specie di reazione con bassa conversione e selettività).

La verifica delle prestazioni del catalizzatore con il tempo di reazione a basse conversioni ($X_{\text{acetone}} \leq 10$) ha mostrato come non si verificano sostanziali diminuzioni nelle prestazioni del catalizzatore e pertanto si può dire che esso non sia affetto da disattivazione e/o avvelenamento della propria capacità catalitica.

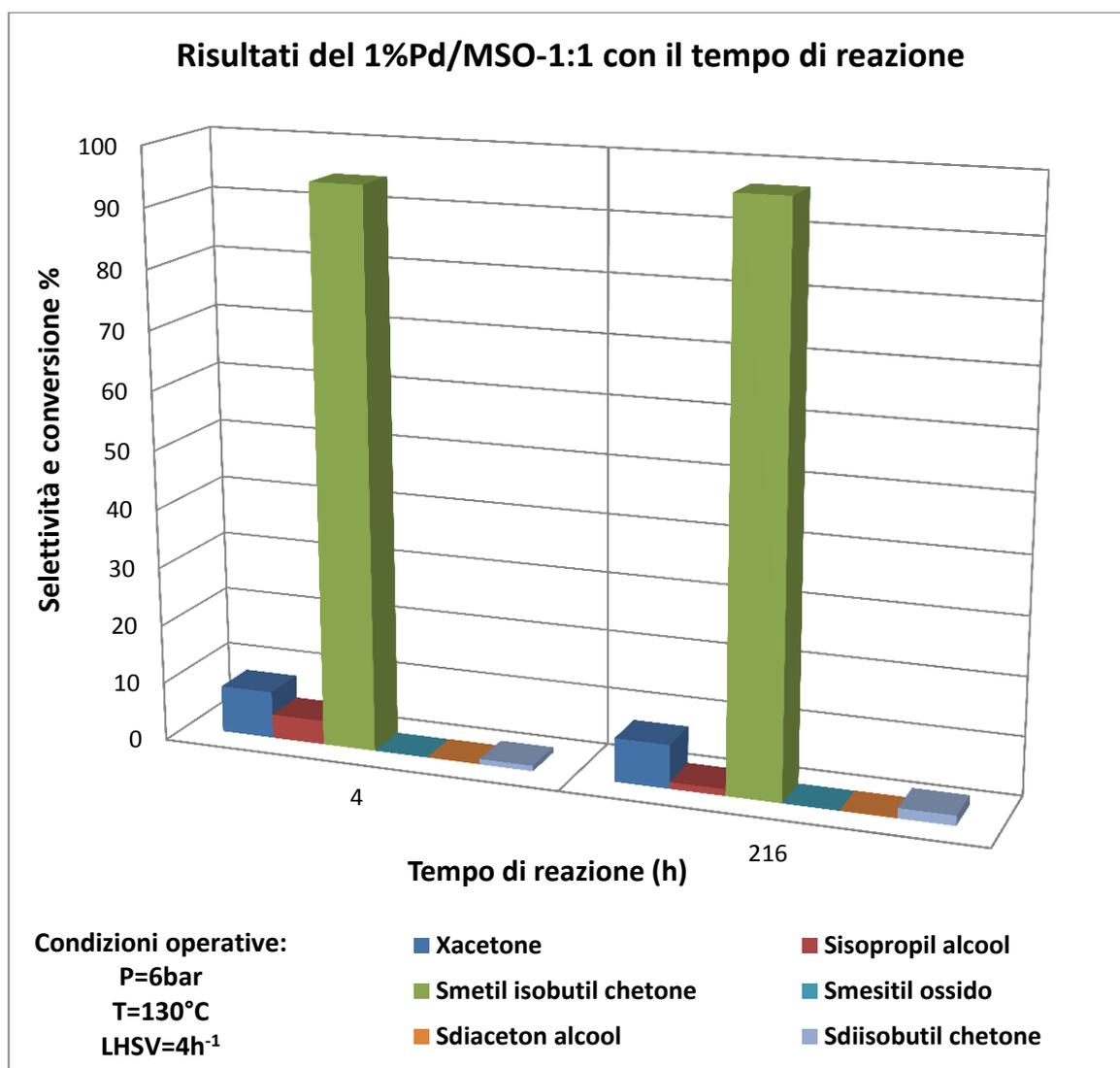


Fig.57. Grafico di confronto dei risultati di reazione del catalizzatore 1%Pd/MSO-1:1 con il tempo di reazione.

Test catalitici 1%Pd/MSO-1:5

L'influenza della temperatura sulle prestazioni è stata investigata, mantenendo costanti gli altri parametri di reazione. Come si può osservare la S_{MIBK} aumenta costantemente fino a raggiungere 88% circa a 160°C, anche la $X_{acetone}$ aumenta costantemente fino a circa il 10% a 160°C. Con l'aumento della temperatura la disidratazione del DAA aumenta con la conseguenza che cala la S_{DAA} con un repentino aumento della S_{MIBK} . La S_{IPA} ha un andamento crescente fino a 130°C con il 25% che poi cala al 20% a 160°C. La temperatura ottimale per condurre la reazione con questo catalizzatore è perciò 160°C a

cui si ha il massimo di X_{acetone} , che comunque rimane inferiore a quella ottenuta con i precedenti catalizzatori.

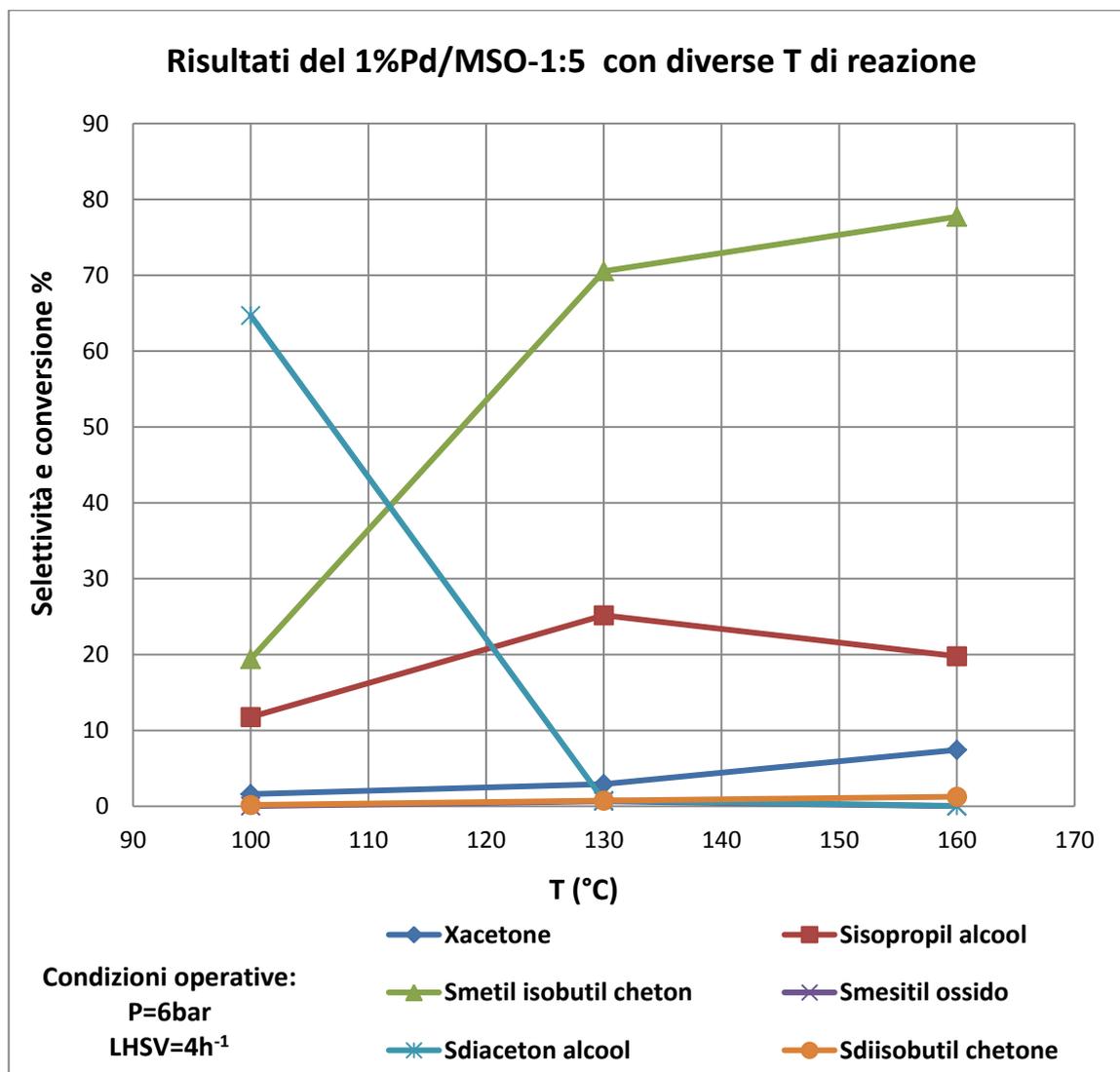


Fig.58. Grafico di confronto dei risultati di reazione del catalizzatore 1%Pd/MSO-1:5 con differenti temperature di reazione.

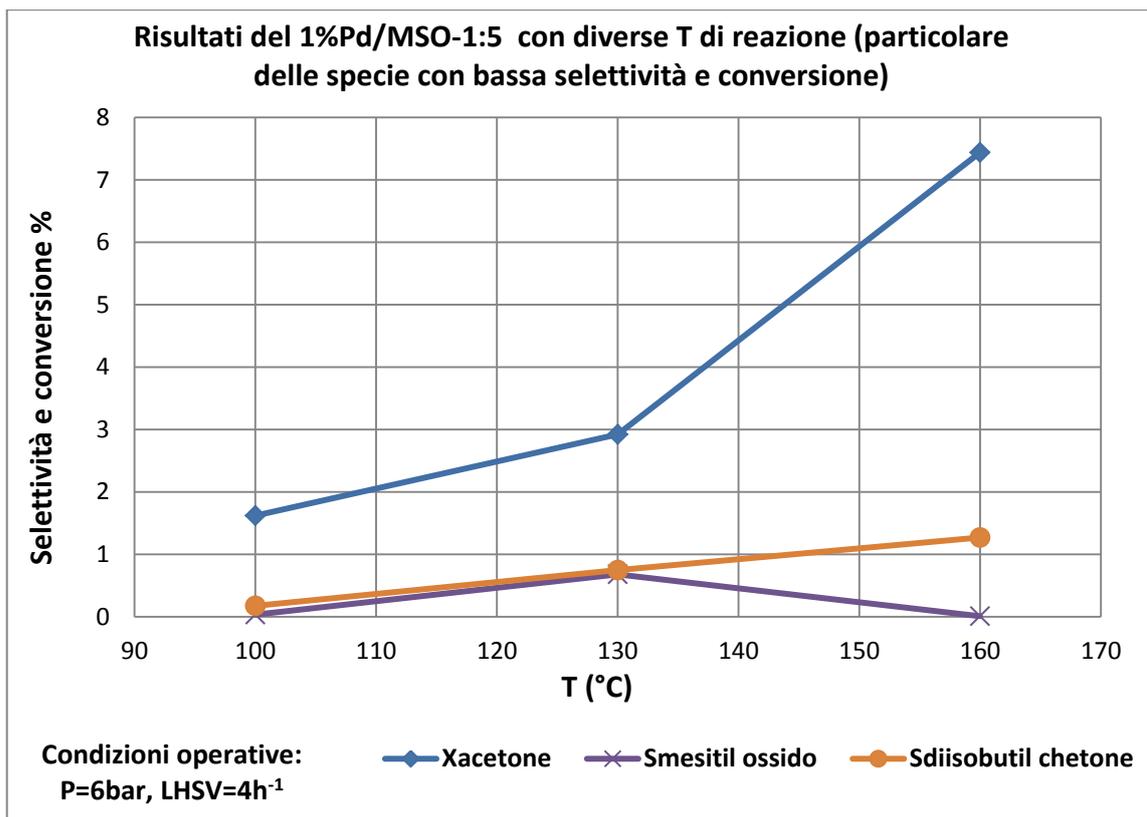


Fig.59. Grafico di confronto dei risultati di reazione del catalizzatore 1%Pd/MSO-1:5 con differenti temperature di reazione (particolare delle specie di reazione con bassa conversione e selettività).

Variando le portate si è osservato un andamento molto simile al 1%Pd/MSO-1:1. I risultati mostrano che l'aumento della portata si riflette su una concomitante diminuzione della selettività in MIBK e conversione dell'acetone, seguite da un aumento costante della selettività dell'isopropanolo. Potendo quindi ipotizzare l'andamento delle prestazioni con la variazione delle portate, non si è condotta la reazione con LHSV=8h⁻¹. Con questa serie di prove si può confermare come convenga operare con portate basse per raggiungere il massimo di selettività e conversione, come nel caso dei catalizzatori precedenti.

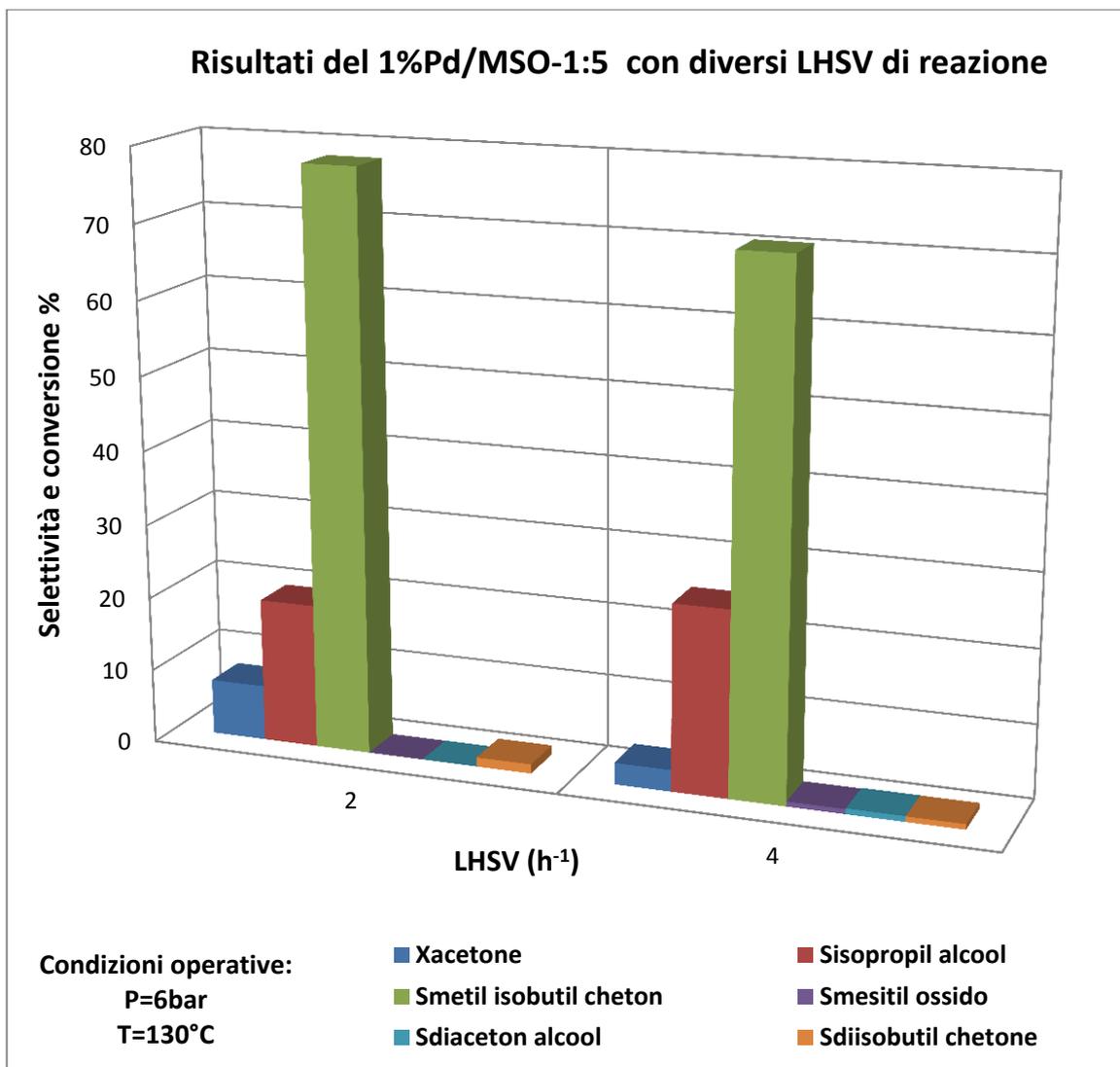


Fig.52. Grafico di confronto dei risultati di reazione del catalizzatore 1%Pd/MSO-1:5 con differenti LHSV di reazione.

Come mostrato nel grafico di seguito, le prestazioni del catalizzatore subiscono variazioni con il tempo di reazione ed è quindi possibile supporre che esso sia affetto da perdite di attività catalitica dovute a deterioramento della superficie attiva o avvelenamento della stessa. Si ha in effetti una diminuzione della X_{acetone} ed S_{MIBK} con un aumento della S_{IPA} ciò potrebbe significare una deposizione di prodotti pesanti di condensazione sui siti acido base attivi del catalizzatore, effetto che non si verifica sul metallo infatti quest'ultimo continua la sua attività idrogenante a favore dell'isopropanolo.

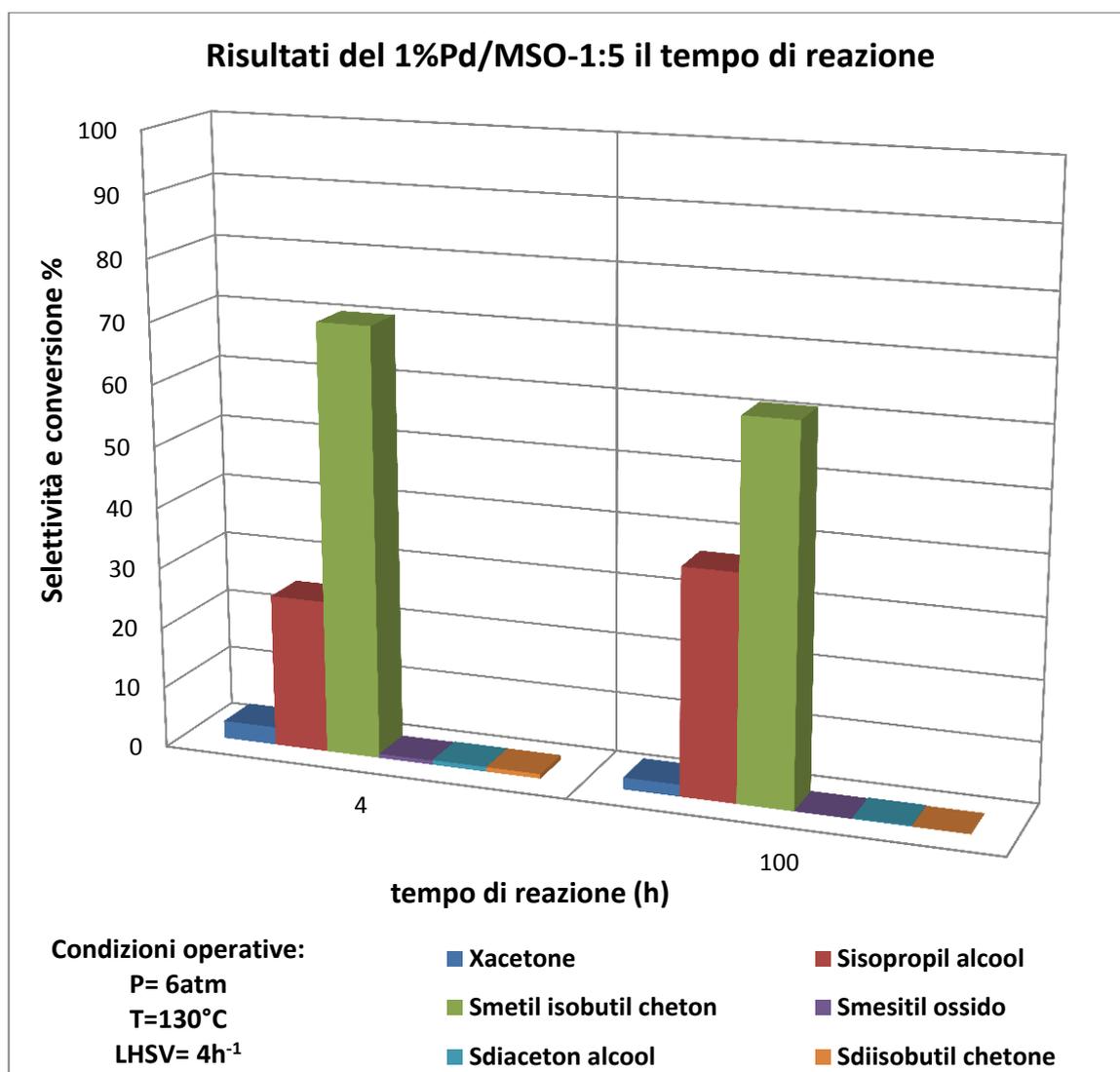


Fig.60. Grafico di confronto dei risultati di reazione del catalizzatore 1%Pd/MSO-1:5 con il tempo di reazione.

Considerazioni

Dai risultati ottenuti da queste prove di reazione, si è osservato come oltre al MSO-1:1 che ha mostrato i risultati migliori anche un eventuale catalizzatore con un più alto contenuto di MgO potrebbe mostrare risultati migliori in termini di X_{acetone} ed S_{MIBK} rispetto al MSO-5:1. Ciò motivato da un aumento della basicità, data dal più alto contenuto di MgO che possa portare ad un aumento della conversione di acetone. A tal proposito si è provveduto a sintetizzare e sperimentare un MSO-10:1.

Test catalitici 1%Pd/MSO-10:1

L'influenza della temperatura sulle prestazioni è stata investigata, mantenendo costanti gl'altri parametri di reazione. Come si può osservare la S_{MIBK} aumenta fino a raggiungere 62% circa valore costante a 160 e 190°C, anche la $X_{acetone}$ aumenta costantemente fino a circa il 22% a 190°C. La S_{IPA} ha un andamento decrescente fino al 30% a 190°C. Con queste prove è quindi verificato che le ipotesi fatte non sono valide perché la conversione dell'acetone non ha mostrato valori migliori rispetto al MSO-5:1.

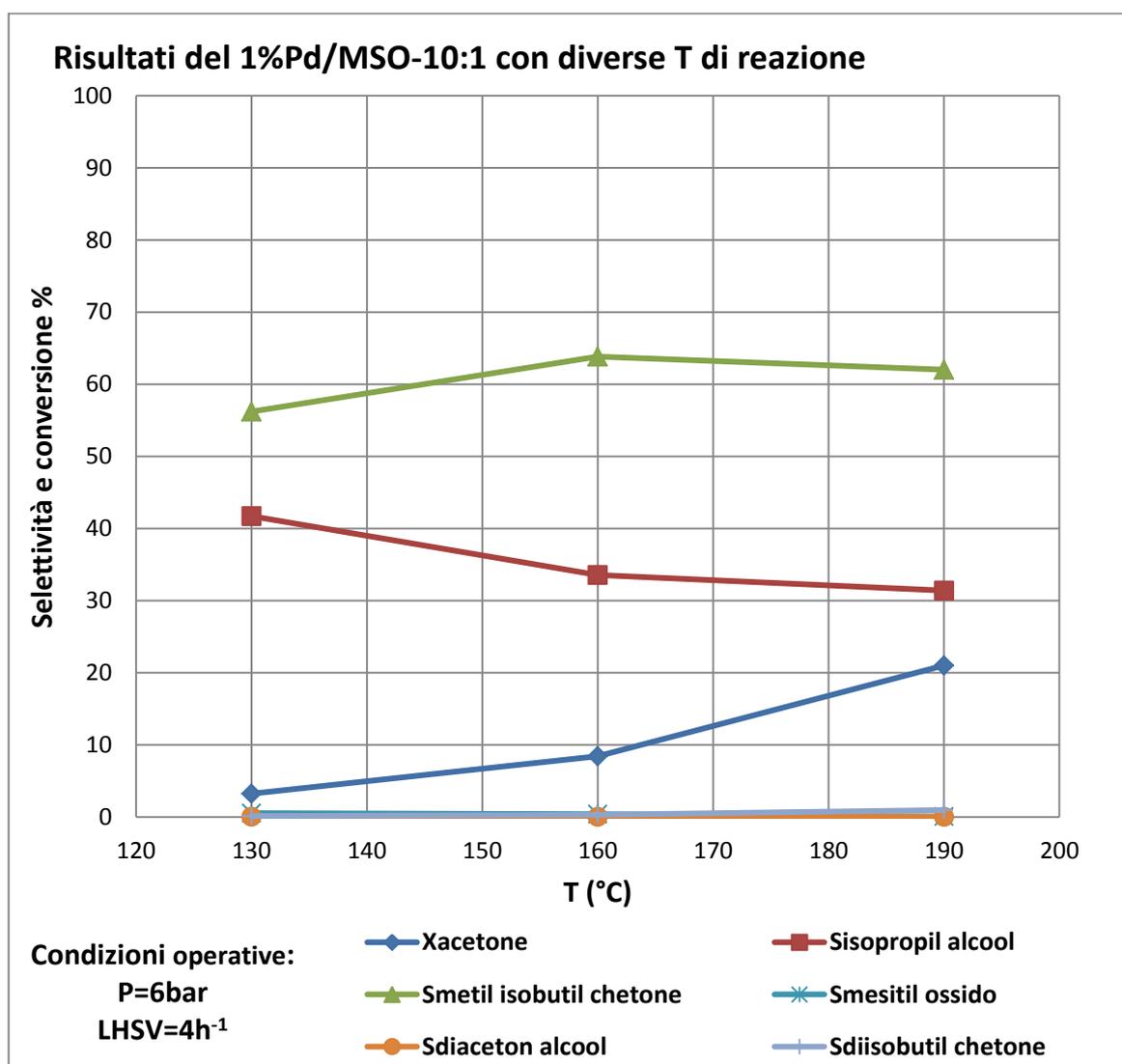


Fig.61. Grafico di confronto dei risultati di reazione del catalizzatore 1%Pd/MSO-10:1 con la temperatura di reazione.

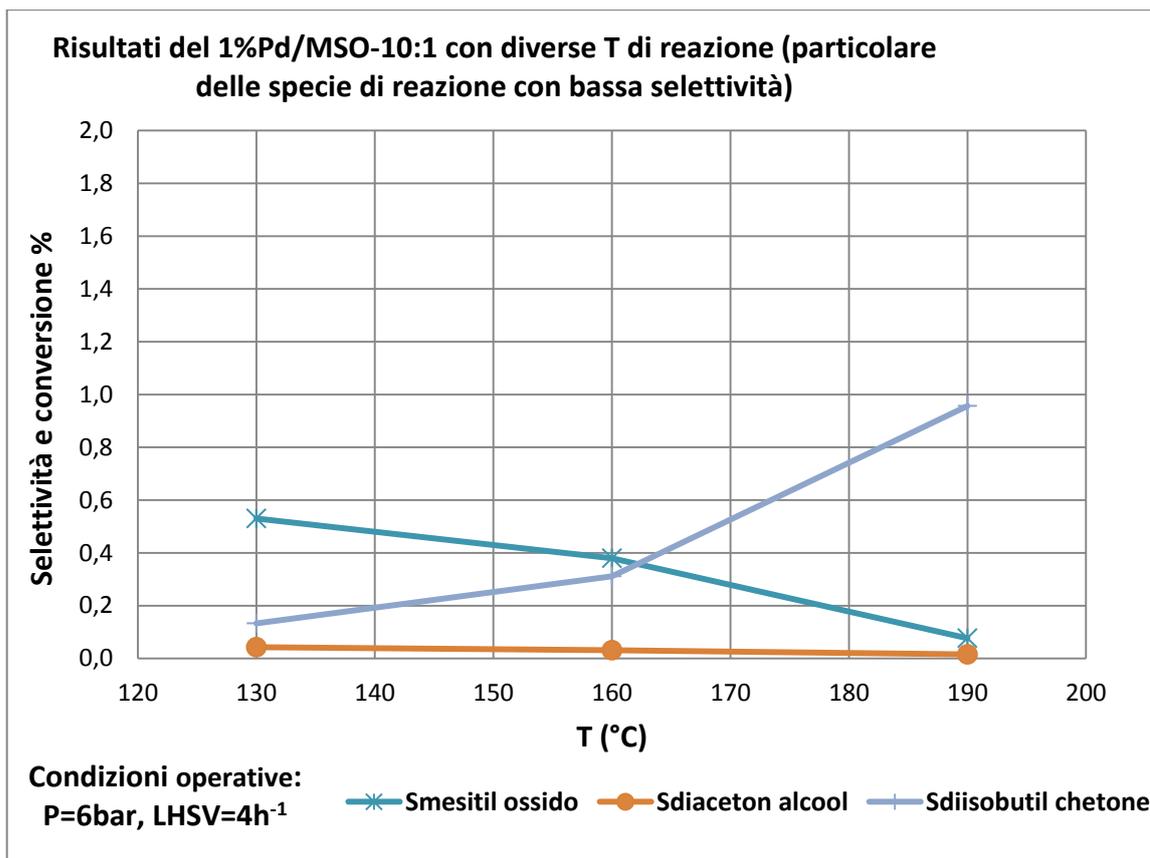


Fig.62. Grafico di confronto dei risultati di reazione del catalizzatore 1%Pd/MSO-10:1 con la temperatura di reazione (particolare delle specie di reazione con bassa selettività).

Benché i risultati degli esperimenti non siano positivi, con questo sistema catalitico si è studiato l'effetto della variazione delle portate. Si osserva che aumentando le portate si ha una leggera diminuzione della S_{IPA} a favore della S_{MIBK} , la conversione dell'acetone cala e raggiunge quasi il 2%. L'aumento quindi delle portate porta ad un peggioramento delle prestazioni del catalizzatore come si è notato con i precedenti.

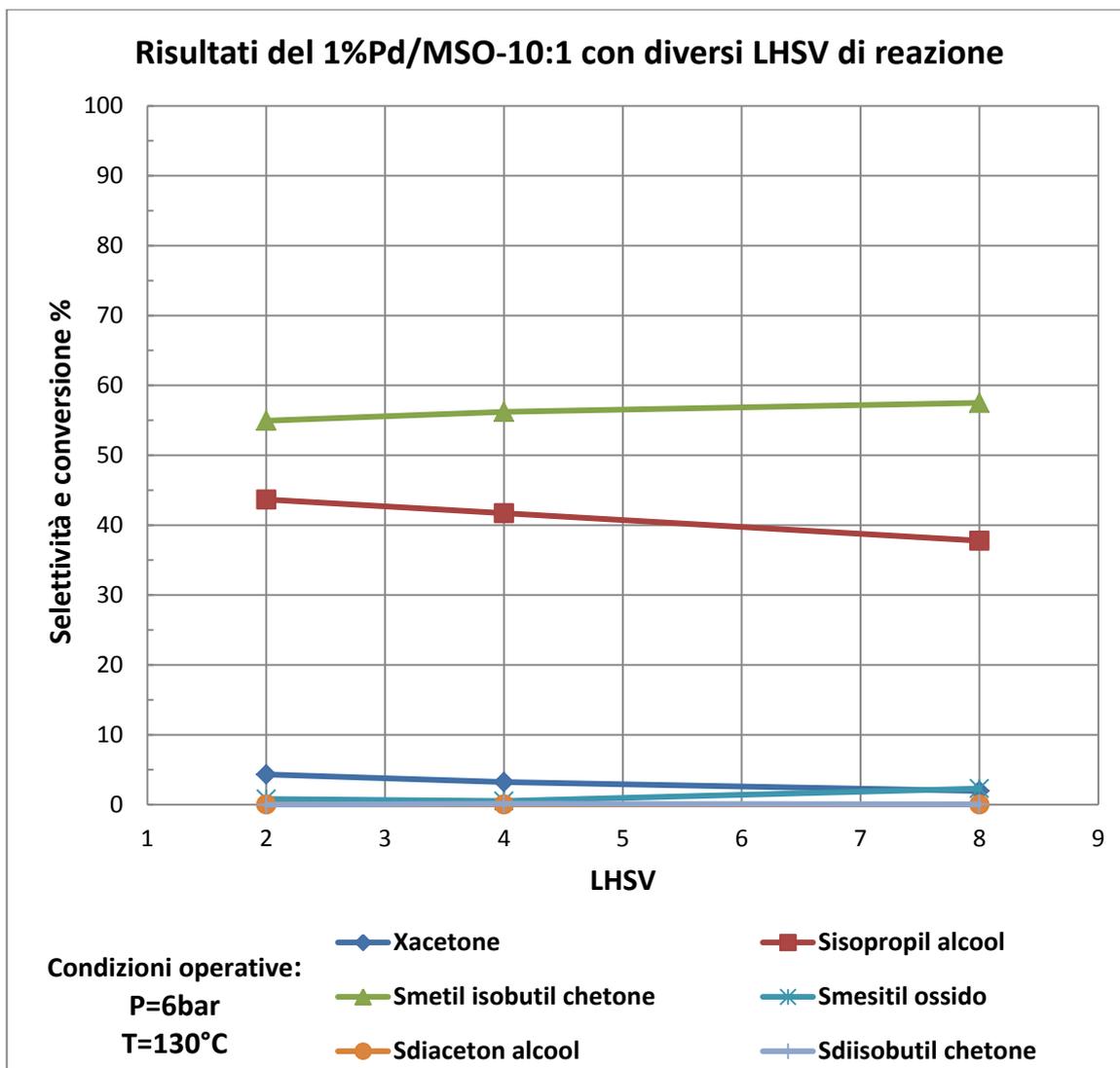


Fig.63. Grafico di confronto dei risultati di reazione del catalizzatore 1%Pd/MSO-10:1 con diversi LHSV di reazione.

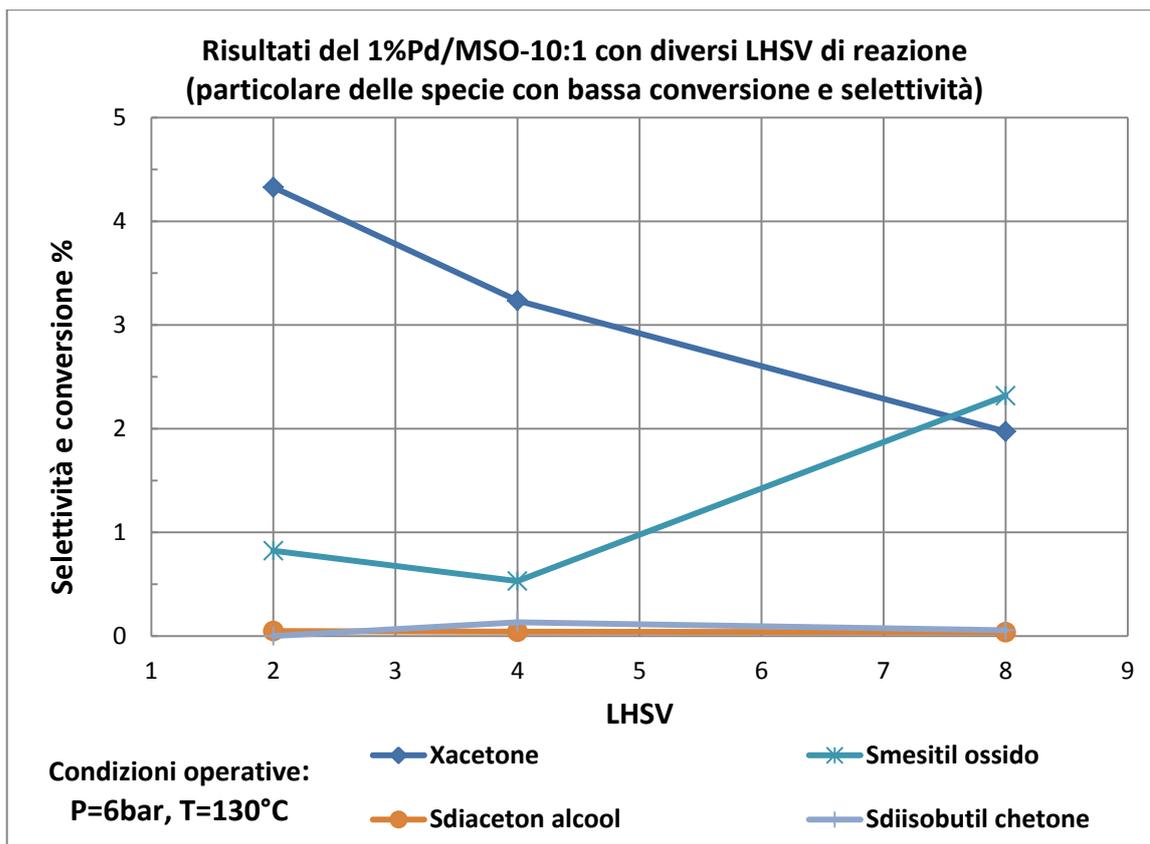


Fig.64. Grafico di confronto dei risultati di reazione del catalizzatore 1%Pd/MSO-10:1 con diversi LHSV di reazione (particolare delle specie di reazione con bassa conversione e selettività).

Prove catalitiche di approfondimento sulla 1%Pd/MSO-1:1

La 1%Pd/MSO-1:1 è il catalizzatore che nelle diverse condizioni di reazione ha mostrato le migliori prestazioni. Perciò si è deciso di cercare di approfondire lo studio su questo catalizzatore, per comprendere se si possano intraprendere delle azioni correttive sul catalizzatore stesso o sui parametri di processo per migliorare ulteriormente i risultati ottenuti.

Bilanci nei primi istanti di reazione

Considerando che la raccolta del campione di reazione, per ogni risultato prima riportato, è stata compiuta a un minimo di quattro ore dalle condizioni "0", ossia quando dopo l'avvio dell'impianto si sono raggiunte le condizioni di reazione fissate, non si hanno informazioni su come evolva la reazione in quest'intervallo di quattro ore. Per avere questo tipo d'informazioni si è deciso di compiere dei prelievi di campione in

quest'intervallo per osservare come cambino i risultati. Nel grafico seguente sono riportati i dati dei campionamenti eseguiti dall'ora "0", ogni campionamento dura mezz'ora e tra un campionamento e l'altro trascorrono 60 minuti.

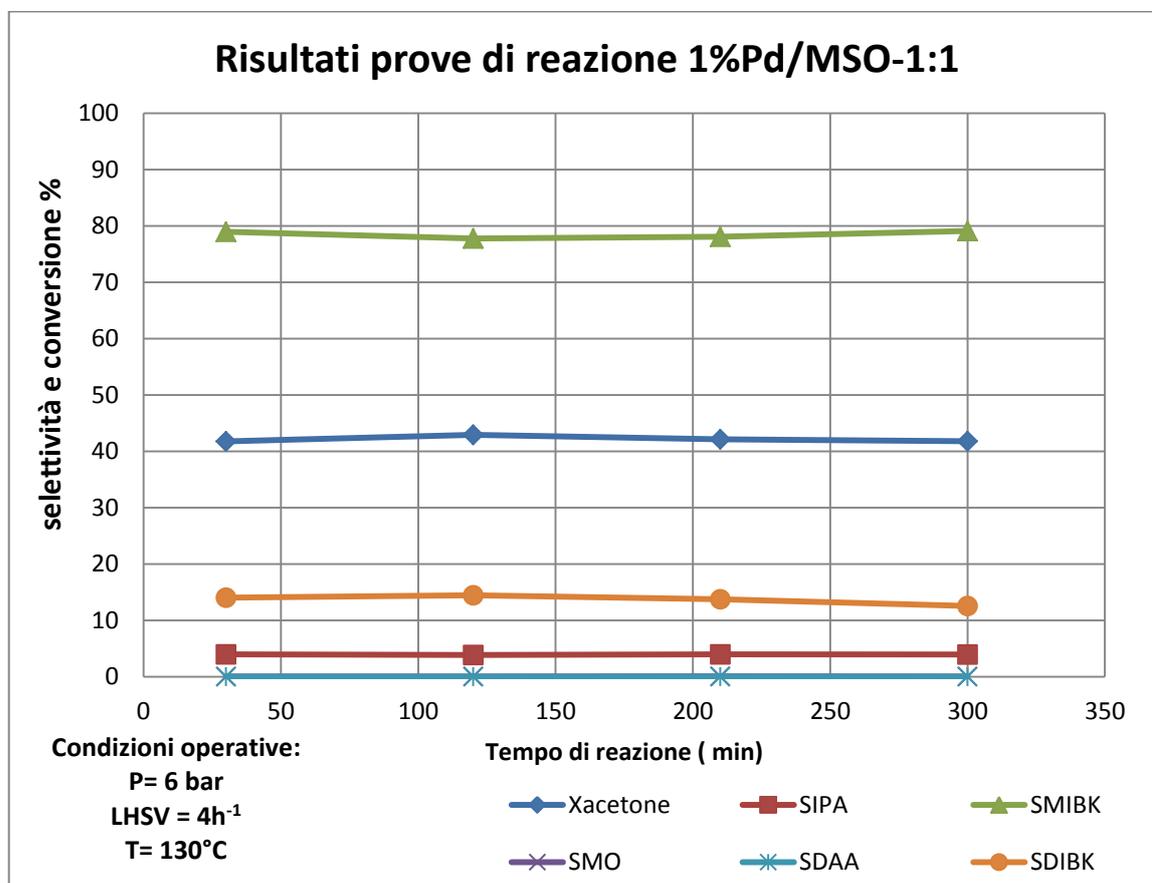


Fig.65. Grafico di confronto dei risultati di reazione del catalizzatore 1%Pd/MSO-1:1 con il tempo di reazione.

Dal grafico si osserva come i valori ottenuti al termine di questa prova, sono simili ai valori ottenuti nella prova eseguita in precedenza. Questo indica che il catalizzatore è attivo dall'inizio e che almeno nelle prime 6h (300min) mantiene le sue prestazioni in queste condizioni.

Prove di vita del catalizzatore

Per cercare di capire se nelle condizioni di reazione di 190°C, LHSV=4h⁻¹ e P= 6bar (per le quali il catalizzatore ha mostrato i risultati migliori) sia soggetto a disattivazione si è condotta una prova di verifica dell'attività catalitica in confronto al tempo di reazione (o time of stream).

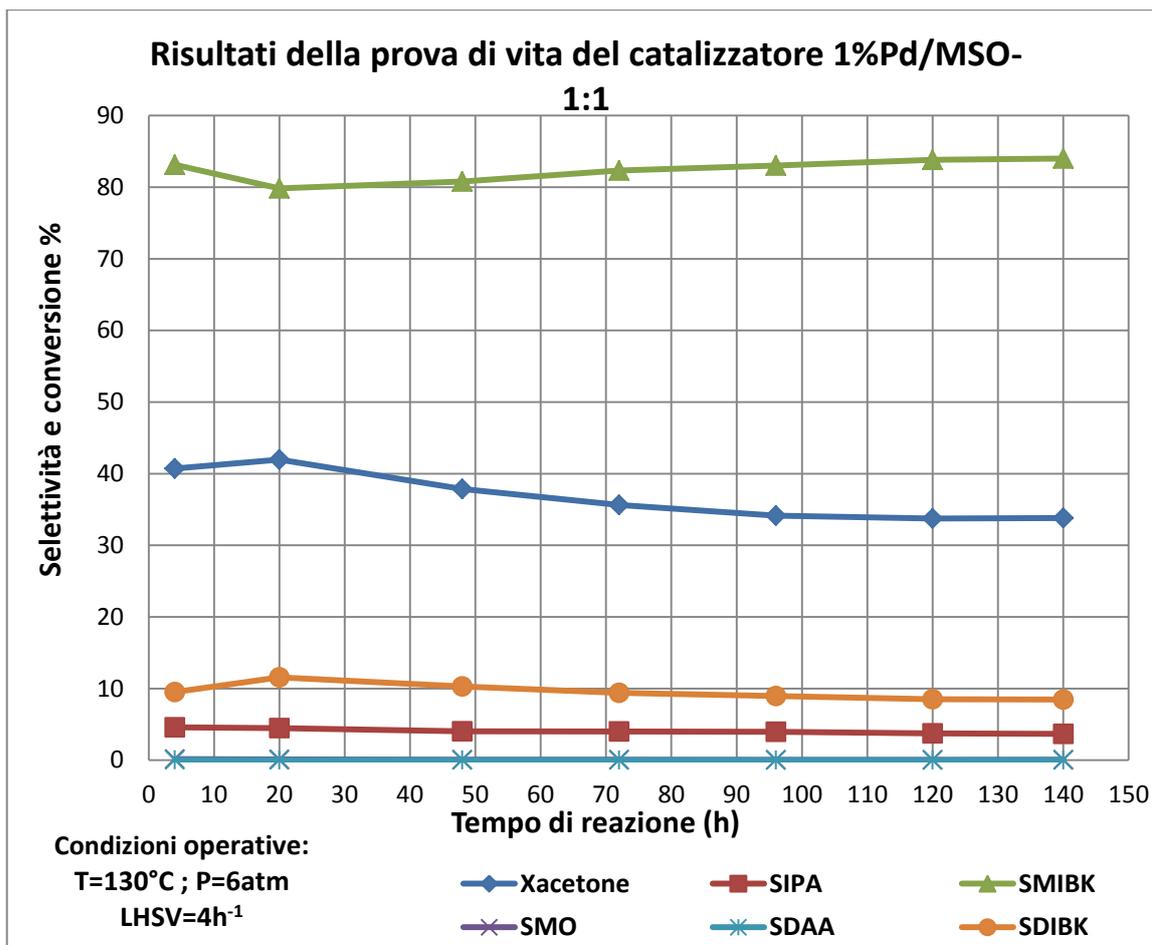


Fig.66. Grafico di confronto dei risultati di reazione del catalizzatore 1%Pd/MSO-1:1 con il tempo di reazione.

Dal grafico si osserva una perdita dell'attività catalitica di condensazione, indicata dal calo di X_{acetone} e di S_{DIBK} (prodotti di condensazione chetonica), non è lo stesso però per la S_{MIBK} che dopo un calo iniziale subisce un miglioramento con il tempo. Potrebbe succedere che il catalizzatore con il tempo di reazione subisca una disattivazione sui siti di condensazione, contrariamente il Pd supportato non subendo questa disattivazione continua nella sua attività idrogenante. L'aumento della S_{MIBK} è quindi dovuto alla concomitanza di questi due fattori, cioè il supporto di magnesio e silice subendo una disattivazione perde capacità condensante, con la conseguenza che la S_{DIBK} cala e perciò aumenta la S_{MIBK} .

Prove di reattività post rigenerazione del catalizzatore

Con le prove precedenti si è verificato che il catalizzatore operante nelle condizioni indicate, subisce una progressiva disattivazione. Con la prospettiva di voler recuperare il catalizzatore si è tentata la sua rigenerazione facendo fluire acetone a 60°C in assenza di idrogeno per circa 70 ore.

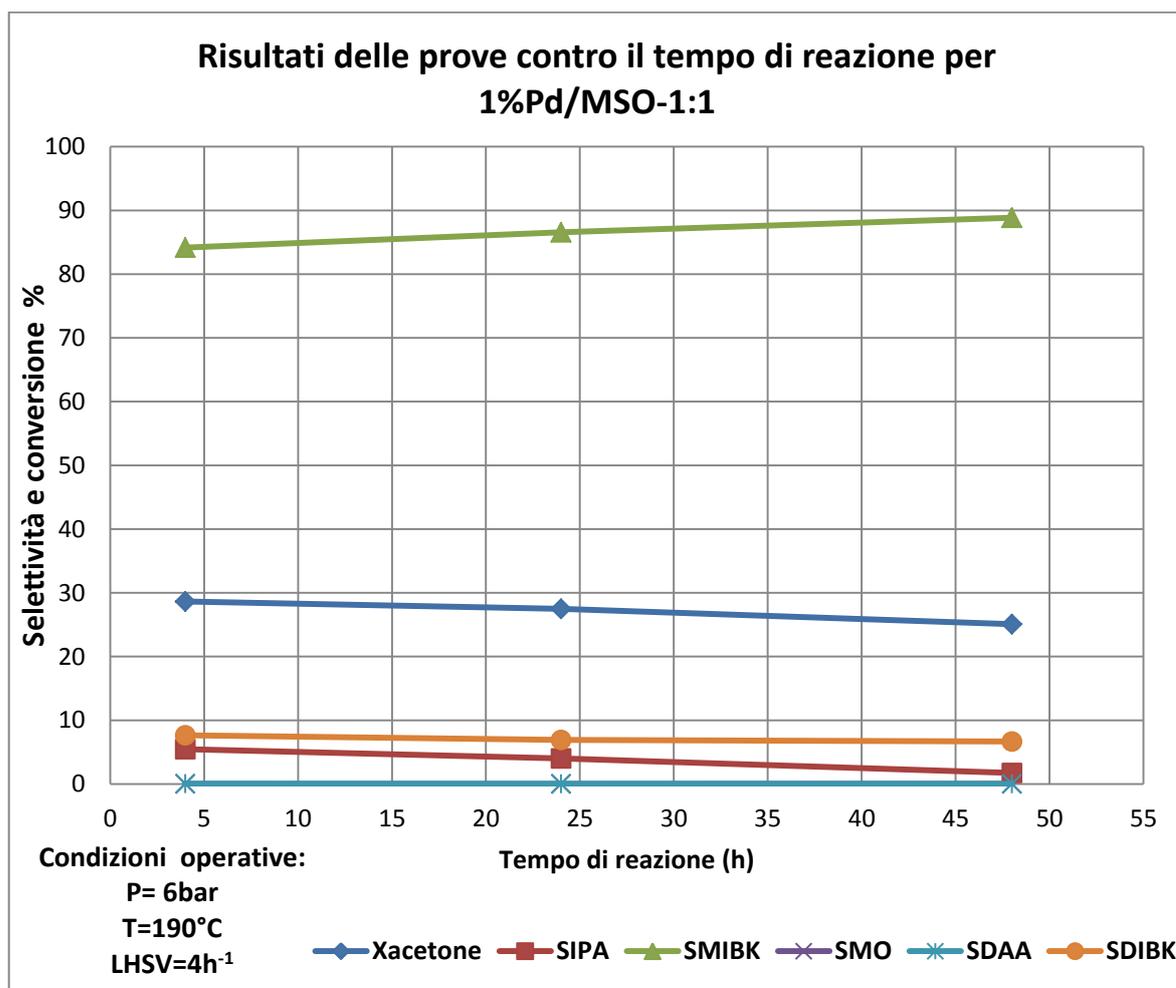


Fig.67. Grafico di confronto dei risultati di reazione del catalizzatore 1%Pd/MSO-1:1 con il tempo di reazione.

I risultati mostrano come la rigenerazione proposta non sia stata efficace, dato che la conversione dell'acetone è inferiore ai valori ottenuti durante la prova precedente e continua a calare. La S_{MIBK} invece cresce con risultati migliori rispetto alla prova precedente. La spiegazione per MIBK può essere trovata incrociando questi dati con quelli della S_{DIBK} , essa infatti è minore rispetto alla prova precedente, probabilmente perché il catalizzatore ha perso dell'attività di condensazione (che si riflette anche nella

bassa X_{acetone}), questo calo di attività fa sì che del MIBK una porzione inferiore a prima subisca la condensazione con acetone per dare DIBK, ottenendo così come risultato una maggior selettività in MIBK, che corrisponde appunto con la perdita di S_{DIBK} ma a valori di conversione inferiori.

5. Conclusioni

Considerando i catalizzatori studiati, si può dire che i materiali a base di allumina, impregnate con precursori di MgO, non hanno evidenziato prestazioni interessanti per il meccanismo di sintesi del MIBK dall'acetone. Considerando infatti il catalizzatore di riferimento si è osservato un andamento delle prestazioni molto inferiore. Le cause di queste basse prestazioni possono essere dovute a un'errata formulazione di questi catalizzatori. Quindi uno studio più approfondito, con un catalizzatore a base di ossidi di Al e Mg sintetizzato con metodi diversi è fondamentale per aver una visione più completa sul comportamento di questi ossidi.

Tra i catalizzatori composti da ossidi misti di Mg e Si, in determinati rapporti tra i due elementi il materiale 1%Pd/MSO 1:1 si mostra un'alternativa di un certo interesse se confrontato con la resina 1%Pd/Amberlyst[®]CH28 presa a riferimento. C'è infatti da considerare che questi risultati sono stati ottenuti ad una pressione decisamente inferiore rispetto a quella alla quale opera la resina. Appunto con 1%Pd/MSO 1:1 lavorando nelle stesse condizioni di reazione della resina Amberlyst[®]CH28 i risultati ottenuti sono nettamente inferiori, mentre in fase gas e a temperature di reazione superiori il catalizzatore sintetizzato si mostra come alternativa possibile, anche se ancora presenta selettività e stabilità inferiori oltre a problematiche di rigenerazione da studiare più dettagliatamente in futuro (es. ossidazione Tar /riduzione Pd). Lo sviluppo di nuovi catalizzatori a base di ossidi di Si e Mg e/o altri metalli rappresenta un proseguimento interessante nella ricerca di un'alternativa valida al catalizzatore di riferimento.

Sulla base di questo screening iniziale, è quindi ragionevolmente ipotizzabile che una più precisa formulazione e preparazione del catalizzatore possa portare a prestazioni superiori.

Ringraziamenti

Ringrazio il Prof. Fabrizio Cavani del Dipartimento di Chimica Industriale per avermi dato la possibilità di svolgere questo tirocinio di tesi.

Ringrazio tutte le persone che mi hanno aiutato durante lo svolgimento del tirocinio, per la loro disponibilità, cortesia e pazienza,

Dott. R. Buzzoni, Dott. L. Trentini, Dott.ssa Juliana Velasquez Ochoa, Ing. D. Gazzi, Dott. L. Nannetti e il tecnico D. Brasola.

Ringrazio tutti i ricercatori del gruppo di Sviluppo Processi.

Ringrazio Davide, Donato, Antonio, Ilaria, Aida.

Ringrazio tutti i miei amici, “La vita è nulla senza l’amicizia”, Cicerone.

Ringrazio la mia famiglia e Giulia per il sostegno che non mi è mai mancato in questi anni.