

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

Studio della trasformazione di 1,2-propandiolo ad
acido metacrilico mediante processo multi-stadio

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Lorenzo Matteini

RELATORE

Chiar.mo Prof. Fabrizio Cavani

CORRELATORE

Dott.ssa Claudia Bandinelli

Sessione III

Anno Accademico 2015-2016

Abstract

In questo elaborato di tesi è stata studiata la reazione di trasformazione diretta di 1,2-propandiolo ad acido propionico in fase gas, la quale necessita di una catalisi combinata acido-redox. Per questo motivo sono stati testati catalizzatori bifunzionali: eteropoliacidi, ossidi misti W-V-O con struttura HTB e alluminofosfati drogati con V e Co. Tuttavia, la buona riuscita del processo sembra essere impedita da reazioni di scissione ossidativa, che potrebbero avvenire sul reagente 1,2-propandiolo, sul prodotto intermedio, la propionaldeide, e probabilmente anche sul prodotto di ossidazione selettiva, l'acido propionico. Per comprendere le relazioni cinetiche esistenti tra prodotti di reazione e reagente sono state svolte delle prove in funzione del tempo di contatto. Inoltre è stata studiata separatamente la reazione di ossidazione dell'intermedio del processo: la propionaldeide.

In seguito è stato iniziato lo studio che riguarda la reazione di condensazione aldolica tra l'acido propionico e la formaldeide generata in situ a partire da metanolo, al fine di ottenere acido metacrilico. La reazione è stata testata utilizzando un catalizzatore a base di AlPO, studiando il comportamento catalitico in funzione del rapporto di alimentazione dei reagenti, della temperatura e del tempo di contatto.

In this thesis work, the direct conversion of 1,2-propanediol to propionic acid in gas phase has been studied. This process requires a combined acid-redox catalysis. For this reason, bifunctional catalysts have been tested: heteropolyacids, mixed oxides W-V-O with HTB structure and aluminophosphates doped with V and Co. However, the success of the process seems to be obstructed by oxidative cleavage reactions, that could take place on the reagent 1,2-propanediol, the intermediate product, propionaldehyde, and probably also on the selective oxidation product, propionic acid. To understand the kinetic relations between reaction products and the reagent, some experiments were carried out as a function of contact time. Separately, it has also been studied the oxidation reaction of the intermediate propionaldehyde.

Finally, the aldol condensation reaction between propionic acid and formaldehyde generated in situ from methanol was studied, with the aim to obtain methacrylic acid. The reaction was tested using an AlPO-based catalyst, studying the catalytic behaviour as a function of reagents feed rate, temperature and contact time.

Indice

1. SCOPO DELLA TESI	1
2. INTRODUZIONE.....	3
2.1 Le biomasse e il biodiesel	3
2.2 Il glicerolo e i suoi derivati	5
2.3 1,2-Propandiolo	6
2.4 Propionaldeide.....	8
2.5 Acido propionico.....	9
2.6 Acido metacrilico	10
3. STATO DELL'ARTE.....	16
3.1 Sintesi di Propionaldeide da 1,2-Propandiolo	16
3.2 Sintesi di Acido Propionico da Propionaldeide.....	21
3.3 Reazione di condensazione aldolica in fase gas con formaldeide.....	23
3.3.1 Catalizzatori utilizzati	25
3.3.2 Fonti di formaldeide	26
3.3.3 Influenza dell'acqua sull'attività catalitica	27
3.3.4 Condensazione aldolica tra acido propionico e formaldeide	28
3.3.5 Condensazione aldolica tra metilpropionato e formaldeide	32
3.3.6 Condensazione aldolica con metilpropionato e metanolo.....	34
4. PARTE SPERIMENTALE	36
4.1 Catalizzatori	36
4.2 Sintesi e caratterizzazione dei catalizzatori.....	42
4.3 Prove di reattività	45
4.4 Elaborazione dati.....	48
5. RISULTATI E DISCUSSIONI.....	51
5.1 Caratterizzazione dei catalizzatori	51
5.2 Reazione one-pot da 1,2-Propandiolo ad Acido Propionico	52

5.2.1 Eteropoliacidi (POM)	56
5.2.2 Bronzi di tungsteno a struttura esagonale (HTB)	63
5.2.3 Fosfato di Alluminio (AlPO)	68
5.2.4 Ossido di Vanadio supportato su silice (VO _x /SiO ₂)	71
5.2.5 Fosfato di Alluminio drogato con Vanadio e Cobalto (VCoAlPO)	74
5.2.6 Studi in funzione del tempo di contatto	76
5.2.7 Prove di ossidazione della propionaldeide e acroleina	81
5.2.8 Considerazioni conclusive sulla reazione one-pot da 1,2-PDO ad acido propionico	85
5.3 Reazione di condensazione tra acido propionico e metanolo	86
5.3.1 Studio dell'influenza della composizione dell'alimentazione	87
5.3.2 Studio dell'influenza della temperatura	89
5.3.3 Studio dell'influenza del tempo di contatto	91
6. CONCLUSIONI	93
7. BIBLIOGRAFIA	95

1. SCOPO DELLA TESI

Il presente lavoro di tesi, svolto presso il laboratorio di Sviluppo Processi Catalitici del Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari” dell’Università di Bologna, si inserisce nell’ambito della valorizzazione del glicerolo coprodotto durante il processo di produzione del biodiesel. Il lavoro condotto ha riguardato lo studio della trasformazione one-pot in fase gas di 1,2-propandiolo ad acido propionico e la reazione di condensazione tra quest’ultimo e formaldeide (generata in-situ per deidrogenazione del metanolo) per dare acido metacrilico; queste reazioni fanno parte di un nuovo percorso di sintesi finalizzato alla produzione di acido metacrilico a partire da materie prime rinnovabili, come illustrato in Fig. 1.1.

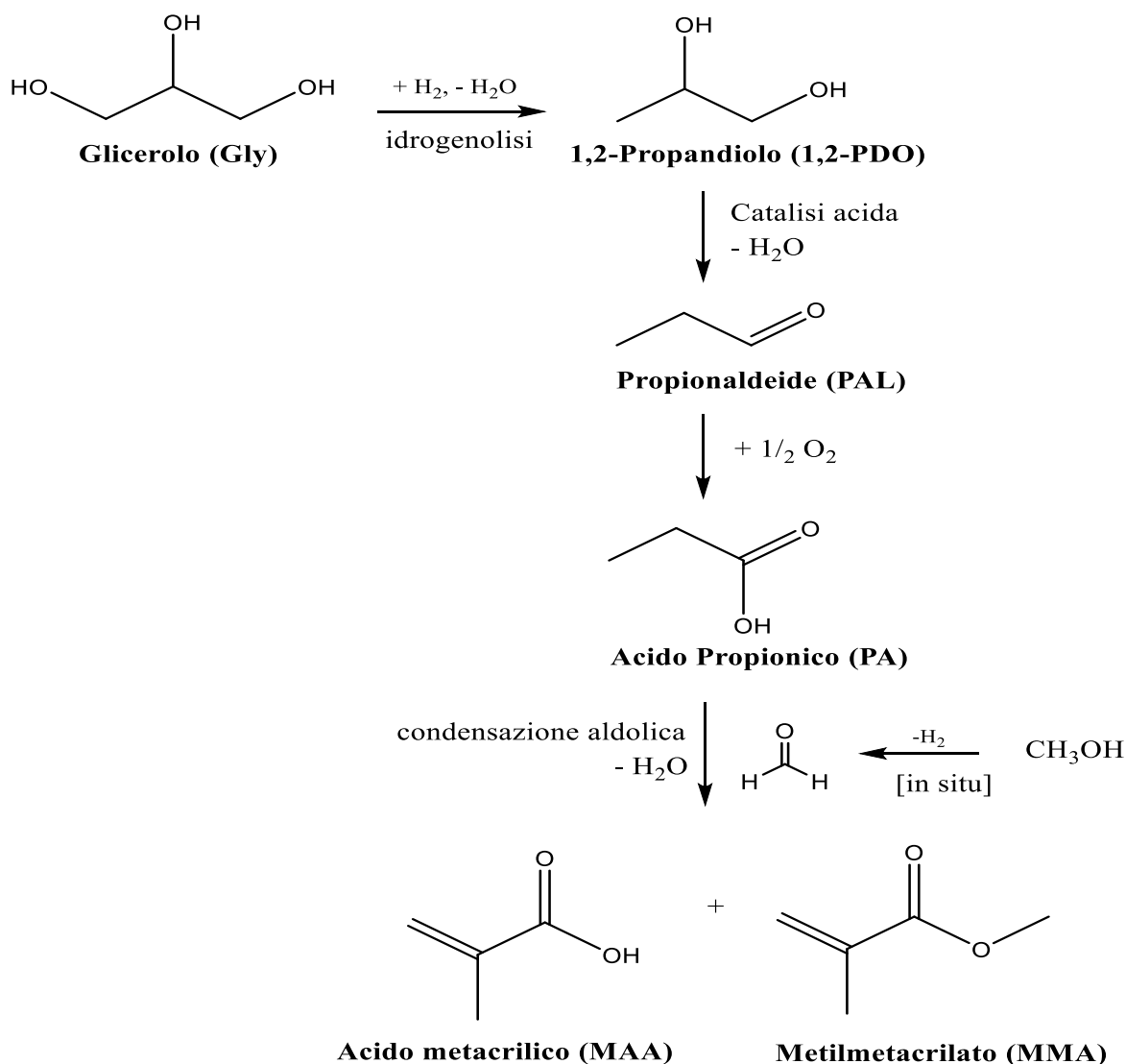


Fig. 1.1 Nuova via di sintesi proposta per ottenere Acido metacrilico partendo da Glicerolo.

Il biodiesel è tra i biocarburanti che hanno raggiunto un notevole sviluppo in termini di produzione industriale, e con l'aumentare della produzione, è sorta la necessità di trovare nuove soluzioni per valorizzare il glicerolo coprodotto, trasformandolo ad esempio in chemicals.

Un processo recente, già utilizzato a livello industriale, è l'idrogenolisi di glicerolo per ottenere 1,2-propandiolo (1,2-PDO). Quest'ultimo, attraverso una reazione di disidratazione in catalisi acida, può essere convertito in propionaldeide, la quale, se ossidata in maniera selettiva, può dare origine all'acido propionico. L'idea è quella di eseguire entrambe le reazioni in un unico stadio catalitico, utilizzando un catalizzatore bifunzionale con proprietà acide e redox. Infine, l'acido propionico viene fatto reagire, tramite una reazione di condensazione aldolica, con formaldeide generata in-situ da metanolo, per ottenere acido metacrilico. La presenza di metanolo nell'ambiente di reazione può portare anche alla formazione del metilmetacrilato, il prodotto di esterificazione dell'acido metacrilico (*Fig. 1.1*).

In questo elaborato verranno illustrati i risultati ottenuti per la catalisi della reazione di trasformazione one-pot in fase gas di 1,2-PDO in acido propionico, con catalizzatori bifunzionali acido-redox come: Eteropoliacidi, Bronzi di tungsteno contenenti vanadio, VOx supportato su silice, alluminofosfati drogati con vanadio e cobalto. Sono state eseguite delle prove di reattività in funzione della temperatura e in funzione del tempo di contatto; queste ultime nel tentativo di comprendere le relazioni cinetiche esistenti tra i prodotti e il reagente di reazione. Inoltre è stato studiato lo stadio di ossidazione della reazione one-pot alimentando direttamente l'intermedio del processo: la propionaldeide. Tali risultati sono stati messi in relazione con quelli precedentemente ottenuti su differenti catalizzatori provati per questo tipo di reazione all'interno del laboratorio.

Infine, è stato iniziato lo studio relativo alla reazione di condensazione aldolica, utilizzando un catalizzatore a base AlPO, e studiando il comportamento catalitico in funzione del rapporto di alimentazione dei reagenti, della temperatura e del tempo di contatto.

2. INTRODUZIONE

2.1 Le biomasse e il biodiesel

La prospettiva di rapido esaurimento delle riserve di fonti fossili, dovuta al loro intenso sfruttamento, la crisi climatica derivante dalle emissioni di gas serra in atmosfera e altri fattori socio-economici, come l'incremento demografico mondiale, stanno incentivando in misura sempre maggiore lo sviluppo di nuove tecnologie per la conversione di biomasse in biocarburanti e in nuove "molecole piattaforma" per l'industria chimica. L'obiettivo è quello di utilizzare una fonte di materia prima rinnovabile per produrre composti chimici e carburanti, in alternativa alle fonti non rinnovabili di origine fossile, quali petrolio e gas naturale.

Le biomasse e i carburanti da queste derivate, nel momento della combustione rilasciano in atmosfera la stessa quantità di anidride carbonica (CO₂) assorbita durante il processo di crescita. Da questo punto di vista quindi le biomasse possono essere considerate ad impatto zero per quanto riguarda la produzione netta di CO₂. Tuttavia, è necessario sempre verificare l'impatto di un determinato prodotto durante l'intero ciclo di vita, tramite un approccio chiamato Life Cycle Assessment (LCA), utile per comprendere le reali emissioni e consumi di materie prime avvenute durante tutte le fasi di vita del prodotto: produzione, trasporto, utilizzo, fine vita. Perciò, in entrambi i casi, sia per i biocombustibili sia per i prodotti chimici derivanti da fonte rinnovabile, una valutazione di questo tipo sarebbe indispensabile, in modo tale da capire se il nuovo processo da fonte rinnovabile è veramente meno impattante dal punto di vista ambientale rispetto a quello derivante da fonte fossile.

Con il termine biomasse si intendono quelle materie prime di origine organica che possono essere rigenerate in tempi più o meno brevi, come foreste, raccolti e alghe, ma anche scarti di lavorazione e frazione organica dei rifiuti solidi urbani.

Queste possono essere convertite in combustibili, quali biogas, bioetanolo e biodiesel, energia e prodotti chimici mediante processi fermentativi, chimici o termochimici. In particolare il biodiesel può sostituire al 100% il diesel tradizione e rispetto al quale possiede migliori proprietà, quali, per esempio, l'elevata biodegradabilità, l'alto punto di infiammabilità, l'alto numero di cetano, l'assenza di sistemi solforati e aromatici. Il biodiesel può essere prodotto da oli vegetali sia edibili che non edibili. Gli oli edibili (colza, soia, arachide, girasole, palma, cocco) sono noti come biomasse di prima generazione, competono con il mercato dei prodotti alimentari e causano gravi problemi ambientali,

come la deforestazione e l'utilizzo di gran parte dei terreni coltivabili disponibili. Gli oli vegetali non edibili (jatropha, karanja, alga, alofita), così come l'olio usato o riciclato ed i grassi animali (sego, grasso di pollo, sottoprodotti dall'olio di pesce), sono noti come biomasse di seconda generazione, che evitano la competizione con i prodotti alimentari, riducono la velocità di deforestazione e possono essere ottenuti in terreni incolti non adatti per colture alimentari.

La sintesi del biodiesel consiste in una reazione in fase liquida, base- o acido-catalizzata, che implica la transesterificazione di trigliceridi con un alcool semplice (quasi sempre metanolo), che porta alla formazione di esteri metilici degli acidi grassi (costituente chimico del biodiesel) e glicerolo (Fig. 2.1). La transesterificazione in catalisi basica è più veloce rispetto a quella in catalisi acida, ed è anche quella più utilizzata industrialmente¹. I trigliceridi si possono ricavare da oli vegetali, grassi animali o alghe marine, in base alla disponibilità della materia prima, alla zona di produzione ed alla possibilità di utilizzo di incentivi statali. Il processo di transesterificazione dei trigliceridi genera glicerolo come sottoprodotto del processo.

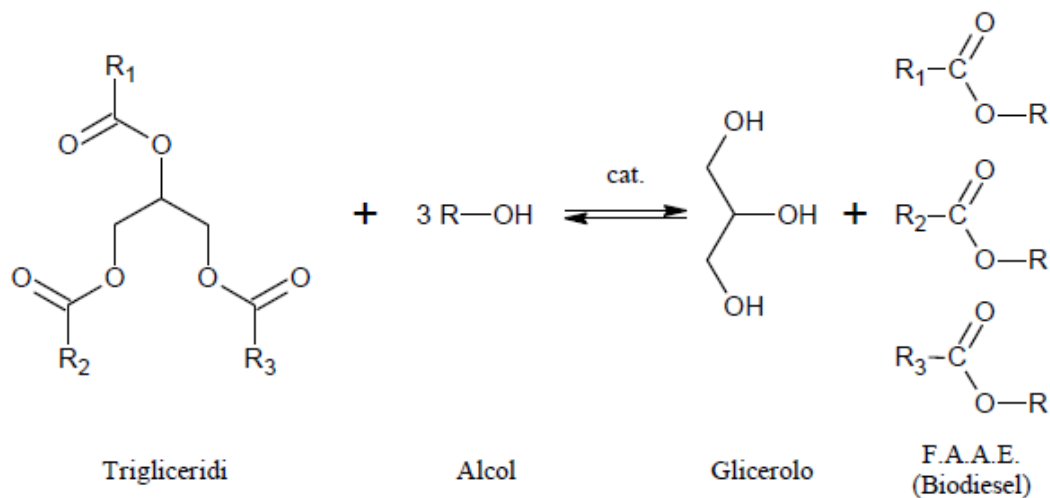


Fig. 2.1 Reazione di transesterificazione per l'ottenimento di biodiesel.

La produzione di biodiesel è in costante incremento: all'interno della sola unione europea, nell'anno 2014 ne sono state prodotte 23 milioni di tonnellate².

Tuttavia, nonostante il processo di produzione del biodiesel abbia avuto numerosi miglioramenti, l'inconveniente principale resta il suo costo notevolmente più elevato rispetto al prezzo più conveniente del diesel derivante da fonti fossili³. Per questo motivo, la valorizzazione del coprodotto glicerolo potrebbe influire positivamente sul costo finale del biodiesel, oltre che migliorare dal punto di vista ambientale l'intero processo.

2.2 Il glicerolo e i suoi derivati

Il glicerolo è il triolo più semplice, a temperatura ambiente si presenta come liquido viscoso e igroscopico, se puro è incolore e inodore, con densità di $1,26 \text{ g/cm}^3$ in condizioni standard. La presenza di tre gruppi ossidrilici conferisce al glicerolo completa miscibilità in acqua in qualunque proporzione ed un alto punto di ebollizione, intorno ai $290 \text{ }^\circ\text{C}$ a pressione atmosferica. La sua temperatura di fusione è di 18°C a pressione atmosferica, tuttavia, a basse temperature, tende a sottoraffreddarsi invece che cristallizzare: grazie a questa sua proprietà viene anche usato come composto antigelo nei sistemi refrigeranti⁴.

Come accennato precedentemente, il glicerolo è il maggiore coprodotto del processo di produzione del biodiesel, con una resa pari al 10 % in massa rispetto al biodiesel.⁵

Il glicerolo così ottenuto possiede una purezza compresa tra il 40 e 88 % poiché nella miscela sono ancora presenti acqua, sali, alcol non reagito, catalizzatore, acidi grassi, e deve essere purificato per poter essere impiegato nelle sue diverse applicazioni industriali, le principali delle quali appartengono ai settori farmaceutico e della cura della persona⁵.

L'incremento nella produzione di biodiesel ha portato sul mercato una grande disponibilità di glicerolo, che non riesce ad essere assorbita, dato che la domanda del glicerolo per i suoi classici utilizzi è praticamente costante⁶. Attualmente il prezzo del glicerolo è quindi molto variabile e collegato alla produzione di biodiesel. Per far fronte alla grande quantità di glicerolo coprodotta insieme al biodiesel, sono stati ideati diversi processi per utilizzare il glicerolo come molecola piattaforma per l'industria chimica. Dal punto di vista chimico, infatti, la presenza di tre gruppi ossidrilici fa sì che il glicerolo possa essere convertito in un numero elevato di composti, mediante diversi tipi di reazioni chimiche e biochimiche: ossidazioni, eterificazioni, idrogenolisi, reforming, disidratazione, fermentazione⁷. Tra tutti i processi studiati, il più importante e già applicato su scala industriale è l'alogenazione con acido cloridrico a epicloridrina, un importante intermedio per le resine epossidiche: questo processo è stato commercializzato su scala industriale da Solvay (processo Epicerol)⁸ e da Dow Chemical (processo GTE)⁹.

Un'altra soluzione ipotizzata per l'utilizzo di glicerolo è la fermentazione anaerobica, per convertire gli abbondanti flussi di glicerolo a basso valore in flussi di prodotti ad alto valore, ad esempio etanolo (biocombustibile) e 1,3-PDO (chemicals)¹⁰. Un altro processo commercializzato su larga scala è il reforming del glicerolo a syngas, che può essere utilizzato per la sintesi di metanolo (BioMCN)¹¹. Un'altra tecnologia che utilizza glicerolo derivante dalla produzione del biodiesel è l'idrogenolisi a 1,2-propandiolo, largamente

utilizzato come monomero per resine poliestere; BASF e Oleon hanno inaugurato in Belgio il primo impianto per la produzione di 1,2-propandiolo da bio-glicerina, con una produzione annuale di 20.000 Tonnellate^{12,13}.

2.3 1,2-Propandiolo

L'1,2-propandiolo (1,2-PDO), o glicole propilenico, è un diolo non tossico, biodegradabile, facilmente metabolizzato dal corpo umano e con una bassa capacità irritante anche ad alte concentrazioni. A temperatura ambiente si presenta come un liquido viscoso, trasparente, incolore, quasi inodore, altamente igroscopico, con una bassa tensione di vapore (0,017 kPa).

L'1,2-PDO trova utilizzo principalmente come additivo alimentare, produzione di resine poliestere, solvente o additivo in ambito cosmetico e farmaceutico, detergenti liquidi e liquidi antigelo in sostituzione del glicole etilenico¹³.

Le proprietà chimiche dell'1,2-PDO sono determinate principalmente dai suoi gruppi ossidrilici e la maggior parte delle sue reazioni sono quelle tipiche degli alcoli. L'1,2-PDO subisce la reazione di condensazione con acidi carbossilici o alogenuri acidi a dare esteri e la reazione di policondensazione con diacidi a dare poliesteri; reagisce con isocianati a dare carbammati; reagisce con ossido di propilene per formare glicole dipropilenico, glicole tripropilenico e polioli polieteri. Inoltre subisce anche diverse interessanti reazioni di ciclizzazione, come la reazione con aldeidi e chetoni per formare acetali e chetali ciclici, rispettivamente, e la disidratazione a dare eteri ciclici¹⁴.

Attualmente l'1,2-PDO è prodotto principalmente tramite una reazione di idratazione che coinvolge l'ossido di propilene, il quale deriva da fonte fossile. La reazione (Fig.2.2) avviene miscelando l'ossido di propilene con acqua nel rapporto molare di 1:15 alla temperatura di 125°C e sotto una pressione di circa 20 bar. In queste condizioni si ottiene una miscela di 1,2-propandiolo, glicole dipropilenico e glicole tripropilenico con un rapporto di 100:10:1¹⁴.

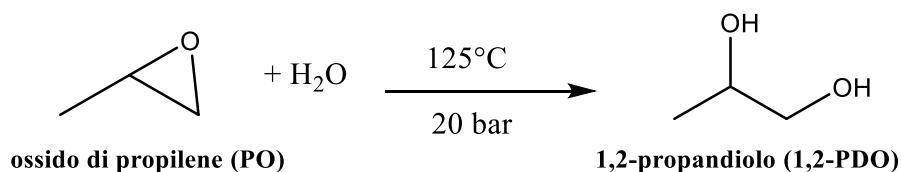


Fig. 2.2 reazione di idratazione per la produzione di 1,2-Propandiolo.

L'ossido di propilene viene industrialmente prodotto a partire dal propilene, attraverso differenti processi chimici (*Fig. 2.3*).

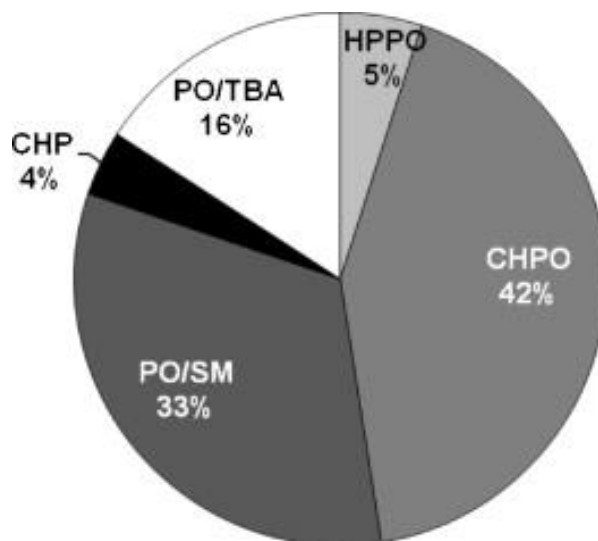


Fig. 2.3 Principali tecnologie per ottenere ossido di propilene (PO) da fonti fossili in termini di volumi di produzione industriale. CHPO: processo Cloridrina (Dow); PO/SM: processo ossido di propilene/stirene monomero (LyondellBasel e Shell Company); PO/TBA: processo ossido di propilene/alcol t-butilico (LyondellBasel e Huntsman Corporation); CHP: processo idroperossido di cumene (Sumitomo Chemical Company); HPPO: epossidazione con idrogeno perossido (Dow-BASF)

In particolare, quello più utilizzato è il cosiddetto processo Cloridrina (CHPO). Tuttavia questo processo presenta alcuni svantaggi: richiede l'utilizzo di cloro, un reagente tossico e corrosivo, e di idrossido di calcio (o idrossido di sodio) e produce notevoli quantità di acque di scarico (salamoia) contenenti NaCl¹⁵. Quindi si presentano attraenti le vie di sintesi basate su fonti rinnovabili e con un minor impatto ambientale. Un'interessante alternativa è la possibilità di produrre 1,2-PDO a partire da glicerolo tramite una reazione di idrogenolisi selettiva.

Il meccanismo dell'idrogenolisi è complesso e varia in funzione del tipo di catalizzatore impiegato nella reazione, come mostrato in *Fig. 2.4*.

In condizioni acide il processo prevede la disidratazione del glicerolo nell'acetolo intermedio, seguita dall'idrogenazione dell'acetolo a 1,2-PDO. In queste condizioni può avvenire anche la formazione di 1,3-PDO, derivante dalla disidratazione del glicerolo a 3-idrossipropionaldeide e successiva idrogenazione. La preferenza nella formazione di acetolo piuttosto che 3-idrossipropionaldeide è probabilmente dovuta alla maggiore stabilità termodinamica dell'acetolo.

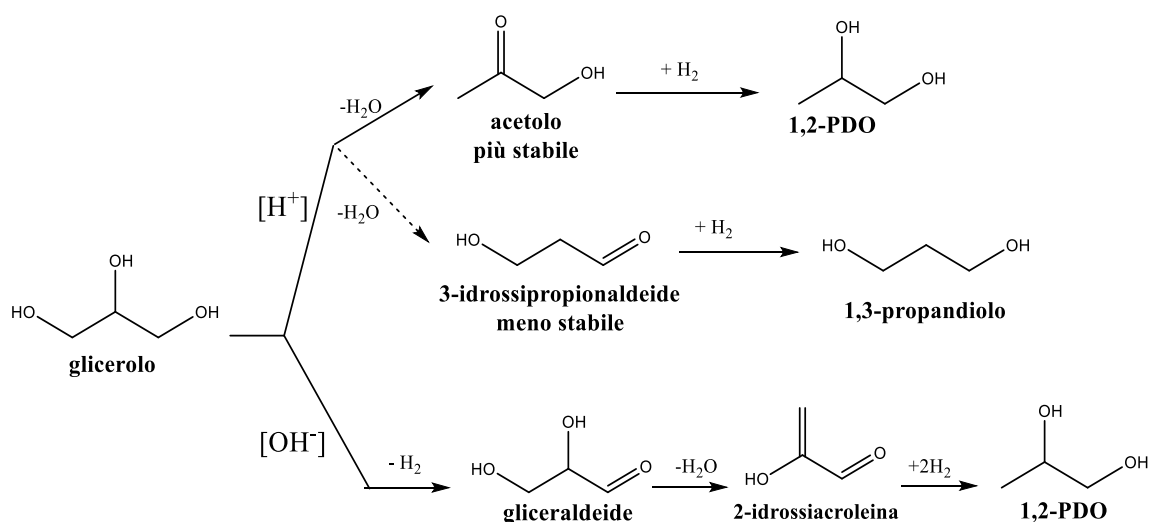


Fig. 2.4 Possibili percorsi di reazione per la produzione di 1,2-Propandiolo.

In catalisi basica si osserva invece la deidrogenazione del glicerolo a gliceraldeide, seguita dalla disidratazione della gliceraldeide a 2-idrossiacroleina e dall'idrogenazione della 2-idrossiacroleina a 1,2-PDO.

Il processo di idrogenolisi selettiva è stato studiato negli intervalli di temperatura e pressione di 120-260°C e 5-200 bar usando diversi tipi di catalizzatori: metalli nobili supportati, in grado di attivare l'idrogeno molecolare (Rh, Ru, Pt e Pd su C, SiO₂ e Al₂O₃), metalli nobili su supporti neutri combinati con un acido (Ru/C + Amberlyst, Nb₂O₅ o H₃PW₁₂O₄₀/ZrO₂) o una base (o (Ru/TiO₂ + LiOH, Ru/C o Pt/C + NaOH o CaO) utilizzati come co-catalizzatori, migliorano la selettività verso un solo prodotto, metalli nobili supportati su solidi acidi (Ru/Cs_{2,5}H_{0,5}[PW₁₂O₄₀], Pt/SiO₂-Al₂O₃) o su solidi basici (Pt/MgO o Pt/idrotalcite), complessi acidi omogenei di metalli nobili (Rh(CO)₂(acac) + H₂WO₄), metalli nobili supportati modificati con ossidi metallici (Rh-ReOx/SiO₂ e Ir-ReOx/SiO₂), metalli della prima serie di transizione supportati o bulk (CuO·Cr₂O₃, Cu-ZnO, Cu/SiO₂ o Cu/Al₂O₃, Cu-ZnO/Al₂O₃, Ni-Ce/carbone attivo, Ni-Pt/SiO₂, Co)^{13,16,17}.

2.4 Propionaldeide

La propionaldeide si presenta, a temperatura ambiente, come un liquido incolore, con un odore forte e soffocante, infiammabile e con una bassa temperatura di ebollizione. Trova larga applicazione nella produzione della gomma, plastica, vernici e pesticidi¹⁸.

Possiede un'elevata reattività dovuta alla polarità del gruppo carbonilico e all'acidità degli atomi di idrogeno in posizione alfa rispetto al carbonile; in particolare, può facilmente dare reazioni di riduzione, ossidazione e condensazione.

Attualmente viene prodotta per idroformilazione di etilene in fase liquida utilizzando un catalizzatore omogeneo a base di rodio con un eccesso di trifenilfosfina. La reazione viene condotta nell'intervallo di temperatura 90-130°C e a pressione totale inferiore a 2,8 MPa, in presenza di monossido di carbonio ($P_{CO} < 0,38$ MPa) e idrogeno ($P_{H_2} < 1,38$ MPa)¹⁹, come riportato in *Fig. 2.5*.

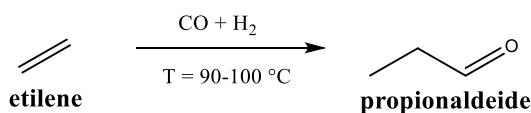


Fig. 2.5 Reazione di idroformilazione di etilene per ottenere propionaldeide.

Per questo processo la selettività nel prodotto desiderato è maggiore del 90% in quanto l'etilene porta alla formazione di un solo isomero. Il maggiore sottoprodotto della reazione è la 2-metil-2-pentenale, il prodotto di autocondensazione aldolica della propionaldeide. La formazione di sottoprodotti può essere inibita escludendo dall'ambiente di reazione l'ossigeno, acidi organici e contaminanti metallici come il ferro, il quale agisce come un acido Lewis e catalizza la condensazione verso prodotti ad alto peso molecolare¹⁹.

Altri metodi di produzione della propionaldeide utilizzati in maniera minore sono: idroformilazione dell'etilene con catalizzatori di cobalto ad alta pressione, isomerizzazione di ossido di propilene, idrogenazione dell'acroleina e come co-prodotto nel processo di produzione dell'acetone¹⁸.

2.5 Acido propionico

L'acido propionico è un liquido trasparente e incolore, con un odore leggermente pungente. La sua reattività differisce dagli omologhi acidi carbossilici a catena più corta a causa dell'effetto induttivo del gruppo metilico, tuttavia è ancora abbastanza reattivo e subisce tutte le reazioni tipiche degli acidi carbossilici: può formare sali, ammidi, alogenuri acidi, anidridi ed esteri.

Industrialmente, l'acido propionico è utilizzato nella produzione di esteri di cellulosa ed erbicidi. Viene anche utilizzato, in modo più limitato, in prodotti farmaceutici e profumi. L'acido propionico sta inoltre guadagnando crescente importanza per la conservazione di foraggio, cereali e mangimi, perché molti dei microrganismi che causano la putrefazione non possono sopravvivere in sua presenza.

L'acido propionico è principalmente prodotto mediante tre processi industriali:

1. La carbonilazione dell'etilene (BASF) con CO e H₂O in presenza di Ni(CO)₄, nota come processo Reppe, secondo la reazione mostrata in Fig. 2.6.

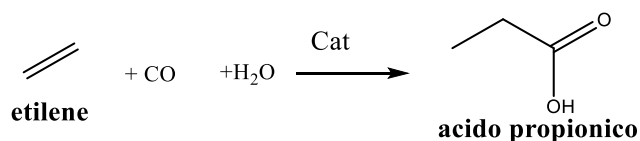


Fig. 2.6 Reazione di carbonilazione dell'etilene per la produzione di acido propionico.

La reazione avviene ad elevate pressioni (100-300 bar) e temperature (250-320°C) ed è caratterizzata da bassi costi delle materie prime, alte conversioni e rese e un workup semplice.

2. L'ossidazione della propionaldeide in fase liquida (Union Carbide ed Eastman Kodak) con O₂ o aria in condizioni molto blande, secondo l'equazione mostrata in Fig. 2.7.

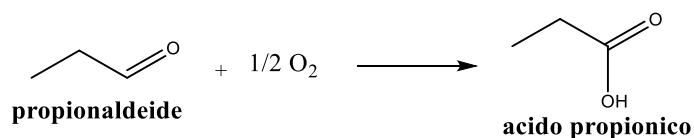


Fig. 2.7 Reazione di ossidazione della propionaldeide per la produzione di acido propionico.

La reazione viene condotta in presenza di catalizzatori redox alla temperatura di 40-50°C e fornisce un'elevata selettività.

3. L'ossidazione diretta di idrocarburi saturi (BP Chemicals, Hoechst-Celanese e Daicel), soprattutto nafta, con aria a 40-45 bar. Nel processo, principalmente usato per la produzione di acido acetico, si formano anche acido formico e una miscela isomerica di acidi butirrici come coprodotti. Il processo presenta bassi costi delle materie prime, ma richiede work-up della miscela dei prodotti piuttosto complesso. Ciò che rende economicamente fattibile questo processo è il valore sul mercato dei differenti prodotti²⁰.

2.6 Acido metacrilico

L'acido metacrilico (MAA) a temperatura ambiente si presenta come un liquido moderatamente volatile (tensione di vapore a 20°C pari a 0,09 kPa), incolore e con un odore molto acre. È miscibile in molti solventi organici e completamente solubile in acqua, è corrosivo e polimerizza facilmente se esposto a luce, calore e ossigeno. Mostra la reattività tipica di entrambe le funzionalità vinilica e carbossilica (reazioni di Michael,

reazioni di Diels-Alder, esterificazioni e polimerizzazioni). L'effetto elettron-attrattore del gruppo carbossilico polarizza il doppio legame e incrementa la sua reattività, che resta però minore rispetto a quella dell'acido acrilico a causa dell'effetto elettron-donatore e dell'ingombro sterico del gruppo metile.

L'applicazione più importante dell'acido metacrilico è come intermedio chiave nella sintesi di esteri metacrilati, il principale dei quali è il metilmetacrilato (**MMA**) ottenuto mediante esterificazione con metanolo. L'acido metacrilico e i suoi esteri sono usati come monomeri per la sintesi di diversi polimeri, il più rilevante dei quali è polimetilmetacrilato (**PMMA**), una materia plastica trasparente e resistente utilizzata in sostituzione del vetro in molte applicazioni.

Il polimetilmetacrilato possiede una particolarità, inusuale tra i polimeri, che consiste nella possibilità di ottenere con alte rese il monomero di partenza (metilmetacrilato) in seguito ad una pirolisi del polimero.

Gli attuali processi di produzione dell'acido metacrilico si possono distinguere in base all'idrocarburo utilizzato come materia prima. In particolare, le principali vie di sintesi industrialmente adottate sono le seguenti²¹:

- MAA via Acetone Cianoidrina (ACH)

L'acetone e l'acido cianidrico (HCN) reagiscono in presenza di un catalizzatore basico per ottenere acetone cianoidrina, la quale viene fatta reagire con acido solforico (H_2SO_4) per formare metacrilammide acido solfato (*Fig. 2.8*). Un secondo stadio della reazione prevede un'idrolisi con un eccesso d'acqua della metacrilammide, a dare acido metacrilico e bisolfato di ammonio (NH_4HSO_4), oppure si può utilizzare una miscela acquosa di metanolo per combinare l'idrolisi all'esterificazione, in modo da ottenere una miscela di acido metacrilico (MAA) e metilmetacrilato (MMA).

Il processo impiega un eccesso di acido solforico concentrato (1,4-1,8 mol per mole di acetone cianoidrina) poiché agisce sia come reagente sia come solvente per la reazione, e viene condotto alla temperatura di 80-110°C, fornendo una resa complessiva in acido metacrilico vicina al 90%. Nel processo viene impiegato HCN, un reagente altamente tossico, e H_2SO_4 concentrato, che sono difficili da gestire. Inoltre viene prodotta una grande quantità di bisolfato d'ammonio (NH_4HSO_4) come sottoprodotto, che viene processato come fertilizzante o decomposto termicamente per recuperare H_2SO_4 . Nonostante ciò, è il processo più comunemente commercializzato per la sintesi dell'acido metacrilico ed è stato l'unico processo industrialmente presente fino al 1982.

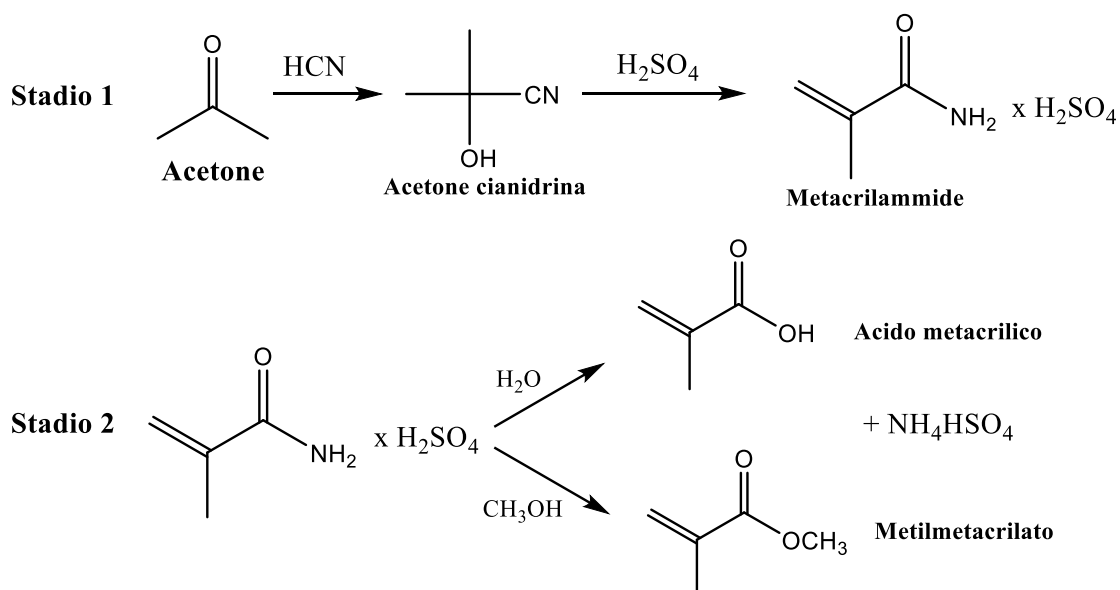
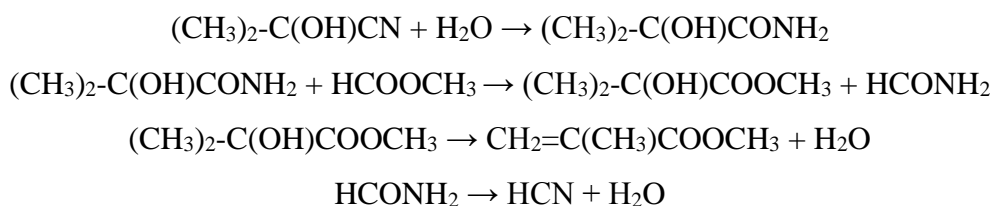


Fig. 2.8 Produzione di acido metacrilico e metilmetacrilato attraverso il processo acetone cianoidrina.

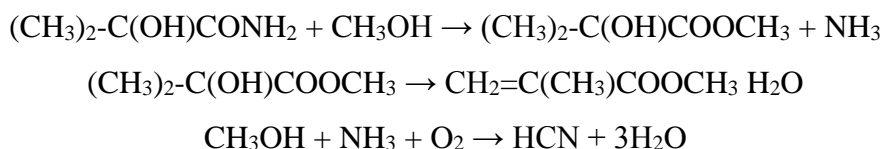
La gran parte dei processi che utilizzano questo tipo di sintesi portano direttamente alla formazione del metilmetacrilato, che, come visto precedentemente, è il più importante dei prodotti derivati dall'acido metacrilico.

Nel corso degli anni sono state proposte numerose nuove vie di sintesi per modificare il processo ACH ed eliminare i problemi dovuti all'approvvigionamento di HCN e la produzione di grandi quantità di bisolfato d'ammonio come coprodotto. Il primo miglioramento del processo è dovuto alla Mitsubishi Gas Chemicals che ha industrializzato una modifica del processo ACH nel 1997. L'acetone cianoidrina viene idratata ad α -idrossiisobutilammide con ossido di manganese (MnO_2) come catalizzatore e in assenza di acido solforico, in seguito viene esterificato con formiato di metile per ottenere metil α -idrossiisobutilato. Il formiato di metile diventa formammide, la quale può essere disidratata per dare HCN; quest'ultimo viene riciclato nello reattore di produzione dell'acetone cianoidrina. Infine il metil α -idrossiisobutilato viene convertito a metilmetacrilato con una reazione di disidratazione. Le reazioni che avvengono sono le seguenti:



Il punto chiave di questo processo è che, l'uso di acido solforico viene evitato, e la transesterificazione viene effettuata senza metanolo ma con formiato di metile.

Successivamente, sempre Mitsubishi Gas Chemicals, ha proposto un'ulteriore modifica al processo illustrato precedentemente. In questo caso, l' α -idrossiisobutilammide reagisce con metanolo per formare ammoniaca e metil α -idrossiisobutilato. L'ammoniaca può essere riciclata per produrre HCN reagendo con metanolo e ossigeno. Le reazioni che avvengono sono le seguenti:



Il nuovo processo ACH presenta lo svantaggio di avere numerosi stadi di reazione, tuttavia possiede molti vantaggi: la produttività di ciascuno step relativamente elevata, consumo di HCN ridotto, e mancato utilizzo di acido solforico.

- MAA via isobutene

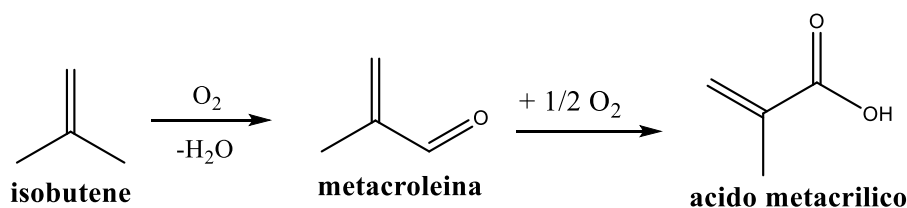


Fig. 2.9 Processo da isobutene per la produzione di MAA.

Il primo stadio di ossidazione, per la formazione di metacroleina, impiega catalizzatori a base di ossidi metallici multicomponenti contenenti bismuto, molibdeno e molti altri metalli per incrementare l'attività e modificare la selettività. I catalizzatori del secondo stadio si basano su acido fosfomolibdico, solitamente contengono un metallo alcalino per controllare l'acidità, e possono essere presenti anche altri elementi come rame e vanadio. Il processo fornisce una resa complessiva in acido metacrilico di circa 65-70%²¹.

- MAA via acido isobutirrico

Questa via di sintesi prevede una carbonilazione acido catalizzata del propilene con CO e H₂O, per ottenere acido isobutirrico, seguita da una deidrogenazione ossidativa che porta all'acido metacrilico (*Fig. 2.10*).

Per la reazione di carbonilazione sono stati riportati come catalizzatori efficienti H₂SO₄, HF e BF₃, mentre per quanto riguarda lo step di deidrogenazione ossidativa i catalizzatori proposti sono di due tipi: un ossido misto a base di Mo-P-V e i catalizzatori utilizzati per l'ossidazione della metacroleina²¹.

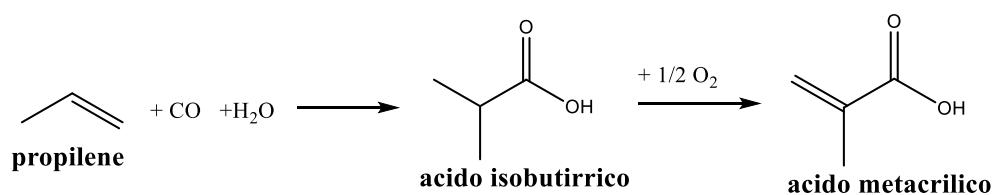


Fig. 2.10 Sintesi di MAA via acido isobutirrico.

- MAA via etilene (C₂ routes)

L'etilene può essere usato per produrre MAA e MMA via propionaldeide, acido propionico o metilpropionato, come mostrato in *Fig. 2.13*²². Il punto chiave di questo percorso di sintesi è la reazione di condensazione di tali intermedi con formaldeide, per formare metacroleina, MAA o MMA²¹.

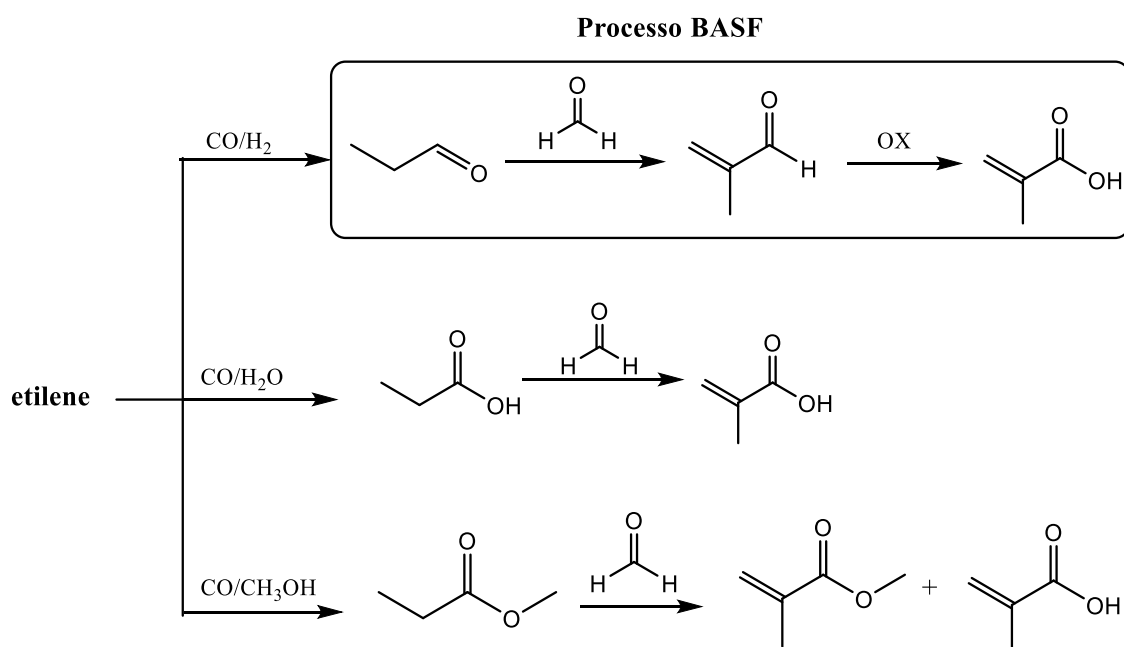


Fig. 2.13 Possibili vie di sintesi a partire da etilene.

La prima opzione (I) consiste nel processo messo a punto dall'azienda BASF e presenta una condensazione aldolica della formaldeide con la propionaldeide per produrre metacroleina e nella sua seguente ossidazione catalitica in aria. La propionaldeide viene precedentemente prodotta con una reazione di idroformilazione con CO e H₂ su etilene. Il processo fornisce la più alta resa complessiva in acido metacrilico (>98%) fra i processi illustrati precedentemente.

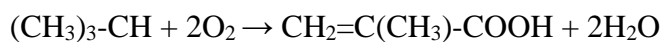
Altre vie di sintesi possibili a partire da etilene sono illustrate in *Fig. 2.13*. L'opzione (II) consiste in una idrocarbonilazione di Reppe su etilene con CO e H₂O per produrre acido propionico (metallo carbonili come catalizzatori), il quale potrebbe anche essere prodotto

per ossidazione della propionaldeide. In seguito una condensazione aldolica con formaldeide potrebbe produrre MAA. L'opzione (III) è molto simile, ma con la differenza che l'etilene viene fatto reagire con CO e CH₃OH ottenendo metilpropionato, che, reagendo con formaldeide può portare alla formazione di MMA. Questo tipo di processo è stato portato a livello industriale da Lucite International con un impianto inaugurato a Singapore. Il catalizzatore utilizzato per la reazione tra metilpropionato e formaldeide è a base di Cs supportato su silice e permette il raggiungimento di una selettività in MMA del 93% calcolata rispetto al metilpropionato^{23,24}.

La parte più complicata delle vie di sintesi a partire da etilene è quella relativa alla reazione di condensazione aldolica; la selettività ottenuta è abbastanza alta, ma la conversione è bassa e la vita del catalizzatore non è abbastanza lunga²². Per questo motivo la ricerca si rivolge all'ottenimento di catalizzatori che possano garantire prestazioni migliori. La catalisi di questa reazione e relativi catalizzatori proposti in letteratura verranno analizzati in maniera più dettagliata nel Capitolo 3. La reazione di condensazione aldolica con formaldeide infatti fa parte del nuovo processo di sintesi proposto per la produzione di acido metacrilico (*Fig. 1.1*), per questo motivo è stata maggiormente approfondita.

Altre vie di sintesi, ma di minor importanza, proposte per l'ottenimento di MAA e MMA sono le seguenti^{22,25}:

- Sintesi diretta di MMA partendo da metilacetilene che viene fatto reagire con CO e CH₃OH;
- Doppia ossidazione di tert-butanolo;
- Idratazione di metacrilonitrile (MAN) con H₂SO₄ a formare metacrilammide e la sua seguente esterificazione a dare MMA, in maniera molto simile a quella adottata al processo ACH tradizionale;
- Ossidazione diretta di isobutano ad acido metacrilico.



In questa reazione, uno dei tre gruppi metilici equivalenti resta invariato, un altro viene ossidato per fornire un doppio legame e l'altro di questi viene convertito per fornire un gruppo carbossilico; tutto ciò utilizzando lo stesso catalizzatore nelle stesse condizioni. Questo tipo di catalisi è molto interessante, anche se molto difficile da mettere a punto.

3. STATO DELL'ARTE

3.1 Sintesi di Propionaldeide da 1,2-Propandiolo

La molecola di 1,2-propandiolo (1,2-PDO) reagisce in catalisi acida^{26,18} (*Fig. 3.1*), portando alla formazione di diversi prodotti, tra cui propionaldeide (il prodotto desiderato), acetone, alcool allilico, 2-etil-4-metil-1,3-diossolano e 2-metil-2-pentenale (prodotto di autocondensazione aldolica della propionaldeide).

La reazione di disidratazione di 1,2-PDO sembra procedere attraverso un meccanismo di tipo E1¹⁸. La catalisi acida genera il gruppo uscente $-OH_2^+$, che porta alla formazione del carbocatione. La selettività della reazione dipende dal gruppo $-OH$ che viene protonato, se quello primario oppure quello secondario. La protonazione dell' OH secondario porta alla formazione della propionaldeide. Il carbocatione secondario che si forma nell'intermedio di reazione però può anche trasporre a carbocatione primario, per dare alcool allilico. Tuttavia, data la maggiore stabilità dei carbocationi secondari, il prodotto che si forma con maggiore probabilità è la propionaldeide. Inoltre, secondo la regola Markovnikov, il doppio legame che preferenzialmente si forma è quello più sostituito, cioè l'enolo, che per equilibrio cheto-enolico porta alla formazione della propionaldeide. Invece, se la protonazione avviene sull' OH primario, il prodotto di disidratazione che si forma è l'acetone.

Un ulteriore problema riguardo alla selettività di questa reazione, consiste nella possibile formazione di diossolani. Infatti questi hanno origine dalla reazione tra propionaldeide e 1,2-PDO non reagito, una reazione che avviene facilmente nelle condizioni di reazione utilizzate per la catalisi della disidratazione dell'1,2-PDO.

Numerosi sono stati gli studi condotti sul processo di disidratazione di dioli su differenti sistemi catalitici acidi^{27,28}, tuttavia solo pochi di questi si sono incentrati sulla disidratazione dell'1,2-PDO.

La disidratazione dell'1,2-PDO è stata studiata sia in fase liquida sia in fase gassosa.

Per quanto riguarda gli studi condotti in fase liquida, T.D. Courtney et al.²⁹ riportano l'utilizzo di zeoliti MFI (ZSM-5) con differenti concentrazioni di siti acidi (rapporti Si/Al tra 15 e 500) e della resina mesoporosa Amberlyst 36DRY. Entrambi i catalizzatori portano alla formazione di acetone e acetali ciclici come sottoprodotti. In particolare la resina Amberlyst, che possiede mesopori con diametro elevato (240 Å), non riesce ad impedire la formazione di prodotti ad elevato peso molecolare, come i diossolani.

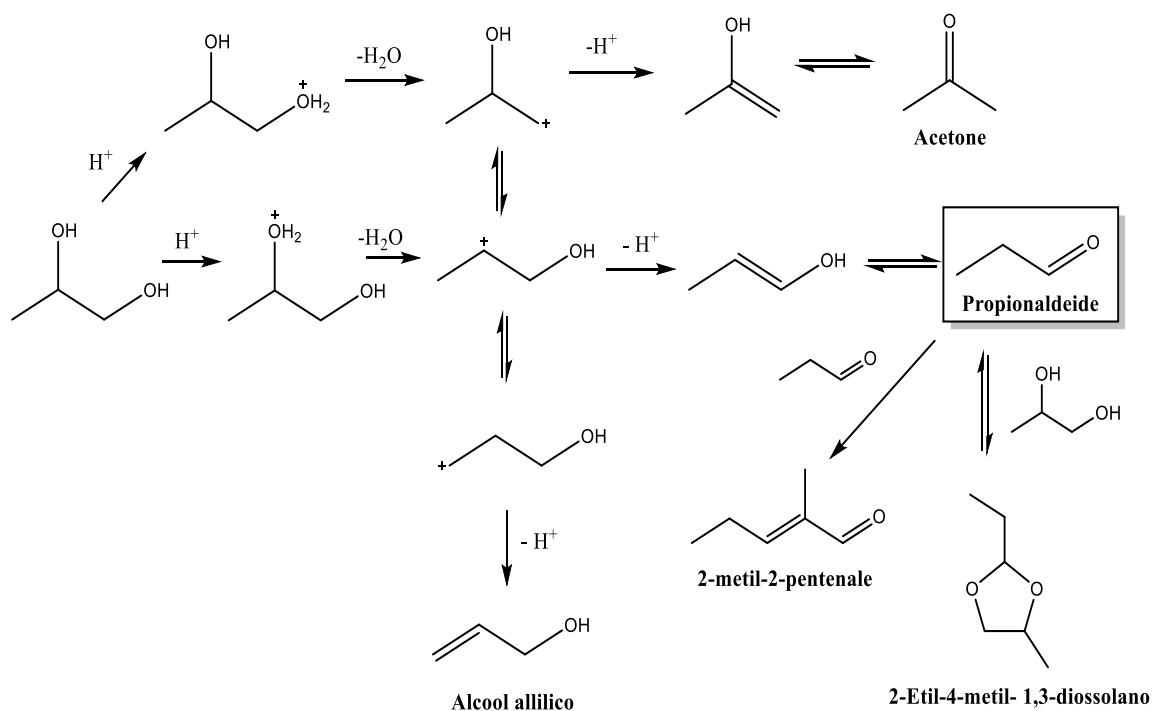


Fig. 3.1 Possibili prodotti ottenibili da 1,2-PDO in catalisi acida

I catalizzatori di tipo zeolitico portano invece ad una selettività minore negli acetali ciclici, i quali risentono dell'ingombro sterico dovuto alle dimensioni dei pori della zeolite (con dimensioni paragonabili a quelle delle molecole dei diossolani). Inoltre, per quanto riguarda le zeoliti, è stato osservato che le zeoliti con rapporti Si/Al minori (15, 25, 40) portano a migliori risultati in termini di selettività di propionaldeide. Diversamente, zeoliti con maggiori rapporti Si/Al (140, 500) favoriscono la produzione di acetone. In generale però, con la reazione in fase liquida sono state ottenute basse conversioni e modeste selettività in propionaldeide, principalmente a causa della formazione degli acetali ciclici. Gli autori hanno concluso che, al fine di controllare la reazione di formazione dell'acetale ciclico, il processo dovrebbe essere condotto in condizioni di elevata diluizione o con basso tempo di residenza, risultando di conseguenza un processo difficilmente scalabile. Per questo motivo, viste le difficoltà riscontrate nella conduzione della reazione in fase liquida, in letteratura risultano più numerosi gli studi relativi alla reazione di disidratazione di 1,2-PDO in fase gas.

Di seguito verranno riportate le principali tipologie di catalizzatori acidi impiegati per la catalisi della disidratazione di 1,2-PDO in fase gassosa, riportate in letteratura.

- Eteropoliacidi supportati

Uno dei primi studi sulla disidratazione di 1,2-PDO presente in letteratura, è quello riportato da Mori et al.³⁰, in cui sono stati utilizzati diversi ossidi acidi inorganici ed eteropoliacidi supportati. La selettività in propionaldeide su ossidi acidi come zirconia, allumina, silice, titania, ambelyst 15 è risultata essere bassa a causa della formazione di sottoprodotti come il 2-etil-4-metil-1,3-diossolano, acetone ed alcol allilico. Migliori risultati sono stati invece ottenuti sugli eteropoliacidi supportati su silice. Gli eteropoliacidi sono stati supportati su silice con diametro dei mesopori di 10 nm, chiamata Q10. Tra quelli provati $H_4PW_{12}O_{40}$ (SiW) supportato al 30 wt.% (Q10-SiW-30) è risultato essere il catalizzatore più attivo. Gli altri eteropoliacidi provati sono stati: $H_3PW_{12}O_{40}$ (PW), $H_3PMo_{12}O_{40}$ (PMo). In particolare, sull'acido silicotungstico (SiW), è stata ottenuta una conversione del 100%, con selettività in propionaldeide maggiore del 93 mol%, alimentando una soluzione acquosa al 30 wt.% di 1,2-PDO alla temperatura di 220 °C. Secondo gli autori la migliore attività catalitica di SiW, nonostante presenti un'acidità intermedia tra PW e PMo, è dovuta ad una maggiore resistenza all'idrolisi rispetto a quella degli altri due eteropoliacidi studiati. Infatti la resistenza all'idrolisi per questi eteropoliacidi risulta essere $SiW > PW > PMo$ ³¹.

Altre prove sono state effettuate supportando gli eteropoliacidi su SiO_2 con diametro dei mesopori minori (6,3 nm) e con differenti quantità di SiW supportato (10, 20, 40 wt.%). Diminuendo il diametro dei pori l'attività catalitica peggiora, probabilmente perché i mesopori con diametro inferiore a 6 nm subiscono un parziale occlusione dovuta all'accumulo di piccoli cristalli di SiW. In maniera simile, una percentuale maggiore del 30 wt.% di SiW comporta una diminuzione nell'area superficiale del catalizzatore, andando ad occludere parzialmente i mesopori della silice.

Infine, per il miglior materiale a base di SiW (Q10-SiW-30), sono stati condotti studi finalizzati all'ottimizzazione di tutte le condizioni operative e all'inibizione della disattivazione, variando la concentrazione di 1,2-PDO, la temperatura, il tempo di contatto e l'atmosfera di reazione; nonostante questo però, in qualsiasi condizione, il catalizzatore gradualmente disattiva a causa della deposizione di coke sulla superficie.

- Zeoliti

Zhang et al.¹⁸ hanno riportato uno studio sulla disidratazione di 1,2-PDO effettuato su diverse zeoliti con differente acidità e struttura porosa. I migliori risultati in termini di

selettività in propionaldeide sono stati ottenuti con le zeoliti aventi acidità intermedia, dimensione media dei pori e cavità unidirezionali, come Theta-1 e ZSM-23, le quali hanno un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ relativamente pari a 63 e 68. Su entrambe queste zeoliti sono state raggiunte selettività in propionaldeide del 93 wt% e conversione del 100%, alla temperatura di 300°C. Anche su ZSM-5, che possiede una forza acida simile a Theta-1 ma cavità intersecanti, sono stati ottenuti risultati molto simili. Invece, zeoliti con più elevata acidità, come la Ferrierite, oppure zeoliti con pori larghi, come la Mordenite, hanno dato risultati peggiori. Quindi, sui catalizzatori zeolitici avviene anche una selettività di forma, garantita dalla particolare struttura delle zeoliti, oltre che ad una selettività dovuta alla forza acida. Infatti, secondo gli autori, le zeoliti con dimensioni dei pori medie impediscono la formazione dei diossolani, la cui reazione di formazione è bimolecolare ed è facilitata dalla presenza di pori più grandi.

L'effetto del rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, che determina il numero dei siti acidi, è stato studiato per le zeoliti ferrierite e ZSM-5. Entrambe le zeoliti hanno mostrato che i catalizzatori con un minor rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, e quindi maggiore densità di siti acidi, sono più attivi per la conversione dell'1,2-PDO e più selettivi per la propionaldeide.

Inoltre sono stati condotti ulteriori studi variando temperatura, tempo di contatto, pressione parziale di 1,2-PDO e aggiungendo vapore nell'alimentazione. A basse temperature (200°C) si formano principalmente diossolani, mentre al di sopra dei 300°C la loro formazione è soppressa. La selettività maggiore in propionaldeide si ottiene tra 300 e 350°C, mentre a temperature ancora superiori la selettività in propionaldeide cala in favore di quella dell'acetone. L'aumento del tempo di contatto porta ad una maggiore formazione di propionaldeide a scapito dei diossolani; gli autori suggeriscono che questo andamento sia dovuto alla conversione dei diossolani sul catalizzatore acido, che viene favorito con l'aumento del tempo di contatto, come già riportato da Mori et al.³⁰ La reazione di acetalizzazione che dà origine ai diossolani è infatti reversibile, e probabilmente con l'aumentare del tempo di contatto retrocede verso i reagenti, tra cui appunto propionaldeide. Inoltre, a tempo di contatto elevati (conversioni alte) è presente una bassa concentrazione di 1,2-PDO; di conseguenza viene sottratto uno dei reagenti per la formazione dei diossolani. Aumentando la pressione parziale di 1,2-PDO, gli autori hanno notato una disattivazione molto più veloce del catalizzatore, ma l'aggiunta di vapore d'acqua nell'ambiente di reazione ha dimostrato di limitare la disattivazione causata dalla formazione di coke, anche se non del tutto. La presenza di vapore acqueo è infatti in grado di ridurre la velocità di formazione di coke sui catalizzatori acidi³².

- Ossidi metallici supportati

Sun et al.²⁶ hanno studiato la disidratazione di 1,2-PDO su diversi ossidi metallici acidi supportati, ed in particolare sul WO₃.

Quattro ossidi metallici supportati su SiO₂ (con diametro dei mesopori di 10 nm) sono stati studiati: Cr₂O₃, V₂O₅, MoO₃ e WO₃. Tra questi, il WO₃ è quello che ha mostrato la maggiore attività catalitica.

L'attività catalitica di WO₃/Q10 è stata valutata in funzione della percentuale in peso di WO₃ supportata: al di sotto del 6,3 % la conversione di 1,2-PDO è bassa, probabilmente perché la densità di siti acidi è troppo bassa. Al di sopra del 9,3% fino al valore di 24%, è stata raggiunta la selettività in propionaldeide pari al 93%. Gli autori inoltre fanno notare che per ottenere una alta selettività in propionaldeide, è necessario che la conversione di 1,2-PDO sia molto elevata, altrimenti le reazioni di formazione dei diossolani sono favorite, le quali abbassano di conseguenza la selettività in propionaldeide.

Il catalizzatore 9,3% WO₃ è stato inoltre testato su differenti supporti acidi (oltre a SiO₂), quali Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂; tutti i supporti provati hanno però dati risultati peggiori rispetto al 9,3% WO₃/SiO₂(Q10).

Ulteriori studi sono stati condotti sul campione 18,2% WO₃/Q10 variando concentrazione di 1,2 -PDO, temperatura, tempo di contatto e atmosfera di reazione al fine di ottimizzare l'attività catalitica.

- Considerazioni finali sull'effetto della natura e della forza dei siti acidi nella formazione di propionaldeide

Visto il ruolo dell'acidità del catalizzatore nella disidratazione del 1,2-PDO, sono state eseguite delle prove³³ con lo scopo di chiarire la relazione esistente tra forza acida e attività catalitica. I catalizzatori investigati sono stati classificati in quattro gruppi a seconda della loro forza acida espressa dalla funzione di acidità di Hammet (H_0). Ricordiamo che minore è il valore dell'acidità di Hammet (H_0) maggiore è la forza acida del sistema catalitico.

Di seguito vengono elencati i risultati ottenuti dalle prove catalitiche:

- Gruppo 1 ($H_0 \geq +7,2$): i catalizzatori basici, come Ce₂O e MgO, mostrano oltre a una scarsa conversione dell'1,2-PDO, anche una notevole selettività nella formazione di acetone;
- Gruppo 2 ($-3,0 \leq H_0 \leq +6,8$): catalizzatori acido deboli e medio forti, come ZrO₂ e Nb₂O₅, mostrano basse rese in propionaldeide, dovute a una bassa conversione

dell'1,2-PDO o una bassa selettività in propionaldeide per elevate conversioni di reagente;

- Gruppo 3 ($-8,2 \leq H_0 \leq -3,0$): catalizzatori acidi forti, come la zeolite HZSM-5 e WO_3/ZrO_2 , mostrano le selettività più elevate nella formazione di propionaldeide, con valori maggiori del 70%, però presentano anche un'elevata quantità di depositi carboniosi, che causano una riduzione dell'attività catalitica nel tempo;
- Gruppo 4 ($H_0 \leq -8,2$): catalizzatori acidi molto forti, come $SiO_2-Al_2O_3$, mostrano una minore selettività in propionaldeide e una maggiore formazione di prodotti pesanti rispetto ai catalizzatori del gruppo 3.

Dai risultati si deduce che una maggiore forza acida favorisce sia la formazione di depositi carboniosi sia la disidratazione dell'1,2-PDO a dare propionaldeide, che diminuisce quando la forza acida è troppo elevata. Inoltre, un'altra caratteristica che determina l'efficienza di un catalizzatore acido ai fini della disidratazione di 1,2-PDO a propionaldeide, è la natura dei siti acidi. Infatti acidi prevalentemente di Brønsted e di Lewis non mostrano, a parità di forza acida, la stessa selettività in propionaldeide. Gli acidi di Brønsted si sono rivelati essere molto più selettivi³³. Ad esempio, l' Al_2O_3 , che può essere visto come un tipico acido di Lewis, pur rientrando tra i catalizzatori del gruppo-3, fornisce una scarsa selettività in propionaldeide. Mentre la zeolite HZSM-5, tipico acido di Brønsted, così come quei catalizzatori che presentano entrambi i tipi di sito acido, come il WO_3/ZrO_2 , fornisce le più elevate selettività verso la formazione di propionaldeide. Questo, per esempio, potrebbe essere tra i motivi per cui la selettività a propionaldeide è favorita se la reazione avviene in ambiente acquoso. Infatti l'acqua potrebbe essere adsorbita sui siti acidi di Lewis, trasformandoli in siti di tipo Brønsted³⁴.

3.2 Sintesi di Acido Propionico da Propionaldeide

I primi studi sull'ossidazione parziale di propionaldeide ad acido propionico sono stati condotti da Langdon e Schwoegler³⁵ in presenza di aria come agente ossidante, ed utilizzando differenti concentrazioni dei sali di propionato di manganese e di cobalto come catalizzatori. Il sale di manganese risulta più efficace nel catalizzare la reazione rispetto al sale di cobalto: i risultati migliori (Conversione 60%, Resa 80%) sono stati ottenuti con una concentrazione di catalizzatore compresa tra 50 e 100 ppm.

In presenza di un 4-6% di acqua come diluente, la conversione della propionaldeide aumenta del 25%, con un moderato aumento della resa in acido propionico. Nelle migliori condizioni sono state ottenute conversioni pari al 75% e una resa del 90%.

Più recentemente sono stati condotti anche studi di ossidazione di propionaldeide in fase gassosa. In particolare, Svachula et al.³⁶ riportano l'utilizzo di un catalizzatore a base di un ossido misto di molibdeno e vanadio (Mo-V-O_x), nell'intervallo di temperature 250-300 °C. Il catalizzatore è stato scelto in base agli ottimi risultati che offriva nell'ossidazione dell'acroleina ad acido acrilico.

I prodotti della reazione sono acido propionico, acido acetico e CO_x. In particolare, è stata indagata l'influenza della quantità di vapore d'acqua e di ossigeno nell'alimentazione, mantenendo costante la frazione molare di propionaldeide. L'aumento del vapor d'acqua e della quantità di ossigeno hanno entrambi un effetto positivo sulla conversione della propionaldeide. Gli autori hanno concluso che, in linea con i risultati ottenuti per l'ossidazione dell'acroleina ad acido acrilico, lo stadio limitante della reazione di ossidazione della propionaldeide sia la riossidazione del catalizzatore svolta dall'ossigeno molecolare; per questo motivo, una maggiore quantità di ossigeno favorisce la frequenza di turnover (TOF) del catalizzatore e di conseguenza una maggiore attività catalitica. Il TOF rappresenta il numero di molecole convertite sul sito catalitico al secondo ed è una misura quantitativa dell'efficienza per sito catalitico attivo esposto.

Secondo gli autori, l'ossidazione selettiva in fase gas della propionaldeide sul catalizzatore Mo-V-O_x, avviene in parallelo con la distruzione parziale della catena di carbonio della molecola, per dare acido acetico e CO_x. La formazione di acido acetico deriva contemporaneamente dalla scissione ossidativa della propionaldeide e dell'acido propionico, come confermato da una prova di reattività effettuata alimentando direttamente acido propionico. La resa massima in acido propionico ottenuta è del 40% circa.

Altri studi sull'ossidazione della propionaldeide in fase gas sono stati eseguiti da Suprun et al.³⁷ su di un catalizzatore a base di ossido di vanadio supportato su titanio, VO_x/TiO₂, in un intervallo di temperature tra 120 e 280 °C; la reazione viene effettuata in presenza di vapor d'acqua (15% in volume). Le prove di reattività in funzione della temperatura hanno dimostrato che all'aumentare della temperatura aumenta la resa in CO_x, mentre alla temperatura di circa 140 °C si osserva la massima resa in acido propionico (<15%), la quale risulta comunque sempre minore rispetto agli altri due acidi carbossilici formati (acido acetico e acido formico). Gli autori hanno attribuito questo tipo di distribuzione dei

prodotti, su VO_x/TiO_2 alla tendenza della propionaldeide a subire scissione ossidativa del legame C-C piuttosto che ossidarsi selettivamente ad acido propionico; al di sopra dei 200 °C avviene praticamente solo la scissione ossidativa. Diminuendo la quantità d'acqua all'interno dell'ambiente di reazione avviene un peggioramento nella resa in acido propionico ed un aumento della resa in CO_x . Entrambi gli studi condotti in fase gas hanno mostrato l'importanza della presenza d'acqua all'interno dell'ambiente di reazione, la quale favorisce il desorbimento degli acidi carbossilici dalla superficie del catalizzatore, evitando la seguente ossidazione totale a dare CO_x .

3.3 Reazione di condensazione aldolica in fase gas con formaldeide

L'obiettivo della reazione di condensazione aldolica in esame è quello di ottenere metilmetacrilato (**MMA**) e/o acido metacrilico (**MA**): il metilmetacrilato si può ottenere dalla condensazione di metilpropionato (**MP**) e formaldeide (**HCHO**), l'acido metacrilico si ottiene invece dalla condensazione tra acido propionico (**PA**) e formaldeide (*Fig. 3.2*). Inoltre, il metilmetacrilato potrebbe formarsi anche dalla reazione con acido propionico come reagente di partenza, infatti potrebbe avvenire una reazione di esterificazione dell'acido se è presente metanolo nell'ambiente di reazione.

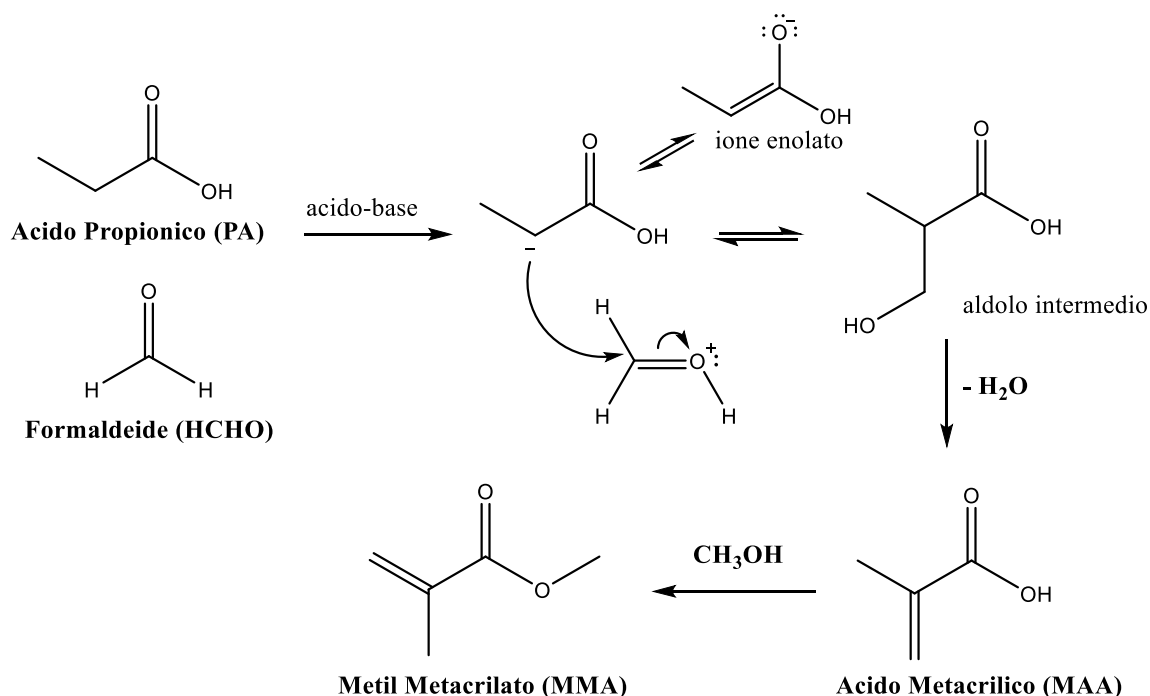


Fig. 3.2 Meccanismo della reazione di condensazione aldolica. Partendo da metilpropionato (MP) come reagente iniziale si può ottenere direttamente metilmetacrilato (MMA).

Entrambi i prodotti sono considerati utili, e comunque, in ogni caso, l'acido metacrilico ottenuto, può essere successivamente convertito facilmente a metilmetacrilato tramite una reazione di esterificazione; per questo motivo, spesso, viene riportata direttamente la somma delle rese/selettività in acido metacrilico e metilmetacrilato.

Per la catalisi della reazione di condensazione aldolica sono importanti le proprietà basiche del catalizzatore, infatti, inizialmente la reazione procede con l'estrazione, da parte del sistema basico, di un protone in posizione α al gruppo carbonile (*Fig. 3.2*)³⁸. Tuttavia è risultata essere molto importante anche la presenza di siti acidi sul catalizzatore, come testimoniato da Mamoru Ai, sul catalizzatore a base di $V_2O_5-P_2O_5$, in cui si è visto che l'attività verso la formazione di acido metacrilico dipendeva principalmente dall'acidità del catalizzatore e non dalla sua basicità³⁸.

Probabilmente l'acidità del catalizzatore interviene nel protonare (*Fig. 3.2*) l'ossigeno del gruppo carbonilico della formaldeide. In tal modo aumenta l'elettrofilicità del carbonio del gruppo carbonilico, attivandolo di conseguenza verso l'attacco nucleofilo da parte dello ione enolato. Quindi, l'attività e la selettività della reazione è governata dal corretto bilanciamento di siti acidi e basici sul catalizzatore³⁹.

I catalizzatori utilizzati per questa reazione sono solitamente gli stessi impiegati per la catalisi della condensazione aldolica tra acido acetico e formaldeide, per formare acido acrilico. I substrati di partenza delle due reazioni sono molto simili, l'acido propionico possiede infatti un solo atomo di carbonio in più rispetto all'acido acetico, tuttavia i risultati che si ottengono sono molto diversi: l'acido acrilico si ottiene con rese pari al 96-98% (calcolate rispetto HCHO), mentre la resa in acido metacrilico è minore del 40%, con un rapporto atomico PA/HCHO=2; l'acido metacrilico (MAA) degrada più facilmente rispetto all'acido acrilico, e questo rappresenta una delle cause per cui la reazione di condensazione aldolica con acido propionico è più complessa e con resa minore⁴⁰.

Una delle principali reazioni parassite, che possono avvenire durante la reazione di condensazione aldolica tra acido propionico e formaldeide, è la reazione di chetonizzazione, la quale coinvolge due molecole di acido e forma come coprodotti CO_2 e H_2O , secondo la seguente reazione:



Vari meccanismi sono stati proposti per spiegare questo tipo di reazione, e sembra che l'idrogeno in α al carbonile dell'acido possieda un ruolo critico nella reazione di chetonizzazione⁴¹. Inoltre, così come per la condensazione aldolica, catalizzatori anfoterici con proprietà acide e basiche, sono stati riportati⁴¹ essere i più attivi per la reazione di

chetonizzazione; per questo motivo la reazione potrebbe avvenire come reazione indesiderata nelle condizioni di catalisi della condensazione aldolica.

La via di sintesi del metilmetacrilato tramite condensazione aldolica risulta essere una valida alternativa al processo ACH, tuttavia le rese in MMA/MAA e le conversioni dei reagenti ottenute fino ad ora, sono ancora troppo basse per pensare ad un'applicazione su scala industriale: sarebbe infatti necessario un riciclo dei reagenti non convertiti troppo elevato, tale non essere sostenibile dal punto di vista economico.

Per quanto riguarda la formaldeide, questa molecola è stata dichiarata cancerogena per l'uomo, quindi non è consigliabile utilizzarla in forma pura come reagente della reazione. Un processo industriale è più difficile da gestire utilizzando formaldeide, per via della sua volatilità e della sua pericolosità per la salute umana.

Un'altra peculiarità della reazione di condensazione aldolica è la formazione d'acqua, la quale è sempre inevitabile poiché deriva dalla disidratazione dell'intermedio enolico. Purtroppo, numerosi studi, hanno evidenziato che la presenza d'acqua causa un peggioramento dell'attività catalitica (diminuzione della velocità di reazione e calo nella selettività in acido metacrilico)^{42,43}. L'influenza dell'acqua sull'attività catalitica verrà descritta in maniera più dettagliata successivamente.

3.3.1 Catalizzatori utilizzati

Per quanto riguarda i catalizzatori utilizzati nella condensazione alcolica in esame, questi si possono dividere in due categorie principali:

- *Ossidi di metalli alcalino/alcalino terrosi depositati su supporti acidi, principalmente SiO₂*. Il migliore tra i metalli alcalini è risultato essere il cesio. L'attività e la selettività infatti dipende fortemente dal catione del metallo alcalino utilizzato. In letteratura si trova la seguente scala di reattività: Li < Na < K < Cs^{44,45}. Questa classe di catalizzatori è quella più conosciuta ed utilizzata per le reazioni di condensazione aldolica in fase vapore. Il catalizzatore a base di Cs/SiO₂ è già utilizzato industrialmente nel processo Alpha della Lucite International, per catalizzare la condensazione aldolica tra metil propionato e formaldeide, in un impianto pilota ubicato a Singapore^{24,23};
- *Ossidi acidi di metalli*. Sono considerati essere catalizzatori prevalentemente acidi contenenti tuttavia una certa quantità di siti basici e sono sistemi catalitici più recenti rispetto ai precedenti. In particolare in letteratura si trovano studi

riguardanti i seguenti catalizzatori: $V_2O_5-P_2O_5$ ³⁸, ossidi ternari V/Si/P⁴⁶, Nb e Ta su silice⁴⁷, fosfati di metalli su silice (M/Si/P)⁴², Nb_2O_5 , Ta_2O_5 e WO_3 supportati su silice⁴⁸.

3.3.2 Fonti di formaldeide

Come già accennato precedentemente, la molecola che funge da fonte di formaldeide (HCHO) è molto importante nella reazione di condensazione alcolica tra acido propionico/metilpropionato e formaldeide. Negli studi presenti in letteratura sono state utilizzate principalmente le seguenti fonti di formaldeide:

- *Formalina*: una soluzione acquosa contenente il 37% in peso di formaldeide e metanolo come stabilizzante. In soluzione acquosa la formaldeide è in equilibrio con la sua forma idrata, il glicole metilenico. Tale equilibrio a temperatura ambiente è quasi completamente spostato verso destra (Fig. 3.3);

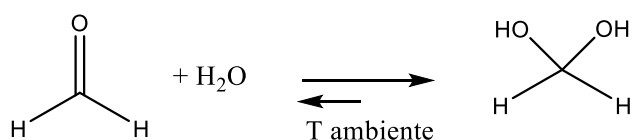
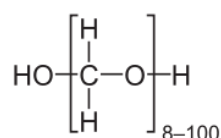


Fig. 3.3 Equilibrio in fase acquosa della formaldeide con la sua forma idrata.

- *Trioxano*: trimero della formaldeide;
- *Paraformaldeide disciolta in metanolo*: la paraformaldeide è un poliossimetilene a basso peso molecolare, formato dalla polimerizzazione della formaldeide, con la seguente unità ripetente:



- *Emiformale*: derivante dalla reazione tra formaldeide e metanolo (Fig. 3.4).

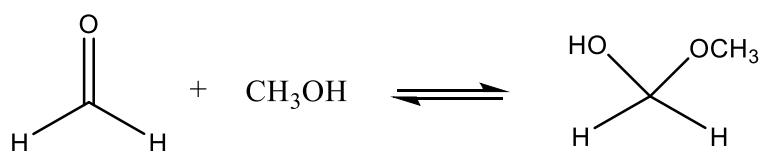


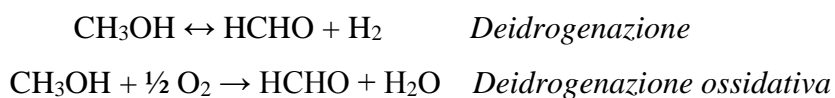
Fig. 3.4 Reazione di formazione emiformale.

- *Metanolo*.

La formalina comporta già in partenza nella miscela reagente una presenza d'acqua; una soluzione non ideale dato che l'acqua comporta un peggioramento nell'attività catalitica del catalizzatore. Tuttavia, la formalina è il reagente meno costoso tra quelli elencati⁴².

Il trioxano, la paraformaldeide e l'emiformale vengono depolimerizzati/convertiti a formaldeide per via termica; possiedono il vantaggio di non portare apporti d'acqua alla reazione, ma sono più costosi della formalina.

Il metanolo può invece essere convertito a formaldeide attraverso una deidrogenazione oppure una deidrogenazione ossidativa: è il reagente ideale da utilizzare come fonte di formaldeide poiché meno pericoloso rispetto alla formalina e più economico rispetto a trioxano, paraformaldeide ed emiformale.



3.3.3 Influenza dell'acqua sull'attività catalitica

La formazione di una mole d'acqua in seguito ad una reazione di condensazione aldolica è inevitabile (Fig. 3.5): questa infatti deriva dalla disidratazione dell'aldolo intermedio.

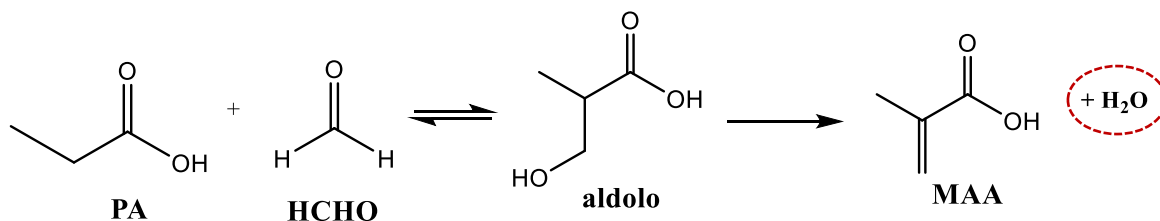


Fig. 3.5 Reazione di condensazione aldolica tra acido propionico (PA) e formaldeide (HCHO).

La presenza d'acqua comporta un peggioramento dell'attività catalitica ed un abbassamento della selettività verso i prodotti di condensazione, come riportato in numerosi studi in letteratura⁴⁶³⁸⁴². La reazione di condensazione aldolica eseguita con acido propionico come reagente sembra essere più influenzata rispetto alla reazione effettuata con metilpropionato. In particolare, un lavoro di Mamoru Ai⁴⁵ riporta prestazioni praticamente identiche aggiungendo un 10vol.% d'acqua alla reazione, effettuata su catalizzatori a base di CsOH supportato su silice. Ovviamente, nella reazione con metilpropionato, l'acqua comporta un'idrolisi dell'estere, per cui, solitamente, si lavora con un eccesso di metanolo, per favorire la formazione di solo MMA come prodotto di reazione.

Una via di sintesi alternativa, in cui si utilizza sempre una reazione di condensazione aldolica, ma in cui si verifica una minore produzione netta d'acqua per unità di acido metacrilico prodotto, è quella proposta da Gogate et al.⁴⁷: una condensazione aldolica tra formaldeide e anidride propionica. In questo caso, la prima molecola d'acqua che si forma dalla condensazione aldolica va ad idrolizzare l'anidride, da cui si formano di conseguenza

acido metacrilico e acido propionico. Anche l'acido propionico libero può subire condensazione aldolica e quindi liberare un'altra molecola d'acqua, in questo modo la reazione totale porterebbe alla produzione di una sola mole d'acqua (*Fig. 3.6*). Inoltre, lavorando con un eccesso stechiometrico di anidride propionica, l'acqua generata dalla reazione potrebbe andare a reagire con l'anidride generando due molecole di acido propionico, il quale può essere recuperato e riciclato per andare a formare nuovamente anidride propionica. Come risultato si ottiene un processo operante in condizioni praticamente anidre. L'assenza d'acqua migliora anche il processo di downstream a valle del reattore. Il problema principale nell'utilizzo di anidride propionica come reagente di partenza consiste nel trovare un catalizzatore attivo selettivamente nella reazione di condensazione alcolica, senza portare alla formazione di altri sottoprodotti, come ad esempio il diestere (*Fig. 3.6*).

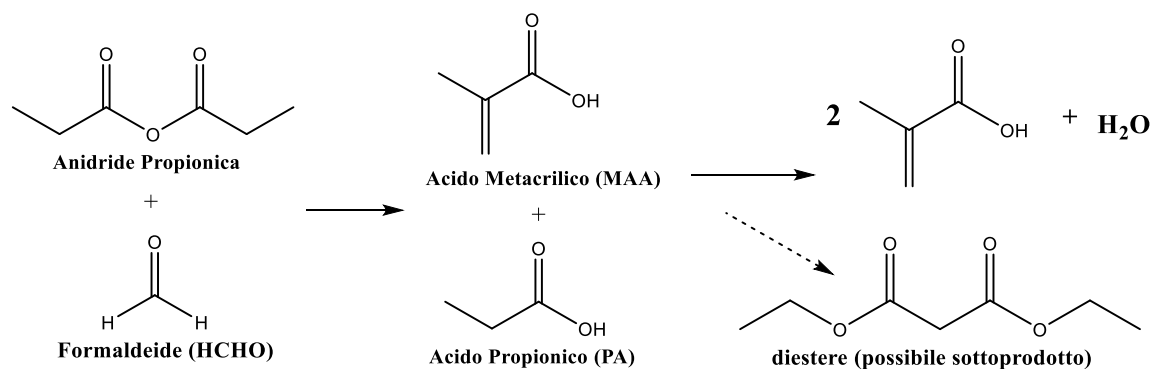


Fig. 3.6 Condensazione aldolica tra anidride propionica e formaldeide. Formazione netta di due molecole di acido metacrilico e una di H_2O .

In letteratura sono presenti numerosi studi riguardanti la reazione di condensazione aldolica per ottenere acido metacrilico/metilmetacrilato. Di seguito sono stati riuniti i principali risultati ottenuti suddivisi in base al tipo di reagente di partenza utilizzato.

3.3.4 Condensazione aldolica tra acido propionico e formaldeide

La reazione con acido propionico e formaldeide è quella più studiata, su diversi catalizzatori appartenenti ad entrambe le classi illustrate nel paragrafo 3.3.1: ossidi di metalli alcalini e ossidi acidi. Nella *Tab. 3.1* sono stati riportati i migliori risultati ottenuti in letteratura.

Mamoru Ai et al.⁴² hanno studiato l'attività catalitica di differenti fosfati di metalli supportati su silice; il migliore tra questi è risultato essere il fosfato di stagno Sn/Si/P.

Catalizzatori	Temperatura [°C]	Fonte di HCHO	Frazioni molari di alimentazione [%]	X% PA	S% MAA	Y% MAA
Sn/Si/P rapporto atomico 1/8/2,2	320	Trioxano	PA/HCHO/N ₂ = 5,3/2,7/91,9.	35,5	67	23,7
Sn/Si/P rapporto atomico 1/8/2,2	320	Formalina	PA/HCHO/H ₂ O/N ₂ = 3,8/1,9/6/88,3	19,6	99	19,4
V-Si-P rapporto atomico 1:2:2,2	340	Trioxano	PA/HCHO/N ₂ = 7,6/3,8/88,6	-	-	55 (HCHO base)
V-Si-P rapporto atomico 1:2:2,2	300	Trioxano	PA/HCHO/N ₂ = 20/3,3/77	-	-	82 (HCHO base)
V₂O₅-P₂O₅ rapporto atomico 1,06	300	Trioxano	PA/HCHO/N ₂ = 7,6/3,8/88,6	-	-	39 (HCHO base)
V₂O₅-P₂O₅ rapporto atomico 1,06	300	Formalina	PA/HCHO/CH ₃ OH/H ₂ O/N ₂ = 5.5/2.8/0.5/6.8/84.3	-	-	27 (HCHO base)
MgO	325	Trioxano	-	70	4	2,8
4% Cs/SiO₂	325	Trioxano	-	12,9	96	12,4
15% Cs/SiO₂	325	Trioxano	-	14,7	100	14,7
4% Cs/Al₂O₃	325	Trioxano	-	3	97	2,9
4% Cs/ZrO₂	325	Trioxano	-	15	64,2	9,6

Tab. 3.1 Principali risultati ottenuti sui catalizzatori studiati in letteratura per la reazione tra PA e HCHO. Quando non indicato, conversioni, selettività e rese sono calcolate rispetto PA.

Come visibile in *Tab. 3.1*, su questo catalizzatore si ottengono rese del 23,7% calcolata rispetto PA, effettuando la reazione con trioxano come fonte di formaldeide, e rese minori e pari al 19,4% utilizzando formalina come fonte di formaldeide. In assenza d'acqua nella miscela di alimentazione (trioxano) tale catalizzatore ha mostrato risultati paragonabili al catalizzatore a base di V/Si/P. Tuttavia, su Sn/Si/P, con rapporto atomico 1:8:2,2, a differenza degli altri fosfati testati, anche in presenza d'acqua, rimane quasi inalterata la sua attività catalitica. All'interno di questo studio è stato provato anche un catalizzatore a base di Cs supportato su silice, il quale ha dimostrato selettività in MAA simile a quella ottenuta su Sn/Si/P, ma con attività catalitica molto più stabile all'aumentare del tempo di reazione. Il rapporto di alimentazione dei reagenti utilizzato è pari a PA/HCHO=2.

Mamoru Ai⁴⁰ ha testato il catalizzatore V-Si-P ottenendo una resa in MAA del 55% (calcolata però rispetto alla formaldeide) utilizzando un rapporto di alimentazione PA/HCHO pari a 2; aumentando il rapporto PA/HCHO fino a circa 6 la resa aumenta arrivando fino all'82%. I principali sottoprodotti della reazione, ad alte temperature, risultavano essere propilene e CO₂, ed è stato ipotizzato che derivassero da una decomposizione dell'aldolo intermedio della condensazione aldolica.

Rimanendo sempre nella categoria degli ossidi acidi, Mamoru Ai³⁸ ha studiato la reazione di condensazione aldolica tra acido propionico e formaldeide su un catalizzatore a base di V₂O₅ e P₂O₅, con rapporto atomico P:V=1,06, utilizzando trioxano o formalina come fonte di formaldeide. Il prodotto principale di reazione è MAA, con CO₂ e propilene come sottoprodotti. La velocità di reazione diminuisce nella reazione effettuata con formalina tra i reagenti, ed è necessaria una temperatura più elevata per raggiungere conversioni pari a quelle ottenute alimentando trioxano. Con l'aumentare del tempo di contatto la resa in acido metacrilico aumenta fino a raggiungere un plateau. I migliori risultati ottenuti sono quelli riportati in *Tab. 3.1*, con le rese in MAA calcolate rispetto alla formaldeide.

Sono state anche effettuate prove alimentando in maniera singola solo PA, MAA e HCHO, per cercare di capire se i sottoprodotti (CO₂, propilene) derivassero dalla decomposizione dei reagenti o del prodotto principale, oppure dalla degradazione di un composto intermedio. L'autore dello studio ha concluso che l'origine dei sottoprodotti deriva principalmente dalla decomposizione dell'aldolo intermedio che si crea durante la reazione di condensazione aldolica, e non dalla decomposizione di MAA.

Inoltre, sono stati effettuati studi relativi al tempo di contatto, composizione dell'alimentazione, presenza di vapore d'acqua, stabilità nel tempo, rapporto molare P/V nel catalizzatore. In particolare, riguardo al rapporto molare P/V, si è visto che utilizzando un catalizzatore con rapporto P/V pari a 0,9, il prodotto principale della reazione era CO₂, mentre MAA si formava solo in minima parte.

Un altro studio, non riportato in *Tab.3.1*, effettuato da Bailey et al⁴⁴, è stato incentrato sui catalizzatori a base di ossidi di metalli alcalini supportati su silice; il catalizzatore migliore per la reazione di condensazione aldolica è risultato essere il Cs/SiO₂, in accordo con altri studi di letteratura. Inoltre, è stata studiata l'attività del Cs/SiO₂ in funzione della quantità di Cs supportata. In particolare, gli autori hanno visto che al 4% di Cs si raggiunge un massimo di selettività in MAA e al di sopra di tale valore la conversione di PA aumenta solo lievemente; il plateau raggiunto dall'attività catalitica deriva dalla perdita di area superficiale del supporto ad alto contenuto di cesio. Gli autori hanno inoltre tentato di spiegare il meccanismo di assorbimento di PA sulla superficie del catalizzatore. Osservazioni tramite spettroscopia infrarossa hanno dimostrato la presenza sulla superficie di silil esteri propionati e sali derivanti dal metallo e lo ione propionato. Questo tipo di meccanismo di assorbimento è favorevole per la reazione, infatti, nella reazione di condensazione aldolica è fondamentale "spegnere" l'acidità dell'idrogeno dell'acido carbossilico, che verrebbe estratto per primo dalla base, essendo l'idrogeno più acido nella

molecola di PA. Invece, per far avvenire la reazione di condensazione aldolica bisogna riuscire a deprotonare la posizione in α al carbonile (più acido dell'idrogeno in β , ma molto meno di quello legato all'ossigeno dell'acido carbossilico). Di seguito riportiamo la rappresentazione del meccanismo di assorbimento di PA su silice proposto dagli autori.

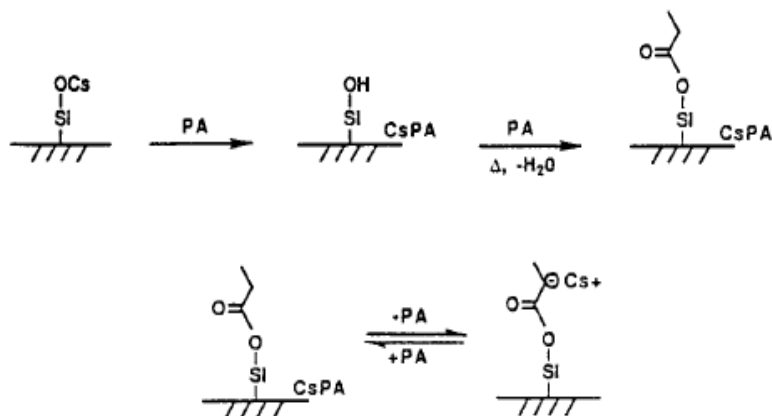


Fig. 3.7 Meccanismo di interazione tra PA e la superficie di Cs/SiO₂, con successiva estrazione dell'idrogeno acido in α al carbonile.

Jianren Tai et al.⁴³ hanno invece studiato una vasta serie di catalizzatori, come MgO, SiO₂, Al₂O₃ e ZrO₂, con o senza l'aggiunta di Cs. È stata posta particolare attenzione alla quantità e forza dei siti acido-base all'interno dei catalizzatori e ai risultati che tali caratteristiche comportano nella reazione di condensazione aldolica. La quantità e la forza acida e basica dei catalizzatori è stata valutata con analisi in desorbimento di NH₃ e CO₂ rispettivamente. La densità di siti acidi è risultata essere SiO₂ < Al₂O₃ < ZrO₂, in linea con quanto riportato in letteratura⁴⁹ per la classificazione dei supporti acidi: SiO₂ infatti è considerato un acido debole, mentre Al₂O₃ e ZrO₂ sono considerati materiali bifunzionali acido-base. Inoltre, tramite queste analisi, si è osservato che, ad un aumento della quantità di cesio supportata, aumenta la quantità di siti basici.

MgO è invece un ossido puramente basico e si è dimostrato attivo per la conversione di PA, tuttavia la selettività in MAA è molto bassa (Tab. 3.1). Diversamente la silice pura non è attiva verso la reazione di condensazione aldolica, ma è possibile creare un materiale catalitico attivo supportando il Cs al 4% in peso, ottenendo conversioni del 12,9% e selettività maggiore del 90%. Con la stessa quantità di Cesio supportato, su ZrO₂, si ottiene una conversione simile, ma con una minore selettività in MAA. Su Al₂O₃ con il 4% di Cesio supportato si ottiene una conversione molto bassa (3%); aumentando il contenuto di cesio le prestazioni del catalizzatore migliorano: la conversione di PA supera leggermente quella ottenuta su Cs/SiO₂, tuttavia la selettività in MAA risulta più bassa.

La conversione su Cs/SiO₂ raggiunge un plateau attorno a 5% di Cesio supportato, in accordo con quanto riportato da Bailey et al.⁴⁴, diversamente non è stato riscontrato un calo della selettività in MAA che rimane sempre molto elevata. Anche L'effetto dell'acqua sull'attività catalitica sui catalizzatori a base di Cs/SiO₂, Cs/Al₂O₃, Cs/ZrO₂ è stato studiato. Sul 4% Cs/SiO₂ avviene una significativa diminuzione di attività catalitica in seguito all'aggiunta d'acqua nell'ambiente di reazione, tuttavia il processo è reversibile: una volta fermata l'alimentazione di H₂O, la prestazione catalitica del catalizzatore ritorna ad essere quella di partenza. Il calo di attività catalitica di 4% Cs/ZrO₂ e 15% Cs/Al₂O₃ è invece meno pronunciato, soprattutto per quanto riguarda la zirconia, che non sembra essere influenzata dalla presenza d'acqua.

In sintesi, i risultati principali di questo studio sono i seguenti:

- Anche questo studio conferma l'importanza di entrambe le funzionalità, acide (acidità di tipo Brønsted) e basiche, per la catalisi della condensazione aldolica;
- La presenza di siti acido-base deboli su Cs/SiO₂, portano alla catalisi della condensazione aldolica, ma non alla disattivazione. Invece, su Cs/Al₂O₃ e Cs/ZrO₂, con siti acido-base più forti, le reazioni che portano alla disattivazione sono maggiori;
- La differente reattività verso la condensazione aldolica dell'allumina e della zirconia (migliore quest'ultima) può essere spiegata in base al tipo di siti acidi presenti. Infatti, l'allumina principalmente contiene siti acidi di lewis, mentre la zirconia contiene siti acidi sia di lewis sia di brønsted. Sebbene i siti di lewis possano essere convertiti a siti di brønsted in presenza d'acqua, sembra che la natura bifunzionale della zirconia sia responsabile della maggiore attività rispetto all'allumina.
- La zirconia è molto stabile anche in presenza d'acqua, purtroppo la selettività in MAA è minore rispetto a quella del catalizzatore a base di Cs/SiO₂.

3.3.5 Condensazione aldolica tra metilpropionato e formaldeide

Mamoru Ai⁴⁵ ha testato diversi catalizzatori a base di idrossidi di metalli alcalini e alcalino terrosi su diversi supporti: il migliore anche in questo caso risulta essere il Cs, mentre l'unico supporto attivo è la silice. La fonte di formaldeide utilizzata è la formalina, per evitare l'idrolisi dell'MMA prodotto è stato aggiunto metanolo in alimentazione. Il rapporto atomico Cs/Si per il catalizzatore è compreso nel range 2,0-2,5. Come è possibile

osservare dalla *Tab. 3.2*, sul catalizzatore a base di CsOH/SiO₂ si ottengono rese del 13% circa (calcolate rispetto a MP) e conversione di MP pari al 15%; aumentando la frazione molare di formaldeide la rese e la conversione aumentano, fino ad arrivare a valori pari al 24% e 37% rispettivamente.

Uno dei primi studi sulla reazione tra metilpropionato e formaldeide è invece quello di Giancarlo Albanesi e Pietro Moggi⁴⁸, dove sono stati utilizzati come catalizzatori per la reazione degli ossidi acidi come Ta₂O₅, WO₃, Nb₂O₅, supportati su silice. Come è possibile osservare dalla *Tab. 3.2*, le prestazioni dei catalizzatori vengono molto influenzate dalla fonte di formaldeide utilizzata: alimentando trioxano i migliori risultati si ottengono sul 10% WO₃/SiO₂, invece, alimentando emiformale, il catalizzatore migliore risulta il 10% Nb₂O₅/SiO₂.

Catalizzatori	Temperatura [°C]	Fonte di HCHO	Frazioni molari di alimentazione [%]	X% MP	S% MMA	Y% MMA
CsOH/SiO ₂	360	formalina	MP/HCHO/metanolo/acqua/azoto 11,5/2,3/17,4/5,7/63	15,1 MMA + MAA	91,3 MMA + MAA	12,3 MMA + MAA
CsOH/SiO ₂	360	formalina	MP/HCHO/metanolo/acqua/azoto 9,6/4,8/14,5/12,5/58,5	37,4 MMA + MAA	64,7 MMA + MAA	24,4 MMA + MAA
10% Ta ₂ O ₅ /SiO ₂	360	trioxano		31,5	28,2	8,9
10% WO ₃ /SiO ₂	360	trioxano	-	30,7	39,1	12
10% Nb ₂ O ₅ /SiO ₂	370	trioxano	-	20,2	33,4	6,75
10% Ta ₂ O ₅ /SiO ₂	360	emiformale	-	7,9	49	3,9
10% WO ₃ /SiO ₂	360	emiformale	-	18,6	15	2,8
10% Nb ₂ O ₅ /SiO ₂	370	emiformale	-	9,8	86,7	8,5
Cs/SBA-15	320	Paraformaldeide	-	28,3	81,4	23
Fe-Cs/SBA-15	320	Paraformaldeide	-	26,8	91,7	24,6
Zr-Fe-Cs/SBA-15	320	Paraformaldeide	-	26	93,4	24,3
Zr-Mg-Cs/SiO ₂	360	Paraformaldeide disciolta in CH ₃ OH	-	55,4	75,3	41,7
Zr-Mg-Cs/TiO ₂	380	Paraformaldeide disciolta in CH ₃ OH	-	56,9	13,5	7,7
Zr-Mg-Cs/Al ₂ O ₃	360	Paraformaldeide disciolta in CH ₃ OH	-	34,4	62,2	21,4
Zr-Mg-Cs/MgO	360	Paraformaldeide disciolta in CH ₃ OH	-	16,5	10,2	1,7

Tab. 3.2 Principali risultati ottenuti sui catalizzatori studiati in letteratura per la reazione tra PA e HCHO. Selettività e rese sono calcolate rispetto MP.

Il terzo studio riportato in *Tab.3.2*, riguarda un catalizzatore a base di Cesio supportato su SBA-15, un nuovo tipo di silice mesoporosa formata da una matrice di canali esagonali, contraddistinta da un'elevata area superficiale specifica ed una migliore stabilità termica e all'idrolisi. Oltre al catalizzatore a base di Cs/SBA-15, sono stati sintetizzati altri catalizzatori contenenti Fe e Zr con percentuali in peso del 0,033 e 0,01 rispettivamente.

La percentuale in peso di Cs con cui si ottengono risultati migliori è del 15% (risultati riportati in tabella), al di sopra l'area superficiale diminuisce, a causa della parziale occlusione dei canali del supporto SBA. Il ferro è stato aggiunto al catalizzatore poiché porta ad una struttura Fe-silicalite, che possiede siti acidi di Brønsted, idonei nella catalisi della condensazione aldolica, lo zirconio invece conferisce un miglioramento del ritardo della perdita di area superficiale. Il catalizzatore a base di Zr-Fe-Cs/SBA-15 garantisce una selettività migliore in MMA rispetto al Cs/SBA-15 e Fe-Cs/SBA-15 (*Tab.3.2*).

Un recente studio di Bin Li et al.⁵⁰ (l'ultimo riportato in *Tab.3.2*), è relativo all'utilizzo di catalizzatori a base di Zr-Mg-Cs depositato su diversi supporti: SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, MgO. Il catalizzatore supportato su SiO₂ è quello che presenta la maggiore attività catalitica e la selettività più elevata in MMA, con l'ottenimento di una delle rese più elevate riscontrabili in letteratura per questa reazione, pari al 41% (calcolata rispetto MP).

3.3.6 Condensazione aldolica con metilpropionato e metanolo

Il metanolo è la fonte di formaldeide selezionata all'interno della nuova via di sintesi dell'acido metacrilico da noi proposta. L'obiettivo è quello di produrre direttamente formaldeide in situ, all'interno del reattore, tramite una reazione di deidrogenazione oppure una deidrogenazione ossidativa. In letteratura, questo tipo di reazione è stata studiata da Mamoru Ai⁵¹ su catalizzatori a base di ossidi di metalli alcalini supportati su SiO₂. Per favorire la trasformazione del metanolo in formaldeide sono stati inseriti dei metalli di transizione all'interno del catalizzatore; il migliore tra questi è risultato essere l'argento⁵². Tale catalizzatore, Ag-Cs/SiO₂, deve essere in grado di reagire selettivamente con il metanolo, senza ossidare la molecola di metilpropionato (MP), e allo stesso tempo essere in grado di catalizzare la condensazione aldolica tra metilpropionato e la formaldeide generata. La reazione è stata provata in assenza di ossigeno (deidrogenazione pura), oppure in presenza di ossigeno (deidrogenazione ossidativa). L'introduzione di ossigeno, però, non deve portare alla degradazione ossidativa del prodotto di condensazione voluto: MMA.

Per migliorare leggermente le rese in MMA è stata aggiunta una piccola quantità di Zr al catalizzatore, ottenendo Ag-Zr-Cs/SiO₂, con rapporto atomico Ag/Zr/Cs/Si=4/10/22/1000. La parte attiva nella catalisi della condensazione aldolica è composta da Zr-Cs/SiO₂, mentre la presenza di Ag permette la trasformazione del metanolo a formaldeide.

Catalizzatori	Temperatura [°C]	Fonte di HCHO	Frazioni molari di alimentazione [%]	X% PA	X% CH ₃ OH	S% MAA	Y% MAA
Ag-Zr-Cs/SiO ₂ 20g	360	Metanolo	MP/metanolo/N ₂ 13,3/20/66,6	15,1	15,92	76	11,59
Ag-Zr-Cs/SiO ₂ 20g	360	Metanolo	MP/metanolo/O ₂ /N ₂ 13/19/2,6/65	18,3	16,67	72	13,12
20g di Zr-Cs/SiO ₂ 1g di Ag-Zr-Cs/SiO ₂	360	Metanolo	MP/metanolo/O ₂ /N ₂ 13/19/2,6/65	20,1	14,51	72,1	14,5

Tab. 3.3 Principali risultati ottenuti sul catalizzatore Ag-Zr-Cs/SiO₂ per la reazione tra MP e CH₃OH. Selettività e rese sono calcolate rispetto MP.

Il catalizzatore è stato provato in assenza e in presenza di ossigeno. In assenza di ossigeno, nelle prime ore di reazione, il prodotto principale ottenuto è il metilisobutirrato (derivante dall'idrogenazione di MMA), in seguito questo diminuisce e contemporaneamente aumenta la produzione di MMA, la quale presenta un massimo per poi calare nuovamente. L'attività in presenza di ossigeno è invece molto più stabile nel tempo, con rese in MMA simili a quelle ottenute in assenza di ossigeno.

Aumentando il contenuto di ossigeno la conversione di MP aumenta, ma la selettività in MMA diminuisce. Inoltre, tramite uno studio in funzione del tempo di contatto (aumentando la quantità di catalizzatore) si è visto, che la deidrogenazione ossidativa del metanolo è molto più rapida (conversione di metanolo a tempo di contatto bassi già molto simile a quella ottenuta a tempi di contatto più alti, diversamente dalla conversione di MP) rispetto alla condensazione alcolica. Quindi, la quantità di catalizzatore necessaria per la deidrogenazione ossidativa è minima, mentre quella necessaria per la condensazione aldolica è molto più elevata. Per questo motivo, l'autore dello studio, ha deciso di utilizzare una miscela di due catalizzatori con massa differente: 1g di Ag-Zr-Cs/SiO₂ per la deidrogenazione ossidativa e 20g di Zr-Cs/SiO₂ per la reazione di condensazione aldolica. Come possiamo vedere dalla Tab. 3.3, questa combinazione ha consentito di raggiungere una resa leggermente maggiore in MMA, pari al 14,5 % calcolata rispetto MP. In Tab. 3.3 sono stati inseriti anche i risultati delle prove effettuate con 20g di Ag-Zr-Cs/SiO₂ in assenza ed in presenza di ossigeno.

4. PARTE SPERIMENTALE

4.1 Catalizzatori

- Eteropoliacidi (POM)

Gli eteropoliacidi e i loro sali, conosciuti anche come poliossometallati (POM) sono utilizzati frequentemente come catalizzatori omogenei ed eterogenei. Sono forme polimeriche di ossoanioni formate dalla condensazione di più di due differenti ossoanioni mononucleari. Elementi acidi come Mo, W, V, Nb e Ta sono presenti come ossoanioni in soluzione acquosa e tendono a polimerizzare per disidratazione a pH appropriato in base dell'elemento e a formare polianioni e acqua.

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati poliossometallati con struttura polianionica di tipo *Keggin* che presentano la formula generica $X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}$ ($M/X=12$), dove X è l'eteroatomo e M è l'atomo addendo. In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati gli eteropoliacidi contenenti Mo e P, appartenenti alla classe di eteropoliacidi con formula $H_3PMo_{12}O_{40}$. Gli eteropoliacidi di tipo *Keggin* (Fig. 4.1) sono costituiti da 12 unità ottaedriche $M_{12}O_{36}$ (M=metallo come Mo, W o V) uniti tra loro dagli ossigeni messi a ponte; al centro della struttura è presente una cavità tetraedrica che può essere riempita da un eteroatomo X di piccole dimensioni come il P. Le unità ottaedriche sono 12 in quanto sono 3 cavità ottaedriche per ogni vertice del tetraedro. Gli ossigeni che non sono a ponte sono quelli apicali legati al metallo centrale dell'unità ottaedrica e sono i responsabili delle proprietà redox di questi composti.

Questi composti risultano interessanti dal punto di vista catalitico in quanto è possibile introdurre vanadio all'interno dell'unità *Keggin*, formando il catalizzatore $H_4PMo_{11}VO_{40}$, che conferisce un miglioramento nelle prestazioni catalitiche⁵³. I sistemi catalitici misti Mo-V di tipo *Keggin* hanno interessanti applicazioni come catalizzatori di ossidazione in reazioni condotte con aria o ossigeno molecolare. Infatti il loro potenziale redox è tale per cui si possano instaurare cicli catalitici dove il POM misto Mo-V dapprima si riduce, ossidando il substrato, quindi si riossida a contatto con l'ossigeno. Questi cicli non sono possibili con il vanadato o il metavanadato presi singolarmente perché, una volta ridotti, non riescono più a essere riossidati dall'ossigeno.

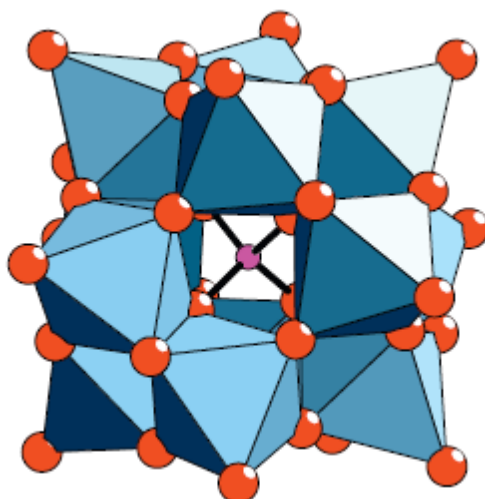


Fig.4.1 Struttura spaziale di un eteropoliacido di tipo Keggin⁵⁴

Dato che questi eteropoliacidi presentano all'interno metalli in alto stato di ossidazione (Mo^{+6} , V^{+5}), generalmente possiedono proprietà ossidanti. Essendo polinucleari, sono possibili più processi di riduzione. Gli elettroni aggiunti vanno a localizzarsi sugli orbitali d dei metalli, senza indurre cambiamenti nella geometria della molecola.

Inoltre, se opportunamente preparati, gli eteropoliacidi possiedono una forte acidità di Brønsted, comparabile in soluzione a quella di acidi minerali forti come H_2SO_4 , HCl e HNO_3 , mentre se utilizzati in forma solida possiedono un'acidità più forte rispetto alle zeoliti³¹.

La sostituzione parziale o completa di atomi di H negli eteropoliacidi con altri elementi di transizione o di metalli alcalini è un buon metodo per migliorare le proprietà strutturali dei solidi, e conduce anche ad un sostanziale miglioramento delle prestazioni catalitiche⁵³.

Gli eteropoliacidi sono molto solubili all'interno di solventi polari, ma possono essere utilizzati anche come catalizzatori eterogenei formando dei Sali dei poliossoanioni con Cs e NH_4^{+55} .

Questa classe di catalizzatori è stata utilizzata nelle reazioni di ammassidazione, deidrogenazione ossidativa, isomerizzazione, alchilazione, disidratazione, alchilazione, ossidazione della metacroleina⁵⁶.

- Bronzi di tungsteno

I bronzi di tungsteno con struttura esagonale (HTB) sono una classe di composti con formula generale $\text{A}_n\text{W}_x^{5+}\text{W}_{(1-x)}^{6+}\text{O}_3$ dove A è un catione come Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ o H^+ , n dipende dalla dimensione del catione e può essere massimo 0,33 con cationi di grandi dimensioni (come Cs^+) e 1 con cationi più piccoli (come Na^+). Il tungsteno presenta due

differenti stati di ossidazione, che conferiscono particolari proprietà al materiale. Le principali caratteristiche sono il colore e la conducibilità elettrica, quest'ultima derivante dalla possibilità di trasportare sia cariche positive, grazie allo spostamento dei cationi M^+ all'interno dei canali, che elettroni grazie ai processi ossido-riduttivi degli atomi di W⁵⁷. I bronzi di tungsteno HTB presentano una struttura che consiste di ottaedri (WO_6) in cui un atomo di W centrale coordina sei atomi di O; questi ottaedri WO_6 condividono i loro vertici a formare canali triangolari, nei quali si possono inserire i cationi di piccole dimensioni, ed esagonali, che possono ospitare anche cationi più grandi⁵⁸. È stato osservato che gli ossidi di tungsteno possono assumere differenti strutture cristalline⁵⁹, ma di particolare interesse è quella esagonale denominata HTB (Fig. 4.2).

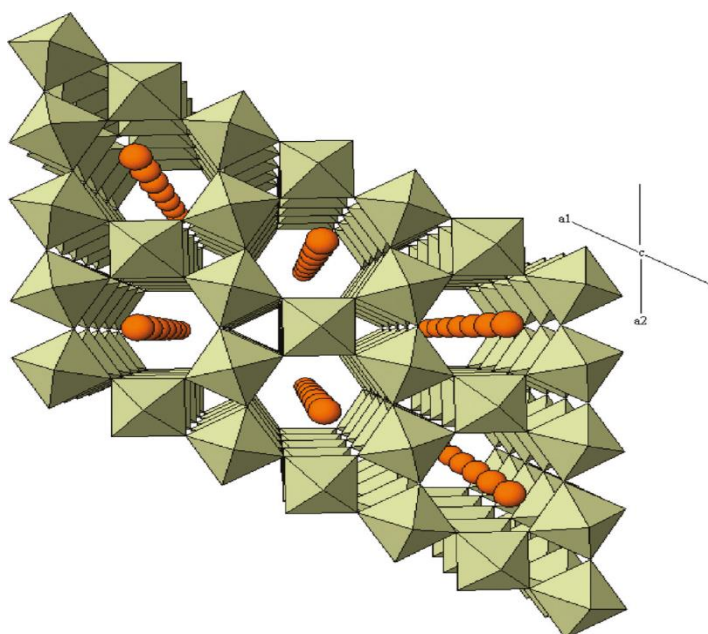


Fig. 4.2 Struttura cristallina dei bronzi di tungsteno esagonali⁶⁰

Gli HTB presentano proprietà acide che possono essere attribuite principalmente agli ioni H^+ presenti nei canali esagonali, e ai gruppi W-OH sulla superficie dell'ossido, siti acidi di Brønsted. La differenza di acidità è notevole rispetto all'ossido di tungsteno monoclino ($m-WO_3$), quest'ultimo presenta un'acidità totale attorno a $20 \mu\text{molNH}_3/\text{g}$, mentre l'ossido di tungsteno con struttura HTB ($h-WO_x$) maggiore di $130 \mu\text{molNH}_3/\text{g}$ ⁶¹. Inoltre, è stato dimostrato che possono essere drogati con elementi che sostituiscono parzialmente il W, come V e Mo che conferiscono proprietà redox al sistema, mentre Nb ne aumenta l'acidità. Le proprietà, sia acide che redox, degli ossidi misti di tungsteno drogati dipendono dai rapporti atomici tra gli elementi che li costituiscono. Inoltre, l'incorporazione di V o Nb aumenta la stabilità termica rispetto alla $h-WO_x$ (corrispondente al bronzo di tungsteno contenenti solo H^+ come cationi), anche quando si lavora in condizioni di ossidazione^{62,61}.

- Alluminofosfati (AIPO)

Gli alluminofosfati sono una classe di composti aventi formula generale AlPO_4 ; essi sono in grado di generare strutture micro e meso-porose costituite da unità di AlO_4 e PO_4 le quali condividono i vertici. Le possibili strutture assumibili dagli AIPO sono svariate, alcune delle quali uguali a quelle assunte dalle zeoliti, poiché il sistema AlPO_4 è isoelettronico al $(\text{SiO}_2)_2$ (Fig. 4.3).

La sintesi degli AIPO viene effettuata per via idrotermale in autoclave, nella quale viene posto un gel ottenuto utilizzando H_3PO_4 , Al_2O_3 e differenti templanti, come la diisopropil ammine o la trietil ammina, che permettono di generare la struttura voluta.

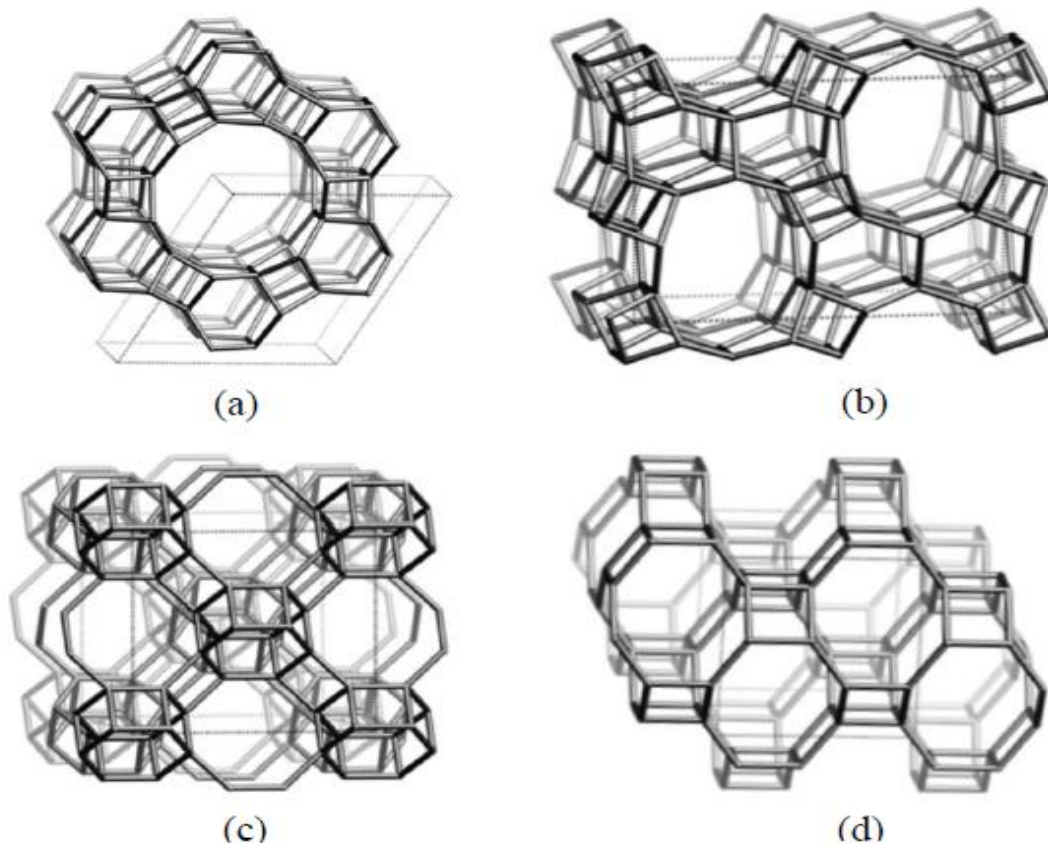


Fig. 4.3 Strutture di alcuni AIPO. (a) AIPO-5 (AFI); (b) AIPO-11 (AEL); (c) AIPO-18 (AEI); (d) AIPO-43 (GIS)⁶³

Gli AIPO possiedono siti acidi sia di Brønsted che di Lewis, la loro quantità può essere modificata variando sia la struttura ma anche la composizione dell'alluminofosfato. La composizione può essere variata mediante il drogaggio con elementi quali Co, Mg, V, Cr, Mn, alcuni dei quali conferiscono anche proprietà redox come per esempio il V.

Di particolare interesse sono gli AIPO-5 drogati con V e Co in quanto il primo incrementa le proprietà redox, mentre il secondo l'acidità. Sui sistemi contenenti vanadio è ancora

aperto il dibattito su come tale elemento sia presente in struttura, in particolar modo sulla presenza o meno del sistema $V=O$ ⁶⁴.

Tali sistemi hanno trovato applicazione nel processo di deidrogenazione ossidativa di alcani leggeri ad olefine in quanto tali sistemi possiedono sia proprietà acido/base sia redox⁶⁵.

Anche nel caso degli AlPO-5 contenenti Co, gli studi si sono incentrati su come tale elemento si presenti all'interno della struttura. È stato osservato che il processo di calcinazione non influisce sullo stato di ossidazione dello ione Co^{2+} , il quale resta tale⁶⁶, ma subisce una distorsione della coordinazione tetraedrica. La sostituzione degli ioni Al^{3+} con gli ioni Co^{2+} e la distorsione della coordinazione comportano una variazione delle proprietà acido/base del sistema in quanto vengono generati sia nuovi legami P-OH, che incrementano i siti acidi Brønsted, sia delle vacanze vicine agli atomi di Co, che incrementano l'acidità secondo Lewis⁶⁷.

Durante questo lavoro di tesi sono stati utilizzati catalizzatori AlPO con struttura amorfa e catalizzatori di tipo VCoAlPO-5 (AFI) con la struttura cristallina (a) rappresentata in Fig. 4.3.

- Ossidi di vanadio supportato su silice (VO_x/SiO_2)

Il pentossido di vanadio, dalla formula minima V_2O_5 , è il composto di vanadio più comune ed utilizzato industrialmente. Questo composto ha una struttura a strati, dove ogni V è legato a 5 O. La struttura è una piramide a base quadrata (Fig. 4.4):

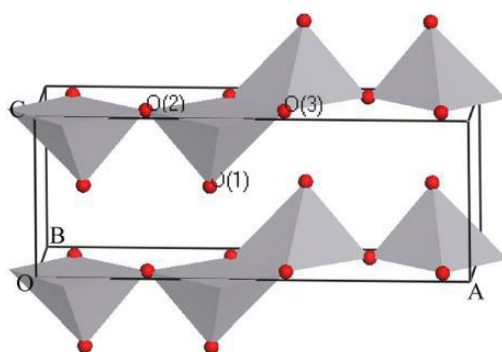


Fig. 4.4 Struttura a strati del V_2O_5 , piramidale a base quadrata e coordinazione degli ossigeni.

Di questi 5 atomi di ossigeno, uno è legato terminalmente ad un solo V, uno a ponte doppio tra 2 V, e tre a ponte triplo tra tre V.

Quando il V_2O_5 viene depositato su SiO_2 è possibile ritrovare diverse strutture e stati di ossidazione del vanadio. La caratteristica comune di tutti i catalizzatori che contengono ossido di vanadio è la presenza di gruppi generici VO_x . Gli ioni di vanadio in queste unità

possono essere presenti in forma tetraedrica, ottaedrica e piramide quadrata⁶⁸. È generalmente accettato che a bassi carichi di ossido di vanadio (<5% in peso V_2O_5) le specie di vanadio presente sulla superficie corrispondono ad unità isolate di VO_4 ; in presenza di maggiori quantità di V_2O_5 sono state ottenute conclusioni contraddittorie in letteratura⁶⁹. In particolare, in condizioni anidre, quattro diversi tipi di specie di vanadio sono state identificate: specie VO_4 isolate contenenti un legame terminale $V=O$ e tre legami a ponte $V-O-$ con il supporto, una superficie polimerica di specie VO_4 contenenti un legame terminale $V=O$ e tre legami a ponte $V-O-V/V-O-$ con il supporto, nanoparticelle di V_2O_5 cristallino e composti ossidi misti o soluzioni solide formate con una parte di ossido del supporto (ad elevate temperature)⁷⁰. Per quanto riguarda le specie monomeriche di VO_4 , sono state proposte diverse modalità attraverso le quali queste unità si possono ancorare agli ossigeni del supporto: (a) tramite due legami con l'ossigeno del supporto, (b) legandosi a tre ossigeni del supporto e con un singolo legame $V=O$, (c) con un solo legame con l'ossigeno del supporto, un singolo legame $V=O$ e un gruppo perossido. Inoltre, sono state proposte anche le forme (e) e (d) che si possono formare in base alle condizioni di misura sperimentali (Fig. 4.5)⁷¹.

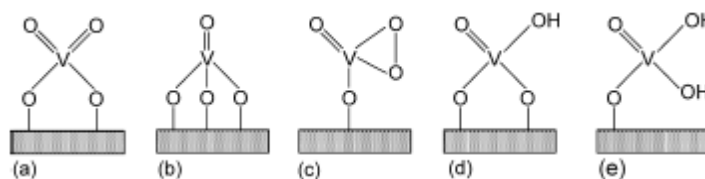


Fig. 4.5 Possibili strutture molecolari delle specie monomeriche VO_4 sul supporto SiO_2 .

Le specie VO_4 monomeriche e polimeriche sono predominanti con basse quantità di vanadio e in presenza di un unico strato di VO_x sulla superficie catalitica, mentre le nanoparticelle di V_2O_5 iniziano a diventare significanti solo quando tutti i siti superficiali sono stati saturati con le differenti specie di vanadio⁷⁰.

Il V_2O_5 amorfo contiene alcuni atomi ridotti di vanadio V^{4+} . Probabilmente sono situati in piramide quadrata VO_5 che possono essere distribuiti in modo casuale e collegati tramite condivisione di un angolo alle catene di tetraedri⁷².

Studi catalitici per molte reazioni di ossidazione hanno dimostrato che le specie VO_4 monomeriche e polimeriche sulla superficie sono generalmente i siti attivi catalitici in catalizzatori di ossido di vanadio supportati, dal momento che le fasi cristalline possiedono pochissimi siti attivi esposti o basso turnover frequency (TOF)⁷⁰. I singoli contributi nei confronti delle prestazioni catalitiche delle specie di VO_4 isolate e in forma polimerica di

VO₄ durante queste reazioni catalitiche, tuttavia, non sono ancora completamente risolti in letteratura.

In presenza d'acqua, può avvenire un'idratazione delle specie di vanadio supportate sulla silice, attraverso diversi passaggi: idrolisi del legame V-O-Si, addizione d'acqua, formazione di oligomeri, formazione di catene di polimeri, formazione di polimeri in 2D ed infine la formazione di una struttura stratificata 2D di V₂O₅·nH₂O⁷¹.

La capacità del vanadio di possedere differenti stati di ossidazione stabili comporta la facile conversione tra ossidi di differente stechiometria attraverso ossidazione o riduzione e si ritiene che sia un fattore importante nell'utilizzo degli ossidi di vanadio come catalizzatore di ossidazione selettiva⁷².

4.2 Sintesi e caratterizzazione dei catalizzatori

I catalizzatori eteropoliacidi sintetizzati possiedono la formula generica Cs_x(NH₄)_yHPMo₁₁VO₄₀ (con x+y uguale a 3) ed uno di questi è stato depositato sul supporto Cs₃PMo₁₂O₄₀ (CPM). I metodi di sintesi utilizzati sono stati reperiti in letteratura^{53,53,54}.

Inizialmente è stato preparato l'acido H₄PMo₁₁VO₄₀ utilizzando MoO₃, V₂O₅ disciolti in acqua distillata e scaldati. In seguito è stato aggiunto H₃PO₄ 85wt%. La soluzione è stata mantenuta a riflusso per 6h, poi concentrata ed infine ricristallizzato il solido risultante. L'acido ottenuto è stato salificato tramite un metodo di coprecipitazione utilizzando CsNO₃ e NH₄HCO₃ sciolti in un piccolo quantitativo d'acqua. Questi in seguito sono stati aggiunti goccia a goccia ad una soluzione acquosa contenente H₄PMo₁₁VO₄₀. Il solido ottenuto è stato filtrato e asciugato a 80°C per 24h. Il catalizzatore finale è stato ottenuto in seguito ad un trattamento termico a 350°C sotto flusso d'aria per 24h, al fine di decomporre i precursori nitrato e bicarbonato. Il supporto Cs₃PMo₁₂O₄₀ (CPM) è stato invece ottenuto nel modo seguente: una soluzione acquosa di Cs₂CO₃ è stata pompata all'interno di una soluzione di H₃PMo₁₂O₄ con un flusso di 2 mL/min e il tutto mantenuto sotto vigorosa agitazione e termostato a 45°C. Dopo due ore il solido è stato recuperato e asciugato a 70°C per 24h, ed in seguito calcinato con una rampa di 2°C/min e isoterma a 350°C per 3h.

I catalizzatori HTB a base di W-V-O e W-Nb-O sono stati sintetizzati dal gruppo di ricerca del Prof. J.M. López Nieto dell'*Instituto de Tecnología Química* dell'Università Politecnica di Valencia⁷³. Per la loro sintesi è stato utilizzato un processo idrotermale

compiuto sul gel ottenuto dalle soluzioni acquose dei precursori di W e V, rispettivamente $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, > 85% wt di WO_3) e VOSO_4 (Sigma Aldrich, $\geq 99,99\%$ wt), acidificando con HCl fino a raggiungere $\text{pH} = 1$, usando differenti rapporti W/V in base alla composizione desiderata. Il gel così ottenuto è stato posto all'interno di un'autoclave in acciaio inox rivestita in Teflon e riscaldata a 175°C per 48 ore a pressione autogena. Dopo tale periodo, il solido presente dentro l'autoclave è stato prelevato mediante filtrazione, lavato e asciugato a 100°C per tutta la notte, dopo la quale è stato compiuto un trattamento termico a 600°C per 2 ore in flusso di N_2 . Il catalizzatore contenente niobio è stato ottenuto utilizzando la stessa metodica, sostituendo però niobio ossalato ($\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NbO}_{20}$) al posto di VOSO_4 ^{61,74}.

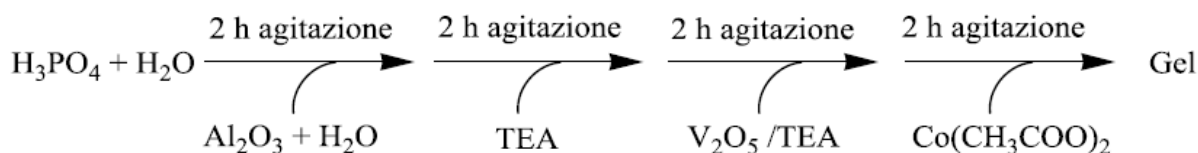
Il catalizzatore a base di fosfato di alluminio (AlPO) è stato sintetizzato precedentemente a questo lavoro di tesi, da un gruppo di ricerca del laboratorio di sviluppi processi del dipartimento di chimica industriale Toso Montanari⁷⁵. È stato utilizzato un metodo adottato dalla letteratura⁷⁶, che consiste nella precipitazione del fosfato di alluminio da una soluzione acquosa. Il precipitato viene quindi filtrato, essiccato e calcinato.

La soluzione contenente il catione metallico (Al^{3+}) è stata preparata sciogliendo AlCl_3 come precursore in acqua; poi 300 ml di soluzione 1 M di acido fosforico sono stati aggiunti sotto agitazione continua, il pH è stato poi portato da valori acidi fino a 7 con una soluzione acquosa di NH_3 al 28%, per promuovere la precipitazione del fosfato metallico. Il precipitato è stato decantato per 3-4 ore, filtrato e quindi lavato con 2000 ml di acqua distillata per rimuovere ioni assorbiti. Infine, il solido bianco è stato essiccato a 120°C e calcinato a 550°C per 3 ore.

Il catalizzatore, prima di essere impiegato, è stato pellettizzato ottenendo dei granuli con dimensioni comprese tra 40 e 60 mesh.

Il catalizzatore a base di fosfato di alluminio drogato con vanadio e cobalto (VCoAlPO) è stato invece sintetizzato dal gruppo di ricerca del Prof. J.M. López Nieto dell'*Instituto de Tecnología Química* dell'Università Politecnica di Valencia⁷³.

La sintesi è stata condotta mediante trattamento idrotermale del gel ottenuto utilizzando come precursori H_3PO_4 (Riedel, 85% wt), Al_2O_3 sottoforma di pseudoboemite (Capatal B Vista, 90% wt), TEA (Aldrich, 99% wt), V_2O_5 (Merch Pro analisi) e $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ e si procede secondo lo schema:



Il gel così ottenuto ha una composizione: $1\text{P}_2\text{O}_5 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : x\text{V}_2\text{O}_5 : y\text{CoO} : z\text{TEA} : 35\text{H}_2\text{O}$ dove x , y , e z corrispondono rispettivamente a 0.05, 0.02, 1.3, il quale subisce un trattamento idrotermale in autoclave in acciaio inox rivestita in Teflon riscaldata a $200\text{ }^\circ\text{C}$ per 16 ore a pressione autogena. Dopo tale periodo il solido viene recuperato mediante centrifugazione a 10000 r.p.m., lavato con acqua distillata, asciugato a $100\text{ }^\circ\text{C}$ per una notte e successivamente calcinato “in situ” all’interno del reattore. Il solido è stato caricato nel reattore sotto forma di polvere.

Il catalizzatore a base di ossido di vanadio supportato su silice (VO_x/SiO_2) è stato sintetizzato durante il periodo di tesi, utilizzando metavanadato d’ammonio (NH_4VO_3) come precursore, aggiunto ad una soluzione acquosa, la quale viene termostata a $40\text{ }^\circ\text{C}$ e mantenuta in agitazione. Dopo completa dissoluzione del metavanadato viene aggiunta la silice. La soluzione viene mantenuta un’ora in queste condizioni. In seguito si porta la miscela di reazione all’evaporatore rotante dove viene tirata a secco. Il solido poi è stato inserito in stufa a $120\text{ }^\circ\text{C}$ per 3 ore e calcinato con rampa di $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ fino a $600\text{ }^\circ\text{C}$, isoterma mantenuta per 4 ore. La quantità di reagenti utilizzati era tale da ottenere un catalizzatore al 4% in massa di V_2O_5 su silice. Il catalizzatore è stato inserito nel reattore sotto forma di polvere.

L’area superficiale e la porosità sono state determinate mediante adsorbimento di N_2 liquido da parte dei campioni, dopo degasaggio sotto vuoto a $250\text{ }^\circ\text{C}$, utilizzando un sistema Micromeritics ASAP 2020. I dati sono stati trattati in accordo con il metodo BET.

La determinazione dell’acidità dei catalizzatori è stata effettuata mediante degli esperimenti di desorbimento con ammoniaca in programmata di temperatura (NH_3 -TPD).

Una tipica analisi TPD consiste in tre step principali:

- Pretrattamento del catalizzatore con una rampa di $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ fino a $400\text{ }^\circ\text{C}$, fase isoterma per 30 minuti, con un flusso $20\text{ mL}/\text{min}$ di He;
- Raffreddamento a $100\text{ }^\circ\text{C}$ e assorbimento di ammoniaca, utilizzando NH_3 al 30% in $20\text{ mL}/\text{min}$ di flusso di He per 30 min;
- Desorbimento di NH_3 in un flusso $20\text{ mL}/\text{min}$ di He, con una rampa di temperatura di $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, fino a $500\text{ }^\circ\text{C}$, e con isoterma finale per 40 min.

4.3 Prove di reattività

Le prove catalitiche sono state condotte utilizzando un impianto di laboratorio che lavora in fase gas, il cui schema è riportato in Fig. 4.6, che può essenzialmente essere suddiviso in tre zone: alimentazione, reazione e analisi.

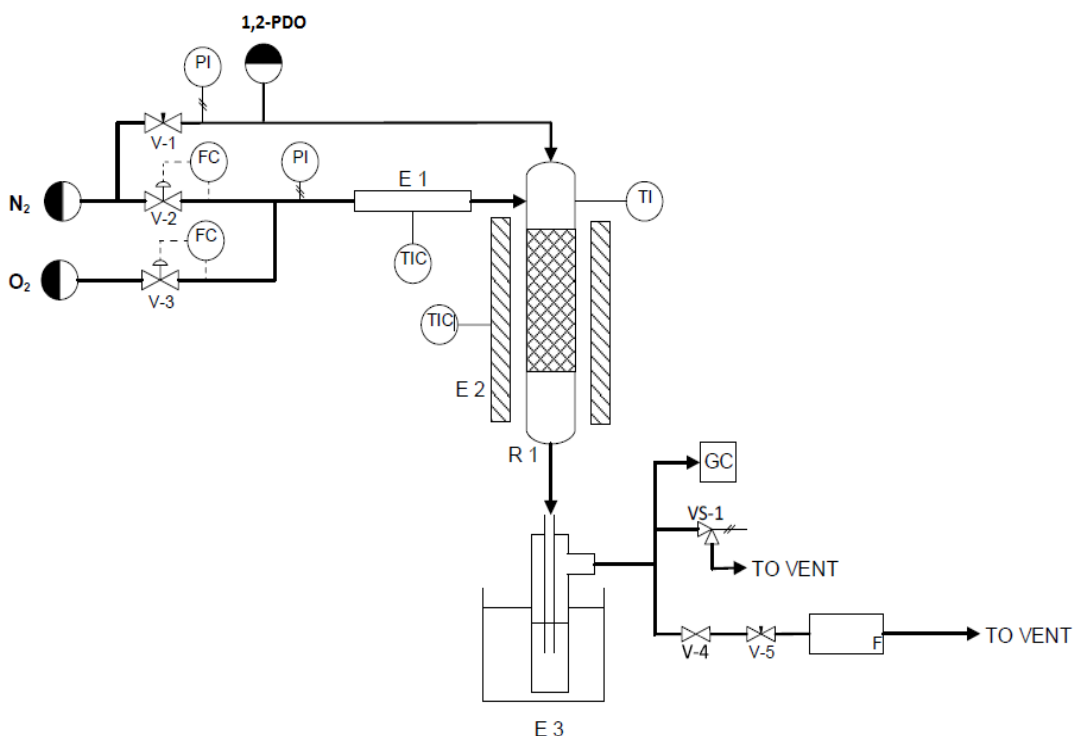


Fig. 4.6 Schema dell'impianto utilizzato per le prove catalitiche.

- Zona di alimentazione

L'alimentazione al reattore è composta da una parte liquida e una gassosa a temperatura ambiente. La parte liquida consiste in 1,2-PDO (in soluzione acquosa), acido propionico, metanolo, propionaldeide, acroleina; in base al tipo di prova effettuata. La parte liquida viene iniettata in linea mediante una siringa inserita in una pompa a portata variabile. Una portata di N₂ (circa 7 mL/min), regolata tramite una valvola a spillo V-1 (circa 7 ml/min) viene alimentata nella linea del 1,2-PDO, dove l'azoto funziona da carrier e permette lo scorrimento della soluzione all'interno della linea. Un tubo capillare, porta la soluzione reagente all'interno del reattore, e la sua estremità viene posta pochi centimetri sopra il letto catalitico. Il capillare non viene termostato, perché l'1,2-PDO, o in generale il reagente, viene alimentato in fase liquida e vaporizza istantaneamente al di sopra del letto catalitico una volta fuoriuscito dal tubo capillare. L'alimentazione con tubo capillare permette la fuoriuscita del reagente sotto forma di goccia e facilita l'evaporazione del reagente.

Altri reagenti differenti da 1,2-PDO, se solubili in acqua alle concentrazioni richieste dalle condizioni di reazioni, verranno alimentati in soluzione acquosa, mentre, se insolubili in acqua, verranno alimentati separatamente: una siringa dedicata ad H₂O ed un'altra dedicata all'effettivo reagente (ad esempio la Propionaldeide). Nel caso delle prove di reattività relative alla reazione di condensazione tra Acido Propionico e Metanolo, questi reagenti sono stati alimentati in forma pura e separatamente, tramite due diverse pompe: in modo tale da poter variare più velocemente la quantità dei due reagenti iniettati.

L'O₂ e la restante parte di N₂ necessaria, vengono inviati in testa al reattore attraverso un differente ingresso, previo riscaldamento mediante una fascia riscaldante (E1), in modo da evitare che arrivino freddi nel reattore. Le portate dei gas vengono regolate tramite l'utilizzo di mass-flow meter (FC), collegati ad una centralina di controllo, mentre l'effettiva misurazione della portata viene effettuata con l'ausilio di un flussimetro a bolle (F).

- Zona di reazione

Il reattore (R-1) è costituito da un tubo in quarzo, nel quale è presente un setto poroso dove viene posto il catalizzatore. Il reattore viene inserito all'interno di un forno verticale (E-2). Un'attenzione particolare va dedicata al fatto che il setto poroso venga collocato alla giusta altezza, nella zona isoterma del reattore. La temperatura viene impostata in modo tale da ottenere la temperatura desiderata sul letto catalitico, la quale viene misurata attraverso una termocoppia inserita a diretto contatto con esso.

L'uscita del reattore è collegata a tre gorgogliatori posti in serie contenenti acqua distillata e posti in un bagno di ghiaccio (E-3), così da poter accumulare le specie condensabili e separare queste specie da quelle incondensabili. Una parte degli incondensabili uscente dai gorgogliatori viene inviata al GC con rilevatore TCD per condurre l'analisi on-line. L'impianto opera con una pressione leggermente superiore a quella atmosferica, circa 1,2-1,3 Atm, in modo tale da favorire l'invio dei gas al GC. La leggera sovrappressione viene generata mediante una valvola a spillo (V-5) posta a valle del reattore.

- Sistema di analisi

L'analisi dei prodotti di reazione viene effettuata sia online per la determinazione della composizione della miscela di gas in uscita dal reattore, sia offline per l'analisi del condensato presente all'interno dei gorgogliatori. Entrambe le analisi vengono eseguite mediante gascromatografia utilizzando uno strumento HP-5890 series II, con Ar come gas carrier.

Il campionamento dei gas per l'analisi on-line viene compiuto con l'ausilio di un loop gestito da valvole pneumatiche automatizzate. L'analisi on-line viene effettuata utilizzando due colonne in parallelo, una Silica Plot per separare CO₂, etilene e propilene dalla miscela di gas rimanente e una Molecular Sieve per separare H₂, N₂, O₂ e CO. Gli eluiti vengono inviati al sistema di rivelazione di tipo TCD, nel quale viene sfruttata la differente conducibilità termica del gas carrier derivante dalla presenza degli eluiti.

L'analisi del condensato viene effettuata mediante il metodo dello standard interno. Un volume noto di acido valerico, 50 µL, viene quindi aggiunto ad ogni campione di condensato, in seguito iniettato all'interno della camera di vaporizzazione del GC mediante una microsiringa ed eluito all'interno della colonna dal gas carrier (Argon). La colonna utilizzata per l'analisi è una semicapillare ZB-FFAP (glicole polietilenico trattato con acido nitrotetrefalico) che permette di separare alcoli, aldeidi e acidi carbossilici. Gli eluiti vengono rivelati mediante un detector a ionizzazione di fiamma (FID), il quale sfrutta la corrente ionica che si genera quando l'eluito viene ionizzato mediante una fiamma; la fiamma viene generata alimentando aria e H₂ al FID.

I cromatogrammi restituiti dalle due analisi presenteranno una serie di picchi, ciascuno corrispondente ad un determinato composto, con un'area proporzionale alla concentrazione della sostanza. Al fine di ottenere il valore numerico delle concentrazioni degli analiti sono state effettuate delle rette di taratura dei composti di interesse. Nel caso della miscela contenente i condensabili, queste sono state realizzate iniettando diverse soluzioni a concentrazione nota e crescente per ciascun analita, mantenendo costante la quantità di standard interno. In un intervallo di concentrazioni, all'interno del quale bisogna aver cura di rientrare con la concentrazione del nostro campione da analizzare, l'interpolazione dei dati della taratura è, con buona approssimazione, lineare. La retta ottenuta tramite interpolazione lineare è quindi la retta di taratura, il cui coefficiente angolare è detto *fattore di risposta (F.R)*. Nello specifico, le rette di taratura sono state realizzate direttamente con le moli del composto presente in soluzione e non con una concentrazione; tali rette di taratura possiedono la seguente equazione:

$$\frac{A_i}{A_{S.I.}} = F \cdot R_i \frac{mol_i}{mol_{S.I.}}$$

Dove A_i è l'area della specie i-esima, A_s l'area dello standard interno, mol_i la quantità di moli della specie i-esima e mol_s la quantità di moli dello standard interno aggiunte.

Le tarature degli incondensabili (*CO*, *CO*₂, *etilene*, *O*₂) sono state effettuate utilizzando un campione standard di gas contenuto in una bombola, di cui si conosceva la composizione esatta degli analiti presenti. L'equazione della retta di taratura è stata ottenuta interpolando i punti sul grafico, ponendo sull'asse delle ascisse le frazioni molari del componente incondensabile *i*-esimo e su quello delle ordinate i valori delle aree dei picchi cromatografici.

I prodotti di reazione sono stati identificati mediante analisi dei gas uscenti dal reattore utilizzando un gascromatografo Agilent Technologies 6890N accoppiato a uno spettrometro di massa Agilent Technologies 5973 Inert. Questo tipo di analisi è solo qualitativa, l'analisi quantitativa viene effettuata come illustrato precedentemente.

In particolare, per la trasformazione one-pot di 1,2-PDO ad acido propionico, sono state effettuate le tarature per le seguenti specie chimiche: *CO*, *CO*₂, *etilene*, *O*₂, *acetaldeide*, *propionaldeide*, *acroleina*, *metacroleina*, *acetone*, *1-propanolo*, *alcol allilico*, *1,2-propandiolo*, *acido acetico*, *acido propionico*, *acido acrilico*, *acido metacrilico*, *2-metil-1,3-diossolano*; quest'ultimo è stato utilizzato per la taratura dei diossolani

Per la reazione di condensazione tra acido propionico e metanolo sono invece state aggiunte le tarature dei seguenti composti: *metilpropionato*, *metilisobutirrato*, *metilmetacrilato*, *3-pentanone*, *metanolo*.

Le condizioni di reazione verranno elencate all'interno delle didascalie di ogni grafico riportato all'interno della tesi. Il Time Factor è calcolato come il rapporto tra la massa di catalizzatore (g) e il flusso totale di gas (mL/min oppure mL/s, misurato a temperatura ambiente), ed è stato variato caricando quantità differenti di catalizzatore e mantenendo costante il flusso totale. Le frazioni molari dei reagenti sono state variate cambiando la concentrazione dell'alimentazione e le portate dei due gas. La durata delle prove di reattività è in media attorno ai 60 minuti di reazione, poiché il processo si stabilizza in pochi minuti.

4.4 Elaborazione dati

L'elaborazione dei risultati ottenuti dalle analisi cromatografiche consiste nel quantificare le specie prodotte dalla reazione e quindi poter calcolare i valori di conversione, resa, selettività e bilancio al carbonio.

La quantità in moli dei composti uscenti (mol_i^{out}) al termine della prova di reattività, viene calcolata tramite la seguente formula per le specie incondensabili:

$$mol_i^{out} = \frac{A_i}{F.R.i}$$

e per le specie condensate all'interno dei gorgogliatori:

$$mol_i^{out} = \frac{A_i \cdot mol_{S,I}}{F.R.i \cdot A_{S,I}}$$

Dove A_i e $F.R.i$ sono rispettivamente l'area del picco cromatografico della specie i -esima e il suo fattore di risposta determinato mediante la retta di taratura; $mol_{S,I}$ e $A_{S,I}$ sono rispettivamente la quantità in moli e l'area del picco cromatografico dello standard interno aggiunto al campione.

Di seguito viene riportata l'elaborazione dati utilizzata per la reazione a partire da 1,2-propandiolo.

Poiché le specie ottenute hanno un numero differente di atomi di C, le moli delle specie vengono riportate in moli di C ($mol C_i^{out}$):

$$mol C_i^{out} = z_i \cdot mol_i^{out}$$

dove z_i è il numero di carboni del composto i -esimo.

I valori di conversione del reagente X_R , resa delle singole specie Y_i , e selettività delle stesse, S_i , e il bilancio al carbonio sono calcolati mediante le seguenti formule:

$$X_R = \frac{mol C_R^{in} - mol C_R^{out}}{mol C_R^{in}} \times 100$$

$$Y_i = \frac{mol C_i^{out}}{mol C_R^{in}} \times 100$$

$$S_i = \frac{Y_i}{X_R} \times 100$$

$$Bilancio\ al\ C = \frac{mol C_{TOT}^{out}}{mol C_{TOT}^{in}} \times 100$$

dove $mol C_R^{in}$ è il numero di moli in ingresso del reagente, le quali vengono calcolate misurando la variazione di peso della siringa utilizzata per l'iniezione del reagente, $mol C_{TOT}^{out}$ le moli totali di carbonio uscenti al termine della prova di reattività, $mol C_{TOT}^{in}$ le moli totali di carbonio entranti (corrispondenti a quelle del reagente/i). Inoltre è necessario calcolare l'ammanco nel bilancio al carbonio e cercare di capire da cosa

potrebbe essere causato. L'ammancio nel bilancio al carbonio è un parametro che verrà spesso utilizzato durante la discussione dei risultati, ed è così definito:

$$\text{Ammancio al Bilancio al C \%} = 100 - \text{Bilancio al C \%}$$

L'ammancio al bilancio potrebbe essere causato dalla formazione di eventuali prodotti pesanti, cioè tutti quei prodotti altobollenti che non vengono eluiti dalla colonna cromatografica, o che si depositano sulla superficie del catalizzatore o sulle pareti del reattore. Essi vengono calcolati per differenza della somma delle selettività:

$$S_{\text{pesanti}} = 100 - \sum_i S_i = Y_{\text{pesanti}} \text{ se } X_R = 100\%$$

Oltre che dai composti pesanti, l'ammancio nel bilancio al carbonio potrebbe anche essere causato dalla formazione di specie leggere che, o non sono "visibili" al detector del sistema d'analisi, come nel caso della formaldeide e dell'acido formico, oppure che non si riescono ad accumulare nei gorgogliatori, come nel caso del dimetiletere. Utilizzando la definizione di selettività in pesanti come definita precedentemente, includeremmo perciò anche quei composti sovraindicati all'interno della categoria pesanti, quando in realtà non lo sono. In maniera più generale possiamo quindi riferirci semplicemente ad un ammanco nel bilancio al carbonio, causato principalmente dalla formazione di composti pesanti, ma, oltre a questi, dalla presenza alcuni composti che non si riescono ad analizzare e di conseguenza non vengono contabilizzati nel bilancio al carbonio. Nel corso dell'elaborato si è quindi deciso di riportare solamente l'ammancio nel bilancio al carbonio e non utilizzare una selettività in pesanti, poiché come spiegato, in questo specifico caso (dovuto al sistema d'analisi utilizzato), potrebbe non essere rappresentativa dell'effettiva formazione di pesanti.

Oltre ai prodotti di cui è stata costruita la retta di taratura, durante la reazione vengono ottenuti altri prodotti in quantità troppo basse da poter essere identificati e determinati singolarmente. Per tenere conto di questi sottoprodotti, denominati "Altro", il loro numero di moli è stato calcolato utilizzando come fattore di risposta e numero di atomi di carbonio rispettivamente la media dei fattori di risposta e la media degli atomi di carbonio delle specie note.

Per quanto riguarda invece l'elaborazione dati relativa alla reazione tra acido propionico e metanolo, il calcolo della resa (Y_i) è stato effettuato utilizzando direttamente il quantitativo di moli ottenute e tenendo in considerazione il coefficiente stechiometrico della reazione, nel modo seguente:

$$Y_i = \frac{mol_i^{out} \cdot \nu_R}{mol_R^{in} \cdot \nu_i}$$

dove ν_R è il coefficiente stechiometrico del reagente e ν_i è quello del composto i -esimo. Poiché la reazione coinvolge due differenti reagenti, la resa può essere calcolata sia rispetto all'acido propionico sia rispetto al metanolo. Per il calcolo della selettività: dividendo Y_i per la conversione dell'acido propionico otterremo S_i calcolata rispetto all'acido propionico, dividendo invece per la conversione del metanolo otterremo S_i calcolata rispetto al metanolo. Il calcolo per il bilancio al carbonio rimane invariato.

Infine, occorre far notare, che i valori di conversione, rese e selettività sono valori medi calcolati sull'intero tempo della prova di reattività, cioè non è possibile conoscere il comportamento del catalizzatore durante il suo utilizzo (a tempi inferiori del tempo di durata della prova di reattività), questo perché si utilizza un accumulo acquoso in cui condensare i prodotti di reazione e non viene effettuata un'analisi online dei prodotti (a parte per i composti incondensabili).

5. RISULTATI E DISCUSSIONI

5.1 Caratterizzazione dei catalizzatori

Come possiamo notare dalla *Tab. 5.1* i catalizzatori che presentano il maggior numero di siti acidi sono il catalizzatore a base W-Mo-V-O e gli alluminofosfati AlPO e VCoAlPO. In particolare, il catalizzatore AlPO⁷⁵ possiede una quantità di siti acidi molto elevata, pari a $865 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3}\text{g}^{-1}$, così come anche un'elevata quantità di siti acidi su area superficiale, pari a $5,8 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3}\text{g}^{-1}$. Il catalizzatore VCoAlPO invece presenta un elevato numero di siti acidi su grammo di catalizzatore, ma possiede anche un'elevata area superficiale a causa della struttura di tipo zeolitico del materiale: di conseguenza, la quantità di siti acidi rapportati all'area superficiale è bassa.

L'area superficiale dei catalizzatori eteropoliacidi (i primi tre campioni inseriti in *Tab.5.1*) e del VO_x/SiO_2 è stata misurata all'interno del laboratorio di sviluppo processi catalitici del Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" dell'Università di Bologna. Le caratterizzazioni dei catalizzatori a base W-V-O sono riportate nel riferimento⁶¹ presente in letteratura, con il nome di WV-2, WV-3, WV-4, WV-5. Le caratterizzazioni del W-Mo-V-O sono riportate nel riferimento⁷⁷ con il nome di WMoV-3.

Campione	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	NH ₃ - TPD ^[a] (μmol _{NH3} g ⁻¹)	NH ₃ - TPD ^[c] (μmol _{NH3} m ⁻²)
Cs _{1,5} (NH ₄) _{1,5} H	51	-	-
Cs _{2,5} (NH ₄) _{0,5} H	50	-	-
40APMV/CPM	23	-	-
W ₁ V _{0,2} ^[b] (W-V-O)	19,0	72,3	3,8
W ₁ V _{0,3} ^[b] (W-V-O)	20,6	76,3	3,7
W ₁ V _{0,4} ^[b] (W-V-O)	23,8	107,0	4,5
W ₁ V _{0,5} ^[b] (W-V-O)	21,0	112,0	5,3
W ₁ Mo _{0,5} V _{0,1} ^[b] (W-Mo-V-O)	38,0	129,0	3,4
(VO) ₂ P ₂ O ₇ (VPP)	41	90	2,2
W ₁ Nb _{0,40} ^[b] (W-Nb-O)	28,3	121	4,3
AlPO	150	865	5,8
VCoAlPO-5	298	331	1,1
VO _x /SiO ₂	30	-	-

Tab. 5.1 Caratteristiche dei catalizzatori utilizzati. [a]NH₃-TPD = desorbimento di ammoniaca in programma di temperatura; quantità di NH₃ adsorbita in μmol_{NH3}g⁻¹. [b] rapporti atomici nel gel di sintesi. [c]quantità di siti acidi su area superficiale in μmol_{NH3}m⁻².

Per quanto riguarda il catalizzatore W-Nb-O le caratterizzazioni sono presenti nel riferimento⁷⁴. Le caratterizzazioni del catalizzatore VCoAlPO e VPP sono infine riportate nel riferimento⁷⁸.

5.2 Reazione one-pot da 1,2-Propandiolo ad Acido Propionico

In letteratura non sono presenti studi riguardanti la sintesi one-pot in fase gas dell'acido propionico da 1,2-PDO. Quindi, non avendo riferimenti precedenti ai nostri studi, è stato fatto riferimento alla letteratura relativa ai due stadi separati della reazione ed all'esperienza maturata con una reazione molto simile: la reazione di sintesi one-pot dell'acido acrilico da glicerolo. Questo tipo di reazione in fase gas è stata studiata precedentemente sullo stesso impianto che è stato utilizzato durante questo lavoro di tesi, e presenta sempre uno stadio di disidratazione (precisamente una doppia disidratazione) e

uno di ossidazione. L'Acroleina è il prodotto intermedio derivante dalla doppia disidratazione⁶¹.

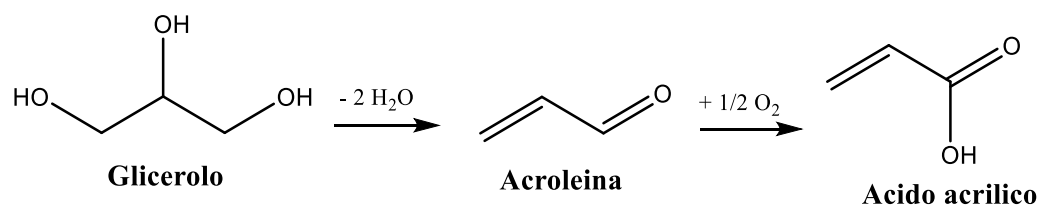


Fig. 5.1 Formazione di Acido Acrilico da Glicerolo.

Anche questa reazione richiede un catalizzatore bifunzionale con proprietà acide e redox⁷⁹. Inoltre, entrambe le reazioni di disidratazione selettiva alla corrispondente aldeide, sia quella di 1,2-PDO che quella di glicerolo, richiedono siti acidi di media forza, preferibilmente di tipo Brønsted³³. Il percorso di reazione è simile per entrambe le molecole: l'acidità va ad agire sul gruppo ossidrile secondario protonandolo, con la successiva eliminazione dello ione idronio, che rigenera in seguito il sito acido di Brønsted. Il meccanismo disidratativo illustrato porta alla formazione del prodotto di disidratazione da noi desiderato: acroleina nel caso del glicerolo⁸⁰, propionaldeide nel caso dell'1,2-PDO³³.

Perciò, come prima cosa, all'interno del laboratorio di sviluppo processi catalitici del dipartimento di chimica industriale "Toso Montanari", in lavori di tesi precedenti, è stata studiata la conversione di 1,2-PDO impiegando gli stessi catalizzatori che avevano dato buoni risultati nella reazione di trasformazione one-pot del glicerolo ad acido acrilico.

La presenza d'acqua all'interno dell'ambiente di reazione sembra essere favorevole per entrambe le reazioni che avvengono nel processo. Nella reazione di disidratazione si previene la formazione di coke e composti pesanti sulla superficie del catalizzatore, si mantiene l'acidità di Brønsted e la si aumenta mediante il suo assorbimento sui siti acidi di Lewis¹⁸. Nella reazione di ossidazione, invece, l'acqua facilita il desorbimento degli acidi carbossilici dalla superficie del catalizzatore, evitando la loro seguente ossidazione totale a dare CO_x, oltre che velocizzare la riossidazione del catalizzatore^{34,81}.

Il time factor è stato mantenuto costante a 0,01 g*min/ml, molto simile a quello utilizzato in alcune prove della reazione di trasformazione diretta del glicerolo ad acido acrilico. Per quanto riguarda invece le temperature, sono stati utilizzati valori inferiori (200°C è la temperatura minima provata da 1,2-PDO mentre per il glicerolo è 270°C), in quanto 1,2-PDO ha una temperatura di ebollizione inferiore a quella del glicerolo. L'agente ossidante utilizzato è ossigeno molecolare (O₂).

Vista l'analogia di queste reazioni e per poter fare un confronto più immediato tra le due diverse reazioni, si è deciso di utilizzare la stessa composizione di alimentazione dei reagenti, cioè: 1,2-PDO/O₂/H₂O/N₂=2/4/40/54 mol%.

In riferimento alla reazione one-pot da glicerolo ad acido acrilico, negli studi effettuati precedentemente all'interno del laboratorio, particolarmente efficaci sono risultati essere dei catalizzatori a base di bronzi di tungsteno a struttura esagonale (HTB), dove gli atomi di W possono essere parzialmente sostituiti da altri elementi come V e/o Mo, in grado di conferire proprietà redox. L'acidità deriva invece dalla presenza di cationi H⁺ all'interno delle cavità esagonali e ai gruppi W-OH presenti sulla superficie del catalizzatore⁵⁸. Inizialmente, sono stati testati catalizzatori a base di W-V-O, con i quali è stata raggiunta una resa massima del 25% in acido acrilico⁶¹. In seguito, l'inserimento di niobio (Nb) all'interno della struttura, ha garantito un miglioramento nella resa massima in acido acrilico, pari al 34%⁷⁴. L'aggiunta di Nb favorisce lo stadio di disidratazione del glicerolo, principalmente grazie all'incremento delle proprietà acide, sia in termini di acidità totale che di rapporto Bronsted/Lewis⁸². Successivamente è stato introdotto il molibdeno (Mo) in combinazione con il vanadio, per migliorare le caratteristiche redox del catalizzatore, ottenendo il catalizzatore W-V-Mo-O. Lo stadio di ossidazione è risultato infatti essere quello limitante nella reazione di sintesi one-pot. Per questo motivo sono state eseguite delle prove aumentando la percentuale di ossigeno presente in alimentazione, per favorire l'ossidazione dell'acroleina. Sui bronzi di tungsteno contenenti Mo, è stato evidenziato che la conversione di ossigeno è sempre alta, a significare che l'aggiunta del molibdeno facilita il processo di ossidazione e consente di raggiungere rese maggiori in acido acrilico. Il niobio non è più stato introdotto perché si è visto che la combinazione di vanadio e molibdeno garantiva già le caratteristiche acide necessarie per la fase di disidratazione.

Su W-V-Mo-O è stata ottenuta la resa massima in acido acrilico del 51%, utilizzando composizione di alimentazione uguale a Glicerolo/O₂/H₂O/N₂=6/12/40/42 mol%⁶². Su questo catalizzatore, il tungsteno riveste un ruolo nella disidratazione del glicerolo ad acroleina, il vanadio ossida l'acroleina ad acido acrilico ed infine l'aggiunta di molibdeno modera le forti proprietà ossidanti del vanadio⁶².

La trasformazione one-pot da glicerolo ad acido acrilico è stata precedentemente provata, all'interno del laboratorio, utilizzando anche catalizzatori a base di pirofosfato di vanadile (VPP) e VCoAlPO. I migliori risultati ottenuti in termini di resa di acido acrilico sono stati rispettivamente pari al 28 e 12%⁷⁸.

Per quanto riguarda invece la reazione one-pot da 1,2-propandiolo ad acido propionico, i catalizzatori testati nei lavori di tesi precedenti sono stati un campione commerciale (Dupont) di VPP⁸³ e i catalizzatori a base di bronzi di tungsteno a struttura esagonale (HTB) con inserimento di elementi, come V e/o Mo, in grado di conferire proprietà redox⁵⁸. Il VPP si è rivelato un catalizzatore molto attivo nella conversione dell'1,2-PDO, ma poco selettivo in acido propionico; la massima selettività in acido propionico ottenuta è stata del 4% a 380°C. Per quanto riguarda i catalizzatori di tipo HTB sono stati testati gli ossidi misti di W-V-O⁶¹ e W-Mo-V-O⁷⁷, che hanno mostrato prestazioni confrontabili tra di loro nella reazione one-pot, e superiori rispetto a quelle ottenute impiegando il VPP: anche gli HTB sono molto attivi nella conversione dell'1,2-PDO, ma meno selettivi nello stadio di disidratazione a propionaldeide e più selettivi in quello di ossidazione ad acido propionico rispetto al VPP. La massima selettività in acido propionico ottenuta con gli HTB è stata circa 11-12% a 260°C⁸⁴; molto minore rispetto a quella ottenuta alimentando glicerolo nelle stesse condizioni⁶².

Visti i risultati poco soddisfacenti ottenuti con questi catalizzatori, la prima parte del presente lavoro di tesi si è incentrata sul proseguimento di test catalitici con differenti catalizzatori.

I catalizzatori provati sono i seguenti:

- Eteropoliacidi (POM);
- Bronzi di tungsteno contenenti V con diverse composizioni (W-V-O) oppure Nb (W-Nb-O);
- Fosfato di Alluminio (AlPO);
- VO_x supportato su silice;
- Fosfato di Alluminio drogato con Vanadio e Cobalto (VCoAlPO).

Alcuni di questi possiedono esclusivamente caratteristiche acide, AlPO e W-Nb-O, sono stati testati per studiare lo stadio di disidratazione. Tutti gli altri catalizzatori invece presentano caratteristiche bifunzionali di tipo acido-redox.

5.2.1 Eteropoliacidi (POM)

- Trasformazione di 1,2-PDO ad acido propionico

Sono stati utilizzati tre differenti catalizzatori di tipo eteropoliacido, con struttura di tipo Keggin. Al fine di preservare i poliossometallati (POM) da un veloce collasso strutturale verso una fase più densa e per migliorare le proprietà strutturali è stata effettuata una parziale salificazione degli eteropoliacidi con i cationi Cs^+ e NH_4^+ , che contemporaneamente conduce ad un sostanziale miglioramento delle prestazioni catalitiche^{56,31}.

In particolare, il catalizzatore denominato in breve 40APMV/CPM, è formato dalla fase attiva 40 wt. % $(\text{NH}_4)_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (40APMV) supportata su $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (CPM).

La formula chimica completa dei catalizzatori denominati in breve $\text{Cs}_{1,5}(\text{NH}_4)_{1,5}\text{H}$ e $\text{Cs}_{2,5}(\text{NH}_4)_{0,5}\text{H}$ è rispettivamente $\text{Cs}_{1,5}(\text{NH}_4)_{1,5}\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ e $\text{Cs}_{2,5}(\text{NH}_4)_{0,5}\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$.

Questa classe di catalizzatori potrebbe essere ideale per la catalisi della trasformazione diretta del 1,2-PDO, poiché presentano una forte acidità di Brønsted e l'inserimento di vanadio all'interno della struttura conferisce proprietà redox, generando quindi un catalizzatore bifunzionale acido-redox³¹. Inoltre, gli eteropoliacidi sono stati utilizzati con successo in letteratura per la disidratazione di 1,2-PDO²⁷.

All'interno dei *Graf. 5.1* vengono riportati i risultati ottenuti (rese e conversione 1,2-propandiolo) sui tre eteropoliacidi testati in funzione della temperatura, nell'intervallo 200-350 °C.

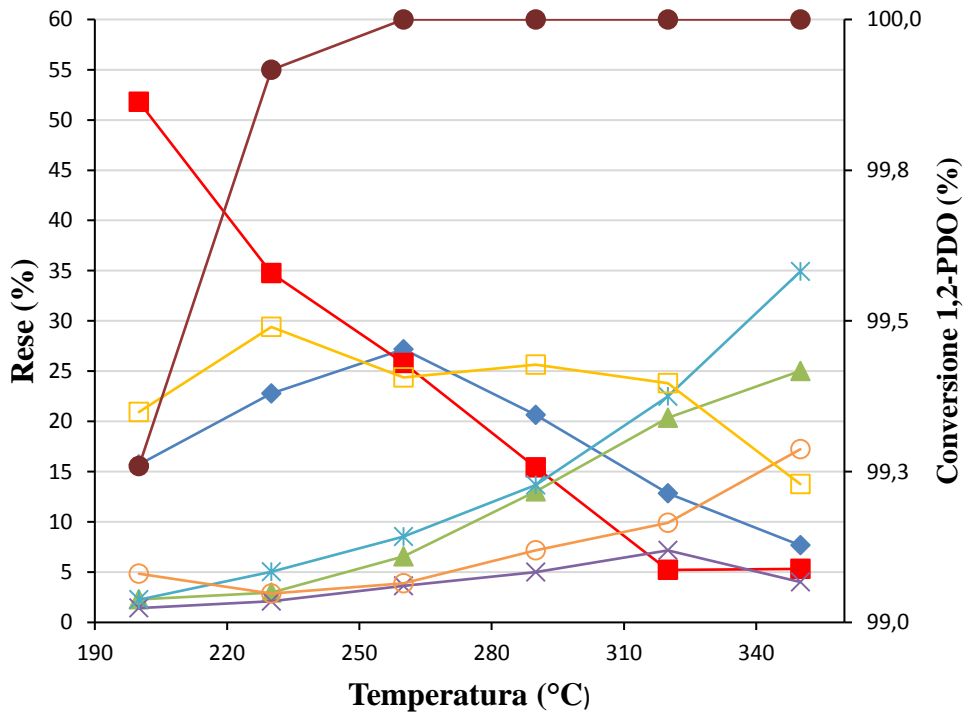
Sono state mantenute costanti le altre condizioni di reazione: frazioni molari dei componenti in alimentazione $1,2\text{-PDO}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 2/4/40/54$ mol%; time factor $\approx 0,01$ g*min/mL.

Come è possibile osservare dai *Graf. 5.1*, la reattività dell'1,2-PDO in funzione della temperatura sui tre catalizzatori di tipo eteropoliacido è molto simile.

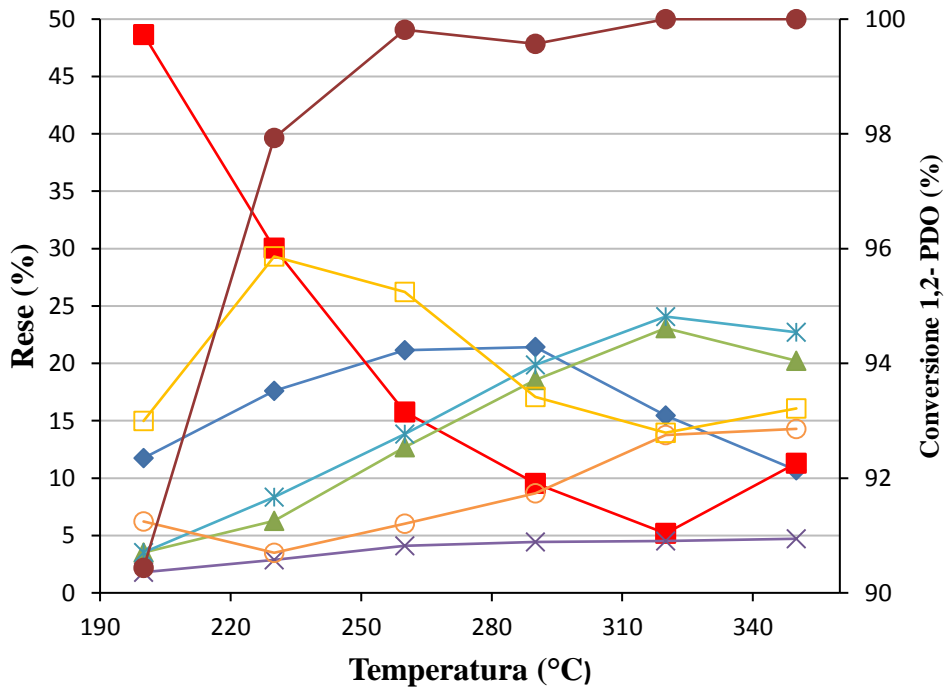
I tre catalizzatori investigati sono molto attivi nei confronti dell'1,2-PDO, la conversione infatti raggiunge il 100% già a 290°C e alla temperatura più bassa investigata (200°C) la conversione è già superiore al 90%.

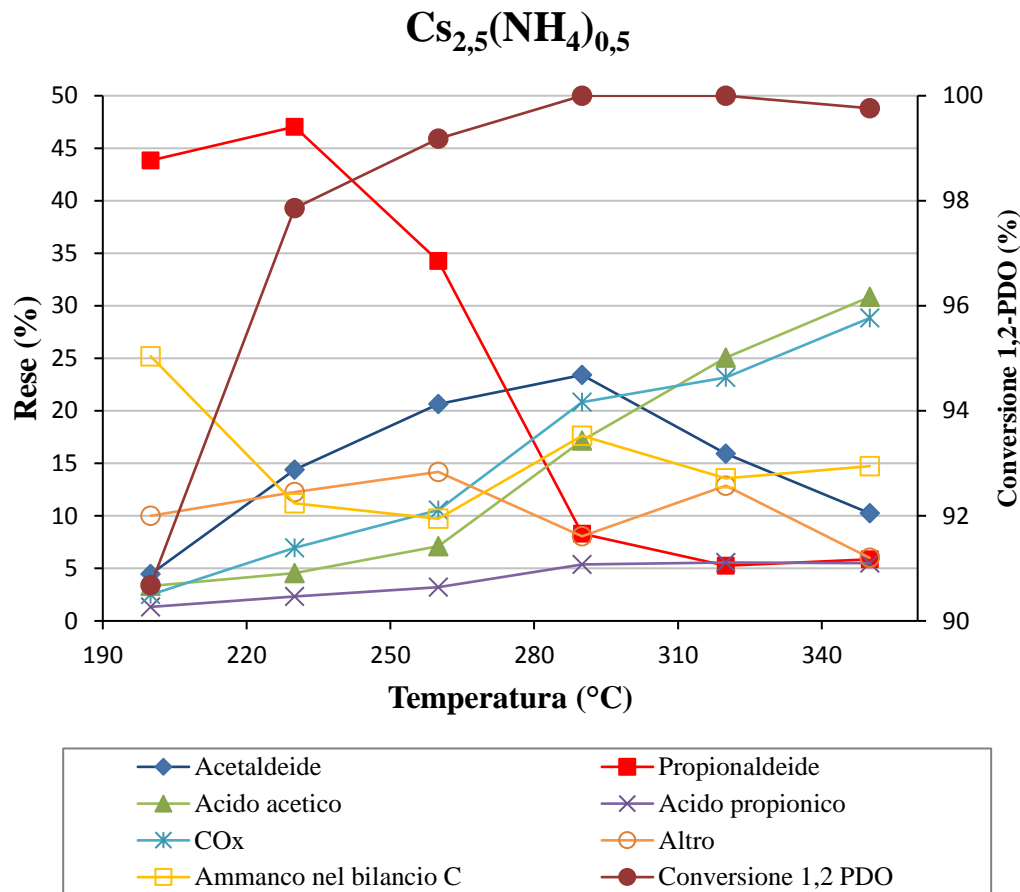
La resa in propionaldeide è massima a basse temperature e all'aumentare della temperatura questa tende rapidamente a calare; allo stesso tempo si può osservare un aumento dei seguenti prodotti: acetaldeide, acido acetico, acido propionico e CO_x .

40 APMV/CPM



Cs_{1,5}(NH₄)_{1,5}





Graf.5.1 Reattività di 1,2-PDO su Eteropoliacidi in funzione della temperatura.

Condizioni di reazione: 1,2-PDO/O₂/H₂O/N₂ = 2/4/40/54 mol%; time factor ≈ 0,01 g*min/mL.

Altri = acetone, acroleina, metacroleina, 1-propanolo, alcol allilico, acido acrilico, acido metacrilico e composti non identificati.

In particolare su $Cs_{2,5}(NH_4)_{0,5}H$ la resa in propionaldeide raggiunge il massimo a 230 °C, mentre per gli altri due catalizzatori, $Cs_{1,5}(NH_4)_{1,5}H$ e 40APMV/CPM, il massimo di resa si ottiene a 200 °C, la temperatura più bassa analizzata.

L'acido propionico, il prodotto desiderato della reazione one-pot, si ottiene con rese massime attorno al 5%; rese che aumentano leggermente con l'aumento della temperatura. Il catalizzatore 40APMV/CMP è quello che presenta la resa più elevata in acido propionico, pari a 7,2 %, ottenuta nella prova di reattività a 320 °C.

L'acetaldeide si forma con una resa compresa tra il 10 e 20 % a basse temperature, per poi raggiungere un massimo, pari al 27% a 260 °C per il 40APMV/CPM e pari al 23 e 21% a 290 °C per $Cs_{2,5}(NH_4)_{0,5}H$ e $Cs_{1,5}(NH_4)_{1,5}H$ rispettivamente, ed infine diminuire fino al 10% circa alla temperatura più alta investigata.

A temperature più elevate sembra essere favorita l'ossidazione dell'acetaldeide, che probabilmente viene convertita in acido acetico e prodotti di ossidazione non selettiva come CO₂ e CO, raggruppati nella categoria CO_x.

La resa in acido acetico e CO_x tende infatti ad aumentare gradualmente con l'incremento della temperatura, con un contemporaneo decremento nella resa di acetaldeide. Nella prova a T=350°C su Cs_{1,5}(NH₄)_{1,5}H si osserva un lieve aumento nella resa di propionaldeide rispetto alla prova a 320 °C e un decremento nella resa di acido acetico e CO_x. Un tale andamento risulta in contrasto con il comportamento degli altri due catalizzatori e relativamente al fatto che l'ossidazione a CO_x sia favorita a temperature elevate, perché termodinamicamente più favorita. Probabilmente i risultati ottenuti in questa prova sono influenzati da un errore sperimentale.

Inoltre su questi catalizzatori è possibile osservare la formazione di un quantitativo molto più elevato di CO piuttosto che di CO₂. Questa differenza non può essere apprezzata all'interno dei *Graf.5.1* perché le rese di CO e CO₂ sono state riunite nella categoria CO_x, al fine di non affollare ulteriormente lo spazio grafico. Sul catalizzatore 40APMV/CPM a 350 °C addirittura si raggiunge un rapporto CO/CO₂ ≈ 6.

La resa in CO₂ rimane più o meno costante attorno al 3-5% lungo tutto l'intervallo di temperatura indagato, mentre la resa in CO aumenta gradualmente con l'aumentare della temperatura; l'aumento di resa relativo ai CO_x è quindi da imputare principalmente all'incremento di CO. Un tale comportamento potrebbe essere dovuto ad una scarsa capacità da parte degli eteropoliacidi di ossidare il CO formatosi.

Un altro prodotto di reazione che si forma con discrete rese (resa massima circa 9 %) soprattutto sui campioni 40APMV/CPM e Cs_{1,5}(NH₄)_{1,5}H, è l'acroleina, la cui resa aumenta con la temperatura. All'interno dei grafici l'acroleina è stata unita alla categoria "Altro".

I risultati ottenuti ci portano a ipotizzare che:

- La formazione di propionaldeide è cineticamente favorita a basse temperature. A temperature più elevate sembrano prevalere i prodotti di ossidazione non selettiva e di scissione ossidativa della propionaldeide. La resa in acido propionico infatti, seppur aumentando leggermente con la temperatura, rimane al di sotto del 5-7%, mentre le rese in CO_x e acido acetico raggiungono rese pari a circa il 30%.
- La formazione dei prodotti di ossidazione come acetaldeide, acido acetico, CO_x potrebbe essere causata da reazioni di scissione ossidativa (*Fig. 5.2*), le quali

potrebbero avvenire a partire dal reagente, 1,2-PDO, dal prodotto intermedio, la propionaldeide, oppure dal prodotto di reazione desiderato: l'acido propionico.

- La presenza di un massimo nell'andamento della resa in funzione della temperatura dell'acetaldeide potrebbe essere causato dalla sua successiva ossidazione ad acido acetico, che viene favorita dall'aumento della temperatura.

Pertanto, prevalgono le reazioni di scissione ossidativa nel tentativo di eseguire la trasformazione one-pot da 1,2-PDO ad acido acrilico. Questa tendenza era stata notata anche sui catalizzatori provati in precedenza e riportata anche in uno studio presente in letteratura sull'ossidazione della propionaldeide³⁶. Al fine di spiegare l'origine dei prodotti di reazione rilevati, è stato ipotizzato lo schema di reazione illustrato in Fig. 5.2.

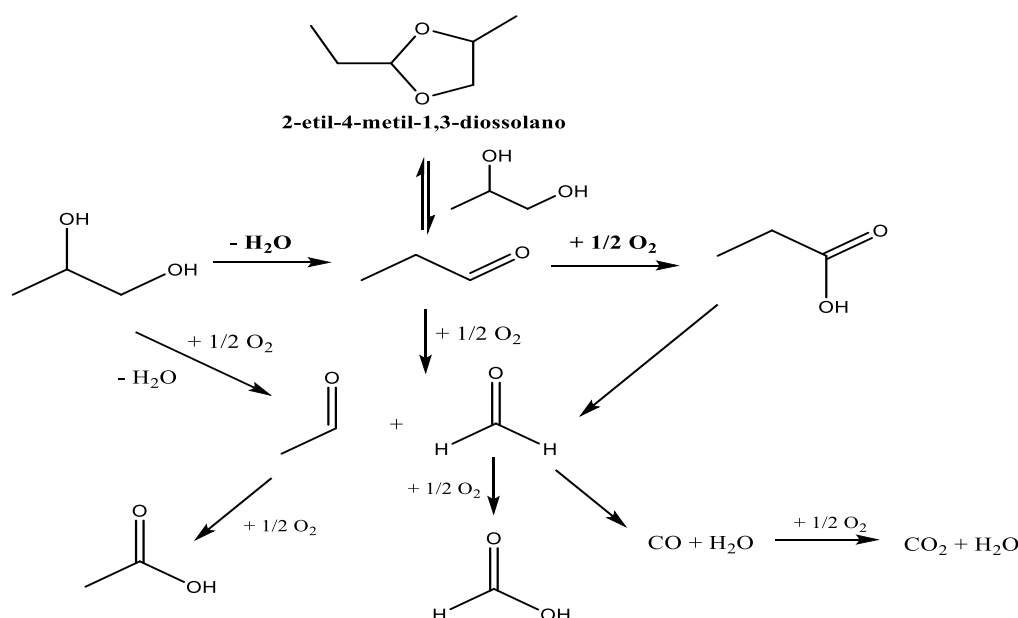


Fig. 5.2 Schematizzazione delle reazioni coinvolte nel processo di disidratazione ossidativa di 1,2-PDO.

La scissione ossidativa di 1,2-PDO, propionaldeide e acido propionico, può formalmente portare alla produzione di acetaldeide e formaldeide in un primo momento. Quest'ultima in particolare, anche nel caso venisse ossidata selettivamente ad acido formico, non può essere rilevata dal sistema d'analisi utilizzato. Quindi, l'ammacco al bilancio al carbonio in questo tipo di reazione potrebbe anche essere causato dalla formazione di questi prodotti, oltre che dalla formazione di composti pesanti, cioè molecole ad alto peso molecolare che rimangono depositate sul catalizzatore, sulle pareti del reattore o che non vengono eluite dalla colonna cromatografica.

L'acidità del catalizzatore può anche portare alla formazione di diossolani, generati dalla acetalizzazione della propionaldeide da parte di 1,2-PDO stesso (Fig. 5.2), nonché ad

acetali derivanti da acetaldeide e formaldeide. Questi prodotti si ottengono con alte rese a basse temperature ed in seguito tendono a calare con l'aumento della temperatura. Con gli eteropoliacidi però questi prodotti non sono stati osservati.

Per quanto riguarda l'ammanco nel bilancio al carbonio, tutte le prove effettuate sui catalizzatori riportano ammanchi al carbonio compresi tra il 10 e 30%. L'ammanco nel bilancio potrebbe essere causato dalla formazione di composti pesanti e/o dalla formazione di formaldeide e acido formico; questi ultimi possono derivare da reazioni di scissione ossidativa, come visto in *Fig. 5.2*. Poiché formaldeide e acido formico non sono quantificabili analiticamente con l'ausilio del sistema d'analisi dell'impianto, non è possibile né escludere né confermare il loro contributo all'ammanco nel bilancio al carbonio che si riscontra nella reazione di trasformazione one-pot di 1,2-PDO ad acido acrilico. Tuttavia, sui catalizzatori eteropoliacidi in particolare, è possibile ipotizzare una discreta formazione di composti pesanti, riscontrabili tramite un'analisi visiva del setto poroso del reattore e della zona sottostante. Perciò, in questo caso, il contributo maggiore all'ammanco nel bilancio al carbonio è probabilmente dovuto alla formazione di composti ad alto peso molecolare.

Quindi riassumendo, i tre catalizzatori di tipo eteropoliacidi testati non sono in grado di promuovere selettivamente la reazione di trasformazione one-pot di 1,2-PDO ad acido propionico. Risultano selettivi nella reazione di disidratazione a basse temperature, mentre con l'aumento della temperatura sembrano essere favorite delle reazioni di scissione ossidativa che impediscono l'ossidazione selettiva di propionaldeide ad acido propionico.

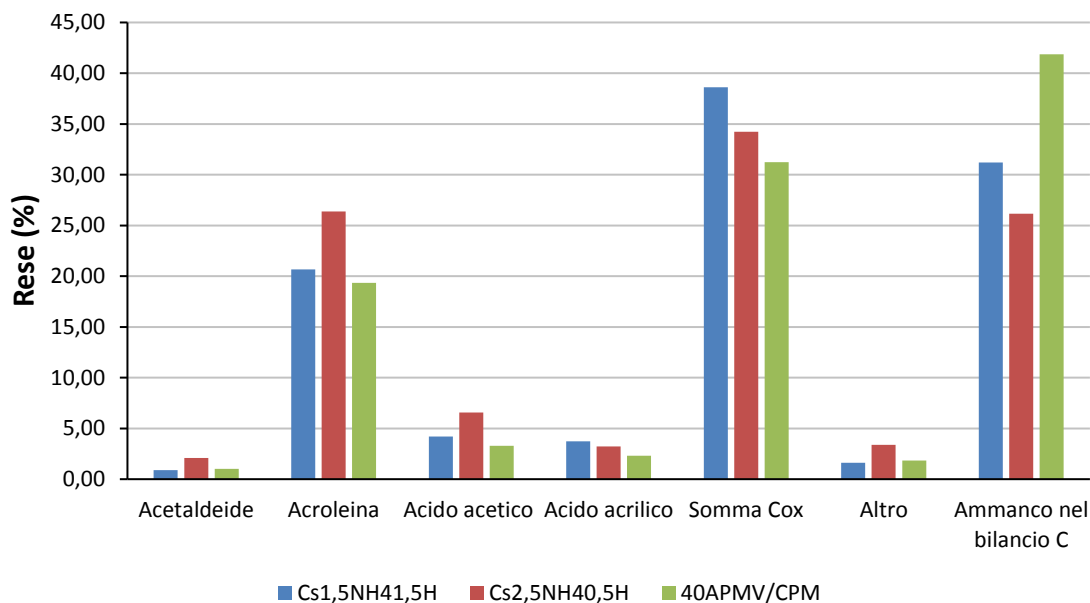
- Reazione one-pot del glicerolo su Eteropoliacidi (POM)

Il comportamento catalitico dei tre eteropoliacidi sintetizzati è stata testata anche alimentando glicerolo, per vedere se tali catalizzatori fossero più efficienti nella trasformazione di questa molecola.

Entrambe le molecole possiedono gruppi OH vicinali e lo stadio di disidratazione avviene in maniera simile, con la protonazione del gruppo ossidrilico secondario della molecola. Nello stadio di ossidazione, invece, è presente una differenza relativa al fatto che l'acroleina è un'aldeide insatura, mentre la propionaldeide è satura, da cui potrebbe derivare una variazione della reattività delle molecole sul substrato catalitico.

Le condizioni di reazione sono le stesse utilizzate nelle prove fatte alimentando 1,2-PDO: frazioni molari Gly/O₂/H₂O/N₂ = 2/4/40/54 mol%; time factor ≈ 0,01 g*min/mL.

Le prove di reattività sono state effettuate a 290 °C e 320 °C. In grafico sono riportati solo i risultati relativi alla prova compiuta a 290 °C, in quanto molto simili a quelli ottenuti a 320 °C.



Graf. 5.2 Reattività del glicerolo su Eteropoliacidi a $T=290$ °C.

Condizioni di reazione: Gly/O₂/H₂O/N₂ = 2/4/40/54 mol%; time factor $\approx 0,01$ g*min/mL.

Altro = acetaldeide, propionaldeide, acetone, metacroleina, acido propionico e composti non identificati.

La conversione del glicerolo non è stata riportata nel *Graf. 5.2* poiché raggiunge il 100 % per tutti e tre i catalizzatori nelle condizioni di reazione; gli eteropoliacidi risultano quindi molto attivi nei confronti del glicerolo, proprio come avveniva anche con l'1,2-PDO, in cui si raggiungevano conversione sempre pari al 100% ad analoga temperatura.

Anche su questo substrato i catalizzatori evidenziano un comportamento catalitico simile, seppure con lievi differenze. I prodotti principali di reazione sono acroleina, CO_x e pesanti, mentre acido acetico, acetaldeide, acido acrilico e altri prodotti non identificati sono prodotti minoritari, ottenuti con rese inferiori al 5 %.

La resa in Acroleina raggiunge circa il 20% su Cs_{1,5}(NH₄)_{1,5}H e 40APMV/CPM; sul catalizzatore Cs_{2,5}(NH₄)_{0,5}H si ottiene una resa maggiore, pari al 26 %.

L'acido acrilico si forma invece solo in piccola parte su tutti i catalizzatori e con rese comprese tra il 2 e 3 %. La resa in acido acrilico risulta essere leggermente peggiore rispetto a quella ottenuta in acido propionico partendo da 1,2-PDO.

Perciò, i tre eteropoliacidi testati non sono in grado né di promuovere la reazione one-pot da 1,2-PDO ad acido propionico né quella da glicerolo ad acido propionico. Partendo da

glicerolo la principale causa che impedisce la formazione selettiva di acido propionico sembra essere la formazione di composti pesanti, in concomitanza con la presenza di un'ossidazione non selettiva a CO_x , come è possibile notare dal *Graf. 5.2*. Sul catalizzatore 40APMV/CPM si arriva addirittura ad un ammanco nel bilancio al carbonio superiore al 40%. Partendo da 1,2-PDO, invece, l'acidità dei catalizzatori eteropoliacidi sembra portare in maniera più selettiva al prodotto di disidratazione desiderato, con una minore formazione di composti pesanti, confermato da un minor ammanco al bilancio al carbonio rispetto a quello ottenuto a partire da glicerolo.

5.2.2 Bronzi di tungsteno a struttura esagonale (HTB)

La reazione one-pot di 1,2-PDO ad acido propionico è stata provata utilizzando anche una differente classe di catalizzatori: i bronzi di tungsteno a struttura esagonale (HTB), drogati con elementi redox, nel nostro caso il vanadio⁶¹. Il motivo per cui si è deciso di impiegare questa classe di catalizzatori è legato alle loro interessanti caratteristiche: presentano proprietà acide che possono essere attribuite ai cationi H^+ presenti nei canali esagonali della struttura dell'ossido, e ai gruppi W-OH (siti acidi di Brønsted) sulla sua superficie. Inoltre, gli atomi di W appartenenti alla struttura esagonale possono essere parzialmente sostituiti da altri elementi, come V, trasformando così il $h\text{-WO}_x$ (corrispondente al semplice bronzo di tungsteno) in un catalizzatore bifunzionale, acido e redox. In questo modo il catalizzatore è in grado di intervenire in reazioni afferenti alla catalisi acida (prima parte della reazione) ed in seguito nella catalisi redox (secondo parte della reazione).

Sono stati testati diversi catalizzatori HTB con differenti rapporti molari tungsteno/vanadio. L'obiettivo dello studio effettuato è quello di studiare l'influenza dell'incorporazione di quantità crescenti di vanadio sul comportamento catalitico del catalizzatore, per verificare se un aumento dei siti redox (generati da una maggiore quantità di vanadio) favorisca una maggiore resa in acido propionico oppure un semplice incremento dei prodotti di ossidazione non selettiva (CO_x).

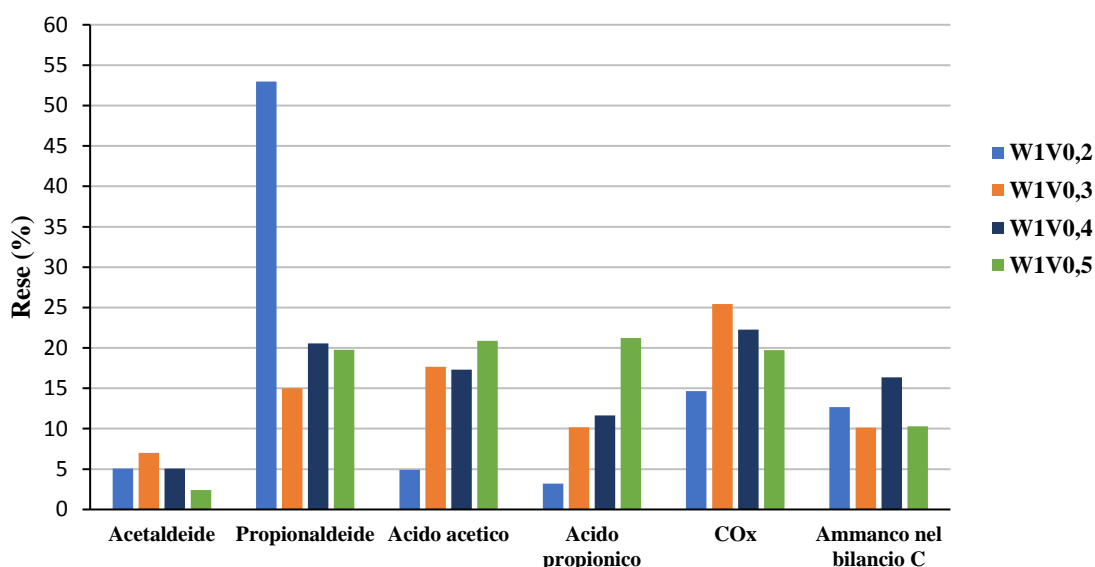
Nel paragrafo seguente verranno illustrati i risultati ottenuti con catalizzatori aventi una percentuale crescente di vanadio in struttura, che verranno semplicemente chiamati nel modo seguente: $\text{W}_1\text{V}_{0,2}$, $\text{W}_1\text{V}_{0,3}$, $\text{W}_1\text{V}_{0,4}$, $\text{W}_1\text{V}_{0,5}$; i pedici rappresentano i rapporti molari presenti all'interno del gel di sintesi, calcolati rispetto al tungsteno a cui è stato dato valore unitario. I catalizzatori usati possiedono quindi un rapporto atomico W/V pari a 5, 3,3, 2,5, 2.

Il catalizzatore $W_1V_{0,3}$ era già stato testato durante un precedente lavori di tesi ed è stato inserito all'interno del *Graf.5.3* per ottenere un andamento il più completo possibile.

In seguito invece si riporteranno i risultati in funzione della temperatura ottenuti su un catalizzatore, sempre di tipo HTB, ma non contenente elementi redox in struttura; l'elemento drogante in questo caso è il niobio, che migliora le caratteristiche acide del catalizzatore⁷⁴, e potrebbe quindi essere un ottimo centro acido da utilizzare per la catalisi dello stadio di disidratazione.

Quindi, il catalizzatore HTB drogato con niobio (denominato d'ora in poi W-Nb-O), non dovrebbe essere in grado di catalizzare la trasformazione one-pot, tuttavia si è deciso lo stesso di testare il suo comportamento catalitico, per studiare lo stadio di disidratazione della reazione.

- Bronzi di tungsteno con struttura HTB con Vanadio come elemento Redox



Graf. 5.3 Reattività di 1,2-PDO su HTB con Vanadio a $T=280$ °C.

Condizioni di reazione: 1,2-PDO/ O_2 / H_2O / N_2 = 2/4/40/54 mol%; time factor $\approx 0,01$ g*min/mL.

Altri = acetone, acroleina, metacroleina, acido acrilico.

I bronzi di tungsteno HTB con vanadio sono risultati essere molto attivi nella trasformazione di 1,2-PDO alla temperatura di 280 °C. Le prove di reattività sono state eseguite solamente a questa temperatura poiché si era visto già in precedenza che in quelle condizioni si ottenevano le rese massime sugli HTB. La Conversione di 1,2-PDO è pari al 100 % sui catalizzatori $W_1V_{0,4}$, $W_1V_{0,5}$ e del 98 % su $W_1V_{0,2}$ e $W_1V_{0,3}$. Essendo tutte praticamente unitarie, le conversioni non sono state riportate nel *Graf. 5.3*.

Il catalizzatore $W_1V_{0,2}$ è quello che garantisce una resa maggiore in propionaldeide rispetto agli altri, si raggiunge infatti una resa superiore al 50 %, mentre gli altri si fermano ad un massimo del 20 %. Un tale comportamento potrebbe essere dovuto ad un minor potere ossidante del catalizzatore $W_1V_{0,2}$, dovuto ad una minore presenza di vanadio in struttura rispetto agli altri catalizzatori HTB. Per questo motivo, l'acidità del catalizzatore riesce a promuovere la disidratazione di 1,2-PDO, ma la successiva ossidazione ad acido propionico non riesce ad avvenire con rese elevate per via del numero insufficiente di siti redox presenti sul catalizzatore.

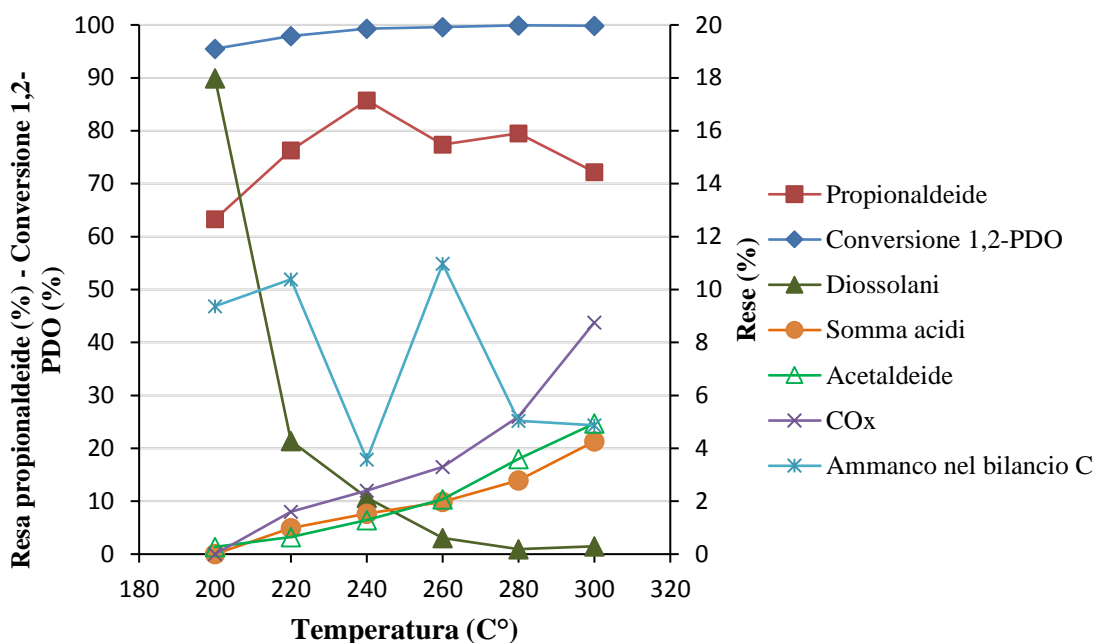
La formazione dei prodotti ossidati invece aumenta con l'aumentare della quantità di vanadio presente nel catalizzatore, in particolare per l'acido acetico e l'acido propionico, diversamente le rese di CO_x ed acetaldeide rimangono piuttosto costanti in tutti i 4 catalizzatori testati.

Per quanto riguarda l'acido propionico la resa aumenta progressivamente con l'aumento della quantità di vanadio in struttura, partendo da una resa pari al 3% su $W_1V_{0,2}$ fino ad arrivare ad una resa del 21 % su $W_1V_{0,5}$. Un andamento simile coinvolge anche la resa in acido acetico che passa dal 5 % su $W_1V_{0,2}$ al 21 % su $W_1V_{0,5}$.

L'ammancio nel bilancio al carbonio è abbastanza contenuto su questo tipo di catalizzatore ed è compreso tra il 10 e 15 %. Ciò sta a significare che la formazione di composti pesanti su tali catalizzatori è minima, ed allo stesso tempo tra i prodotti di reazione è presente un quantitativo modesto di formaldeide e acido formico, oppure questi prodotti vengono ossidati velocemente a CO_x . In particolare, la resa in CO_x raggiunge il 20-25 % circa nei catalizzatori con più vanadio ($W_1V_{0,3}$, $W_1V_{0,4}$, $W_1V_{0,5}$), mentre per $W_1V_{0,2}$ si ferma al 15 %. La formazione di acetaldeide, acido acetico e CO_x ci porta a pensare che su questo tipo di catalizzatori l'ossidazione non avviene in modo selettivo ad acido propionico. Si può notare inoltre che la maggiore capacità ossidante di questi composti porta alla formazione di modeste quantità di acetaldeide (ottenuta con resa inferiore al 7%), la quale probabilmente viene facilmente ossidata ad acido acetico.

In conclusione, l'aumento del quantitativo di vanadio sembra quindi favorire l'ossidazione della propionaldeide ad acido propionico, permettendo di raggiungere una resa massima del 21% sul catalizzatore $W_1V_{0,5}$, con una produzione di ossidi di carbonio simile a quella ottenuta sui catalizzatori con minore vanadio in struttura. Tale resa in acido propionico è paragonabile a quella ottenuta mediante lo stesso catalizzatore sulla reazione di trasformazione one-pot del glicerolo ad acido acrilico⁶¹; con il glicerolo però, la resa migliore in acido acrilico si otteneva con il catalizzatore $W_1V_{0,3}$.

- Bronzo di tungsteno a struttura esagonale contenenti Niobio (W-Nb-O)



Graf.5.4 Reattività di 1,2-PDO su W-Nb-O in funzione della temperatura.

Condizioni di reazione: 1,2-PDO/O₂/H₂O/N₂ = 2/4/40/54 mol%; time factor ≈ 0,01 g*min/mL.

Altri con rese > 5% = acetone, acroleina, metacroleina, alcool allilico, 1-propanolo, 2-metil-2-pentnale, acetaldeide, CO₂, CO e altri composti non identificati.

Come possiamo osservare dal Graf. 5.4, anche il catalizzatore W-Nb-O risulta essere molto attivo nei confronti dell'1,2-PDO, si ottiene infatti una conversione del 95 % già a 200 °C e si raggiunge il 100 % a 240 °C.

Si nota facilmente inoltre che la resa in propionaldeide è molto elevata a tutte le temperature testate, raggiungendo un massimo dell'85% a 240 °C e rimanendo superiore al 70% anche ad alte temperature (280 e 300 °C).

L'ammancio al bilancio al carbonio è molto basso e sempre inferiore al 10% a significare che la reazione di disidratazione avviene in maniera molto selettiva, con una minima formazione di prodotti pesanti e/o di formaldeide e acido formico. L'assenza di composti pesanti è stata confermata anche da un'analisi visiva del catalizzatore e del setto poroso al termine delle prove di reattività.

Tra i prodotti di reazione sono stati osservati anche i diossolani, derivanti dalla reazione di acetalizzazione reversibile tra la propionaldeide formata per disidratazione del reagente e l'1,2-PDO stesso non reagito. Tali prodotti tuttavia tendono a diminuire con l'aumentare della temperatura, la quale sposta l'equilibrio verso i reagenti e permette all'1,2-PDO di

convertirsi in ulteriore propionaldeide. I diossolani si formano con resa massima pari al 17 % alla temperatura più bassa investigata (200 °C) e si ritrovano solo in tracce tra i prodotti di reazione per temperature di reazione superiori a 260 °C.

La formazione di prodotti ossidati è molto bassa, data l'assenza di elementi redox all'interno della struttura del catalizzatore. All'interno del grafico è stato riportato l'andamento della sommatoria relativa alle rese di acido propionico e acido acetico, CO_x, acetaldeide, le quali aumentano con l'aumentare della temperatura. In particolare si ottiene una resa massima in acido propionico del 2,5 % a 300 °C. La formazione di prodotti ossidati osservata potrebbe essere dovuta a reazioni di ossidazione che avvengono in fase omogenea all'interno del reattore.

- Prova di reattività su W-Nb-O senza ossigeno in alimentazione

Sul catalizzatore W-Nb-O sono state inoltre eseguite delle prove in assenza di ossigeno, per vedere se la reazione avvenisse con alte selettività anche in queste condizioni, oppure portasse ad una maggiore formazione di composti pesanti. Le frazioni molari di 1,2-PDO e H₂O sono state mantenute inalterate rispettivamente a 2 e 40 %. La prova è stata svolta alla temperatura di 240 °C, temperatura alla quale si era ottenuta la massima resa in propionaldeide, tramite la reazione con ossigeno nella miscela di alimentazione.

Inoltre, sono state fatte due ore di reazione sul catalizzatore in queste condizioni, per vedere se il catalizzatore si fosse già stabilizzato al termine della prima prova di reattività. Per valutare la disattivazione del catalizzatore, ma non essendo questo l'obiettivo del nostro progetto di ricerca si è deciso di non portare avanti tali prove.

Ore di reazione (h)	Conversione 1,2-PDO (%)	Rese (%)				
		Propionaldeide	Diossolani	Somma acidi	Altro	Pesanti
1	99,6	79,0	0,2	0,6	5,9	14,0
2	99,5	88,3	0,9	0,5	7,0	3,5

Tab.5.2 Reattività di 1,2-PDO su W-Nb-O a T = 240 °C.

Condizioni di reazione: 1,2-PDO/H₂O/N₂ = 2/40/58 mol%; time factor ≈ 0,01 g*min/mL.

Altri = acetone, acroleina, metacroleina, alcool allilico, 1-propanolo, 2-metil-2-pentenale, acetaldeide e altri composti non identificati.

Il catalizzatore W-Nb-O, come possiamo vedere dalla Tab. 2, garantisce una conversione praticamente pari al 100 % anche nella prova di reattività senza ossigeno.

La resa nel prodotto di disidratazione dell'1,2-PDO, cioè la propionaldeide, risulta essere molto elevata e pari al 79 % per la prima ora di reazione e dell'88 % nella seconda ora di reazione. I valori delle rese in propionaldeide sono simili a quelli ottenuti nella prova fatta con ossigeno alla stessa temperatura.

Altri prodotti di reazione sono tutti minoritari e con rese molto basse. In tabella abbiamo riportato: diossolani, con rese inferiori all'1%, la somma di acido propionico e acetico, che ovviamente risulta essere molto bassa in assenza di ossigeno e minore dell'1%, ed infine altri prodotti minoritari e composti non identificati raggruppati nella categoria "Altro", i quali si formano con rese attorno al 6-7 %.

Anche la formazione di pesanti è molto contenuta (<15%), a confermare l'alta selettività garantita dal catalizzatore nel produrre propionaldeide. In questo caso è stata inserita in *Tab.2* direttamente la resa in composti pesanti, poiché l'ammancio nel bilancio al carbonio in queste condizioni è verosimilmente causato in maniera maggioritaria da questo tipo di prodotti e non da formaldeide e acido formico.

Il catalizzatore in questione risulta essere quindi molto efficiente nel catalizzare la reazione di disidratazione dell'1,2-PDO per formare propionaldeide, sia in ambiente ossidante che inerte. Le rese ottenute in propionaldeide sono paragonabili a quelle riportate in letteratura sui migliori catalizzatori testati per questo tipo di reazione^{18,26,30}. Se il catalizzatore fosse in grado di resistere in maniera efficace alla disattivazione nel tempo, diverrebbe un valido candidato per la catalisi della reazione di disidratazione dell'1,2-PDO.

L'utilizzo di questo catalizzatore ha permesso di verificare che il materiale possiede le proprietà acide adatte per promuovere il primo stadio della reazione one-pot. Tale catalizzatore potrebbe quindi venire modificato mediante l'introduzione di un atomo avente caratteristiche redox, quale V. Perciò un valido candidato per la catalisi della reazione one-pot di 1,2-PDO ad acido propionico potrebbe essere un catalizzatore a base di W-V-Nb-O, dato che i bronzi di tungsteno contenenti vanadio (W-V-O) hanno dato buoni risultati in termini di resa in acido propionico, come visto in precedenza (*Graf. 5.3*).

5.2.3 Fosfato di Alluminio (AlPO)

Anche la reattività del Fosfato di Alluminio (AlPO) nella reazione one-pot dell'1,2-PDO è stata testata. L'AlPO è un catalizzatore con caratteristiche acide⁸⁵ e quindi dovrebbe essere indicato per la reazione di disidratazione dell'1,2-PDO, tuttavia l'assenza di siti redox dovrebbe impedire la catalisi della reazione di ossidazione della propionaldeide. Si

è deciso comunque di testare tale tipo di catalizzatore per studiare il possibile utilizzo di AlPO come centro acido per lo stadio di disidratazione della reazione one-pot

L'acidità del catalizzatore porta alla formazione di depositi carboniosi sulla superficie catalitica, infatti, al termine della prima ora di reattività sul catalizzatore, il bilancio al carbonio risultava essere piuttosto basso e attorno al 70-80 %. Si è deciso quindi di effettuare due ore di reazione sul catalizzatore senza analizzare i prodotti condensati nell'accumulo e quelli della fase gas; l'analisi è stata fatta solo al termine della terza ora di reazione. Abbiamo deciso di operare in questo modo per favorire una stabilizzazione del catalizzatore e per far sì che raggiungesse un regime stazionario; infatti, durante le prime ore di utilizzo, soprattutto su catalizzatori acidi, possono avvenire depositi e adsorbimenti delle molecole presenti sulla superficie del catalizzatore.

Anche su AlPO è stato eseguito uno studio in funzione della temperatura, in un intervallo compreso tra 200 e 350 °C.

A basse temperature (200 °C) il catalizzatore non è attivo e la conversione di 1,2-PDO infatti è molto bassa (<15 %). Ciò è stato constatato anche tramite un'analisi visiva del catalizzatore in seguito all'ora di reattività; questo rimaneva bianco, ovvero come il catalizzatore fresco, mentre a temperature più alte il catalizzatore scaricato si presentava di colore nero per via dei depositi carboniosi.

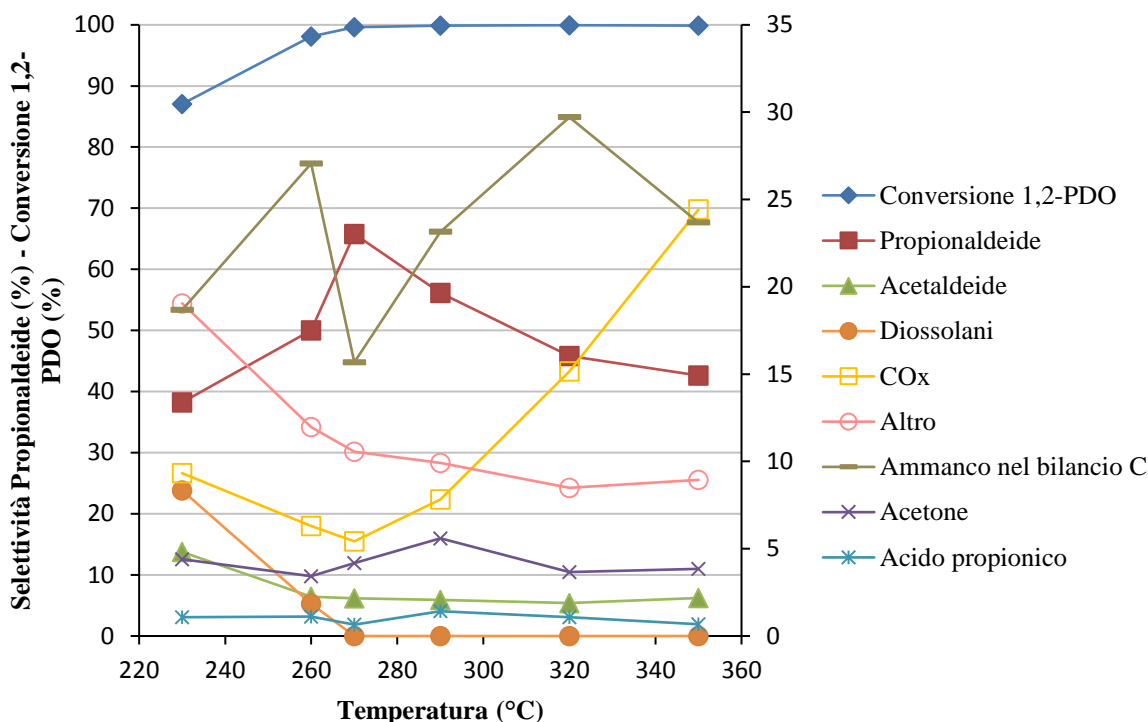
Perciò nel *Graf. 5.4* abbiamo riportato solamente i risultati di reattività ottenuti tra 230 a 350 °C. Sull'asse verticale principale sono state graficate la selettività in propionaldeide e la conversione dell'1,2-PDO, sull'asse verticale secondario le selettività di tutti gli altri prodotti di reazione e l'ammonto al bilancio al carbonio.

Come possiamo notare dal *Graf.5.4* la conversione di 1,2-PDO è inferiore al 90 % alla temperatura di 230 °C, mentre già a 270 °C arriva al 100 %. La selettività in propionaldeide è sempre maggiore del 40% lungo tutto l'intervallo di temperature investigate e raggiunge un massimo a 270 °C con un valore pari al 65 %.

Si osserva la formazione di diossolani, come visto già precedentemente su W-Nb-O, che diminuiscono all'aumentare della temperatura.

La selettività in acido propionico rimane molto bassa lungo tutto l'intervallo di temperatura indagato: la selettività massima è infatti solo dell'1,5 % a 290 °C.

All'interno del grafico si è deciso di mettere evidenza anche un prodotto di reazione come l'acetone, il quale deriva da un percorso diverso di disidratazione della molecola di partenza 1,2-PDO, ovvero dalla disidratazione del gruppo idrossilico primario.



Graf. 5.4 Reattività di 1,2-PDO su AlPO in funzione della temperatura.

Condizioni di reazione: 1,2-PDO/O₂/H₂O/N₂ = 2/4/40/54 mol%; time factor ≈ 0,01 g*min/mL.

Altro = acroleina, metacroleina, 1-propanolo, acido acetico e altri composti non identificati.

L'acetone si forma con una selettività costante attorno al 5 % lungo tutto l'intervallo di temperatura. Questo dato dimostra una peggiore selettività dell'AlPO nella reazione di disidratazione rispetto all'altro catalizzatore acido testato, il W-Nb-O, in cui non avveniva la formazione di acetone. Inoltre su AlPO si formano numerosi prodotti minoritari e non identificati, che sono stati raggruppati nella categoria "Altro" sul Graf. 5.4. L'andamento della selettività di questi composti è calante con l'aumento della temperatura; la selettività è maggiore del 15 % a 230 °C, mentre scende fino al di sotto del 10 % a 350 °C.

L'andamento dell'ammacco nel bilancio al carbonio risulta invece altalenante e oscillante tra il 10 e 25 %. Si forma quindi una discreta quantità di pesanti in tutte le prove fatte, com'è stato possibile confermare anche dal cambiamento di colore che avviene sul catalizzatore durante la reazione: da bianco a nero, a conferma della formazione di pesanti sul catalizzatore. L'ammacco al bilancio al carbonio al termine della terza ora di reattività è comunque in media minore rispetto a quello riscontrato al termine della prima ora di

reattività (20-30%), possiamo quindi ipotizzare che il catalizzatore si stabilizza e la formazione di pesanti diminuisce con l'avanzamento del tempo d'uso del catalizzatore.

Inoltre, possiamo notare che, nonostante il catalizzatore AlPO non sia in possesso di caratteristiche redox, alcuni prodotti di ossidazione si formano, soprattutto ad alte temperature. La selettività in acetaldeide rimane stabile attorno al 2 %, mentre la selettività in acido acetico è ancora minore, tanto da essere stato inserito all'interno della categoria "Altro" insieme ad altri prodotti di reazione minoritari.

La formazione di CO_x avviene invece in quantità molto elevate; probabilmente dovuta alla semplice combustione in presenza di ossigeno dei numerosi composti pesanti (come confermato dall'elevato ammanco nel bilancio al carbonio) che si depositano sul catalizzatore durante la reazione. In particolare, alla temperatura più alta investigata (350 °C) la selettività in CO_x sale fino al 25 %.

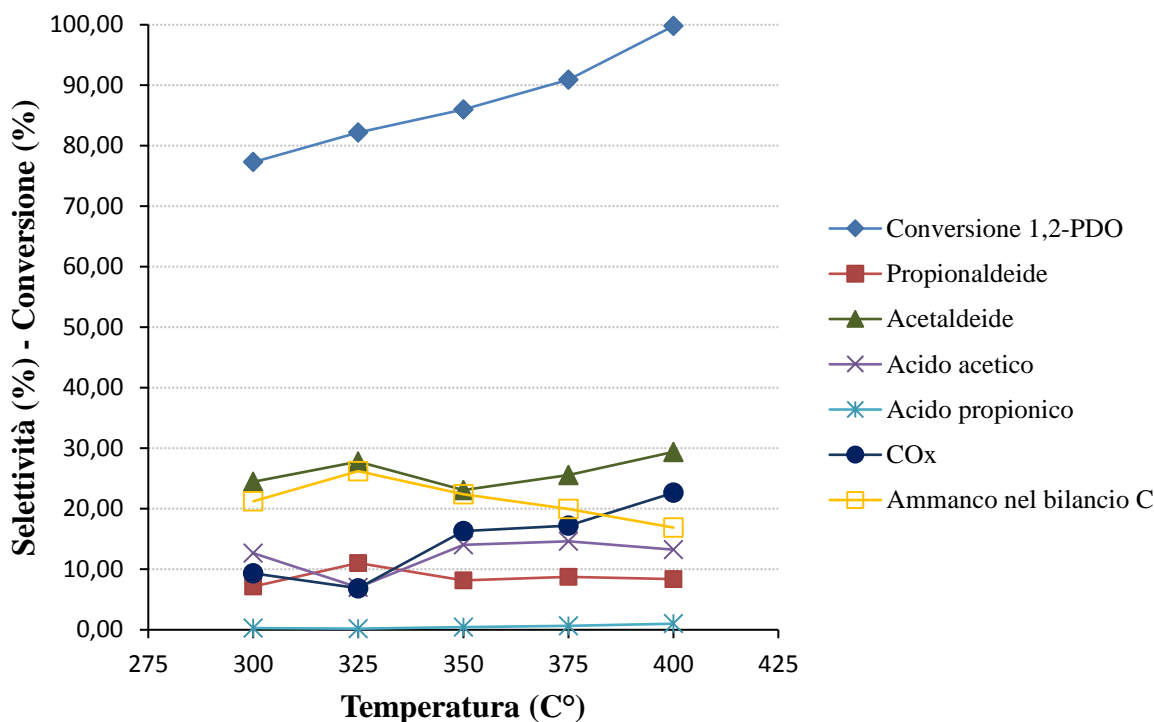
Quindi, anche se utilizzato come catalizzatore con caratteristiche acide, l'AlPO in presenza di ossigeno è in grado di portare alla formazione di prodotti ossidati, soprattutto CO_x, diversamente da quanto riscontrato sul catalizzatore acido W-Nb-O.

Il catalizzatore a base AlPO si è dimostrato meno selettivo nella produzione di propionaldeide rispetto a W-Nb-O, ma comunque in grado di portare a selettività piuttosto elevate, con un massimo in selettività del 65% a 270°C. Anche AlPO potrebbe quindi essere utilizzato come centro acido in grado di catalizzare in maniera efficace il primo stadio della reazione one-pot.

5.2.4 Ossido di Vanadio supportato su silice (VO_x/SiO₂)

In seguito sono state eseguite delle prove in funzione della temperatura su un catalizzatore a base di ossido di vanadio supportato su silice (VO_x/SiO₂); un catalizzatore con forti proprietà ossidanti, per verificare se potesse essere l'acidità del catalizzatore ad interferire negativamente con la reazione di ossidazione della propionaldeide nel processo one-pot.

Le condizioni di reazione sono le stesse utilizzate per gli altri catalizzatori testati fino ad ora. All'interno del *Graf. 5.5* è stata inserita la selettività e non la resa dei prodotti di reazione, poiché la conversione del reagente raggiunge il 100 % solo nell'ultimo punto dell'intervallo di temperature; l'utilizzo della selettività risulta perciò conveniente al fine di confrontare i vari punti sul grafico. Non sono stati riportati sul grafico due prove effettuate a temperature minori, esattamente 220 e 240 °C, perché a tali temperature il catalizzatore non risulta attivo e converte il reagente in maniera minima; perciò la temperatura più bassa all'interno dell'intervallo analizzato è quella di 300 °C.



Graf. 5.5 Reattività di 1,2-PDO su VO_x/SiO₂ in funzione della temperatura.

Condizioni di reazione: 1,2-PDO/O₂/H₂O/N₂ = 2/4/40/54 mol%; time factor ≈ 0,01 g*min/mL.

Altro = acetone, acroleina, metacroleina, 1-propanolo, diossolani, propilene e altri composti non identificati

Il catalizzatore in questione non è molto attivo a basse temperature (<300 °C) come invece avveniva maggiormente per gli altri catalizzatori testati. La conversione di 1,2-PDO infatti aumenta gradualmente con la temperatura e raggiunge il 100 % solo a 400 °C. Probabilmente temperature inferiori sono insufficienti per attivare i siti catalitici del catalizzatore (prevalentemente redox).

La selettività in propionaldeide è pari a circa il 10 % lungo tutto l'intervallo di temperature analizzato, a significare che il VO_x/SiO₂ non riesce facilmente a disidratare la molecola di 1,2-PDO, come d'altra parte ci si aspettava per via dell'assenza di caratteristiche acide del catalizzatore. Oppure, una selettività bassa in propionaldeide, potrebbe essere causata da una scissione ossidativa che avviene proprio sulla propionaldeide. Per capire ciò è necessario portare avanti uno studio in funzione del tempo di contatto; questo tipo di studio verrà descritto e riportato più avanti nell'elaborato.

Altrimenti, in maniera più semplice, è possibile fare una prova di reattività in assenza di ossigeno all'interno dell'ambiente di reazione: in tal modo le reazioni catalitiche di ossidazione non potranno avvenire. Una prova di questo tipo è stata fatta sul VO_x/SiO₂ a

325 °C e ha dato i seguenti risultati: Conversione 1,2-PDO \approx 10 %, Selettività in propionaldeide = 57 %, Acetone = 35 %, Diossolani = 13 % e Idrossiacetone = 25 %.

Innanzitutto possiamo vedere come la conversione di 1,2-PDO sia molto bassa, molto inferiore a quella riscontrata in presenza di ossigeno alla stessa temperatura (\approx 80 %); il VO_x/SiO₂ non è perciò in grado di catalizzare in maniera efficace la reazione di disidratazione dell'1,2-PDO. Anzi, possiamo notare che in assenza di ossigeno si ottiene una resa in propionaldeide (Resa = conversione·selettività) minore rispetto a quella ottenuta nelle prove con ossigeno: 6% in assenza di O₂, 11% in presenza di O₂.

Nella prova senza ossigeno, nonostante sia la propionaldeide il composto con la selettività maggiore, possiamo vedere che anche altre molecole derivanti da catalisi acida, come acetone e diossolani, si formano. Tra i prodotti della reazione si ritrova anche la molecola dell'idrossiacetone, la quale si può formare per deidrogenazione dell'OH secondario dell'1,2-PDO. Il catalizzatore VO_x/SiO₂ non sembra quindi in grado di catalizzare selettivamente la disidratazione di 1,2-PDO. Inoltre, il catalizzatore risulta praticamente inattivo in assenza di ossigeno, ottenendo solamente una conversione di 1,2-PDO del 10% circa a 325°C.

Ritornando invece alla prova di reattività sulla reazione one-pot con ossigeno, possiamo osservare che la selettività in prodotti ossidati come acetaldeide, acido acetico e CO_x è sempre molto elevata. La selettività in acetaldeide rimane circa costante tra il 20 e il 30 %, quella in acido acetico e CO_x aumentano con la temperatura fino a raggiungere la selettività massima di 13 e 22 % rispettivamente.

L'acido propionico si forma solo in tracce alle temperature più elevate, con una selettività massima dell'1 %. Anche il VO_x/SiO₂ non è quindi in grado di catalizzare in maniera selettiva la reazione one-pot in fase gas da 1,2-PDO ad acido propionico.

La formazione di quantità cospicue di acetaldeide, associata alla bassa selettività in propionaldeide, ci porta a pensare che su questo catalizzatore avvenga in maniera preponderante la scissione ossidativa della molecola di 1,2-PDO, che formalmente dovrebbe portare alla formazione di acetaldeide e formaldeide. La scissione ossidativa potrebbe però avvenire in parte anche sulla propionaldeide: per verificare ciò sono state effettuate delle prove di reattività su VO_x/SiO₂ alimentando direttamente l'aldeide, che verranno presentate più avanti nell'elaborato.

Tra i prodotti gassosi della reazione, oltre a CO e CO₂, in questo caso l'analisi al TCD ha riportato la presenza di propilene, che seppur in piccole quantità (Selettività = 2-3 %), si forma ad alte temperature (375-400 °C); il propilene è stato inserito in grafico all'interno

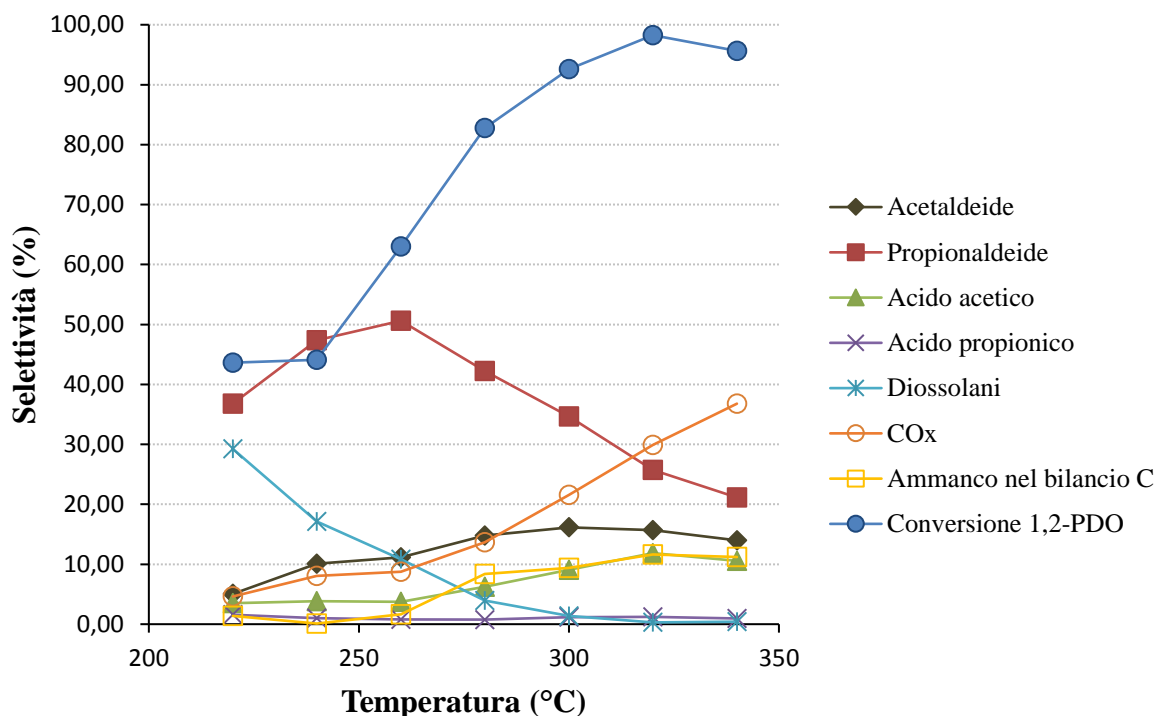
della categoria “Altro”. In particolare il propilene potrebbe formarsi da una reazione di disidratazione dell’1-propanolo, a sua volta ottenuto per idrogenazione della propionaldeide.

L’ammancio al bilancio al carbonio è elevato lungo tutto l’intervallo di temperatura analizzato, compreso tra 20 e 30 % alle temperature più basse (300-350 °C), per poi scendere al di sotto del 20 %. Un tale ammanco potrebbe essere causato dalla formazione di pesanti, tuttavia non sembravano essere presenti depositi di composti pesanti sul catalizzatore e sul setto poroso al termine delle prove di reattività: un ammanco così elevato dovrebbe essere quindi probabilmente imputabile ad altri fenomeni. Infatti, oltre che dalla formazione di pesanti, un ammanco nel bilancio al carbonio così elevato potrebbe essere dovuto alla formazione di prodotti che non sono visibili tramite il sistema di analisi dell’impianto. La formaldeide e l’acido formico ad esempio non possono essere individuati dal nostro sistema d’analisi e perciò l’eventuale formazione di questi composti potrebbe portare ad un ammanco nel bilancio al carbonio.

Per verificare questa ipotesi si è deciso di eseguire ulteriori analisi sull’accumulo di reazione ed analizzare un campione di questo mediante analisi HPLC, la quale è in grado di rilevare la presenza di acido formico e formaldeide. L’analisi HPLC ha confermato la presenza di acido formico e formaldeide in maniera qualitativa, non sono state fatte ulteriori analisi quantitative per capire la concentrazione di questi prodotti nell’accumulo di reazione. Abbiamo però avuto una conferma con questa analisi sulla veridicità della nostra ipotesi relativa alla scissione ossidativa dell’1,2-PDO su questo catalizzatore.

5.2.5 Fosfato di Alluminio drogato con Vanadio e Cobalto (VCoAlPO)

La reazione one-pot dell’1,2-PDO a formare acido propionico è stata studiata anche sul catalizzatore a base di fosfato di alluminio drogato con Vanadio e Cobalto sintetizzato dal gruppo di ricerca del Prof. J.M. López Nieto dell’Istituto de Tecnología Química dell’Università Politecnica di Valencia., il quale d’ora in poi verrà chiamato in breve VCoAlPO⁷³. Il VCoAlPO possiede una particolare struttura micro e mesoporosa, modificabile inserendo degli elementi chimici come V e Co, dove il primo incrementa le proprietà redox, mentre il secondo l’acidità⁸⁶. Il catalizzatore in questione potrebbe quindi essere in grado di catalizzare la reazione one-pot di 1,2-PDO.



Graf. 5.6 Reattività di 1,2-PDO su AlPO in funzione della temperatura.

Condizioni di reazione: 1,2-PDO/O₂/H₂O/N₂ = 2/4/40/54 mol%; time factor ≈ 0,01 g*min/mL.

Altro = acetone, acroleina, metacroleina, 1-propanolo, alcool allilico, 2-metil-2-pentnale e altri composti non identificati.

Nel Graf. 5.6 sono state inserite le selettività dei prodotti di reazione sull'asse verticale primario (sinistra) e la conversione di 1,2-PDO sull'asse verticale secondario (destra).

Come possiamo evincere osservando l'andamento della conversione di 1,2-PDO in funzione della temperatura, il catalizzatore VCoAlPO non risulta essere molto attivo a basse temperature (220-240 °C). La conversione cresce lentamente ed arriva al di sopra del 90 % solamente quando vengono superati i 300 °C. Anche per questo catalizzatore è stata fatta una prova a 200 °C, che però non è stata riportata in grafico, perché a quella temperatura il catalizzatore non è sensibilmente attivo.

La selettività in propionaldeide presenta con un valore pari al 37 % a 220 °C, per poi raggiungere un massimo del 50 % attorno a 260 °C, ed infine cala fino al 20 % circa a 340 °C. La diminuzione della selettività in propionaldeide potrebbe essere dovuta a reazioni di scissione ossidativa e/o di ossidazione non selettiva a CO_x, oltre che dall'ossidazione dell'aldeide: queste reazioni potrebbero essere favorite da un incremento della temperatura; un comportamento analogo a quello riscontrato su altri catalizzatori bifunzionali acido-redox testati, quali gli eteropoliacidi Ad ogni modo, anche il fosfato di

alluminio drogato con vanadio e cobalto (VCoAlPO) è quindi in grado di disidratare la molecola dell'1,2-PDO.

Un altro prodotto come l'acetaldeide, che potrebbe derivare da reazioni di scissione ossidativa di 1,2-PDO, propionaldeide e acido propionico, si forma invece con una selettività in leggero aumento fino a 260 °C, per poi raggiungere un plateau, attestandosi al 15 %.

Sempre a partire dalla temperatura di 260 °C, la selettività in acido acetico, diversamente dall'acetaldeide, aumenta lievemente con l'aumento della temperatura fino a raggiungere una selettività del 10-11 %.

Purtroppo anche su questo catalizzatore, l'acido propionico, si riscontra solamente in tracce a tutte le temperature investigate. La selettività massima in acido propionico si ottiene a 320-340 °C ed è pari all'1%.

L'acidità del catalizzatore promuove anche la formazione di diossolani con alte selettività a basse temperature (selettività \approx 30 %), che con l'aumento della temperatura di reazione tendono a diminuire rapidamente: a 300 °C si formano con selettività dell'1 %.

Anche il basso ammanco nel bilancio al carbonio, sempre al di sotto del 10 %, può confermare il fatto che la reazione avvenga senza la formazione di prodotti pesanti indesiderati, oppure che, se anche si formassero, vengano facilmente ossidati a CO_x, il prodotto di reazione principale alle alte temperature. La veridicità dell'ammanco al carbonio così basso è stato confermato anche dall'analisi visiva del catalizzatore e del setto poroso del reattore al termine delle prove di reattività; questi si presentavano infatti molto puliti e privi di depositi carboniosi. Come avveniva anche sugli altri catalizzatori testati, non è tuttavia da escludere un contributo della formaldeide ed acido formico nell'ammanco nel bilancio al carbonio.

5.2.6 Studi in funzione del tempo di contatto

Con lo scopo di comprendere le relazioni cinetiche tra i vari prodotti di reazione e il reagente, sono stati effettuati anche alcuni studi in funzione del tempo di contatto sui seguenti catalizzatori: VO_x/SiO₂, VCoAlPO.

In tutti gli esperimenti eseguiti, il punto a tempo di contatto più elevato è di 0,01 g*min/ml, corrispondente a quello utilizzato usualmente per testare la reazione one-pot, come visto nei paragrafi precedenti. La temperatura a cui effettuare le prove sono state scelte in modo tale da garantire che i catalizzatori fossero sufficientemente attivi e che avvenissero tutte

le reazioni da studiare. Per questo motivo sono state scelte temperature elevate: 300 °C per VCoAlPO, 350 °C per VO_x/SiO₂.

Nella reazione di trasformazione diretta di 1,2-PDO ad acido propionico, oltre all'ossidazione selettiva della propionaldeide ad acido propionico, potrebbe avvenire una reazione parallela di scissione ossidativa, la quale potrebbe avvenire sull'1,2-PDO, sulla propionaldeide e sull'acido propionico. Su tali molecole, una reazione di scissione ossidativa può portare, inizialmente, alla formazione di acetaldeide e formaldeide. Successivamente tali prodotti possono essere ossidati selettivamente ad acido acetico e formico, oppure non selettivamente a CO_x (Fig. 5.3).

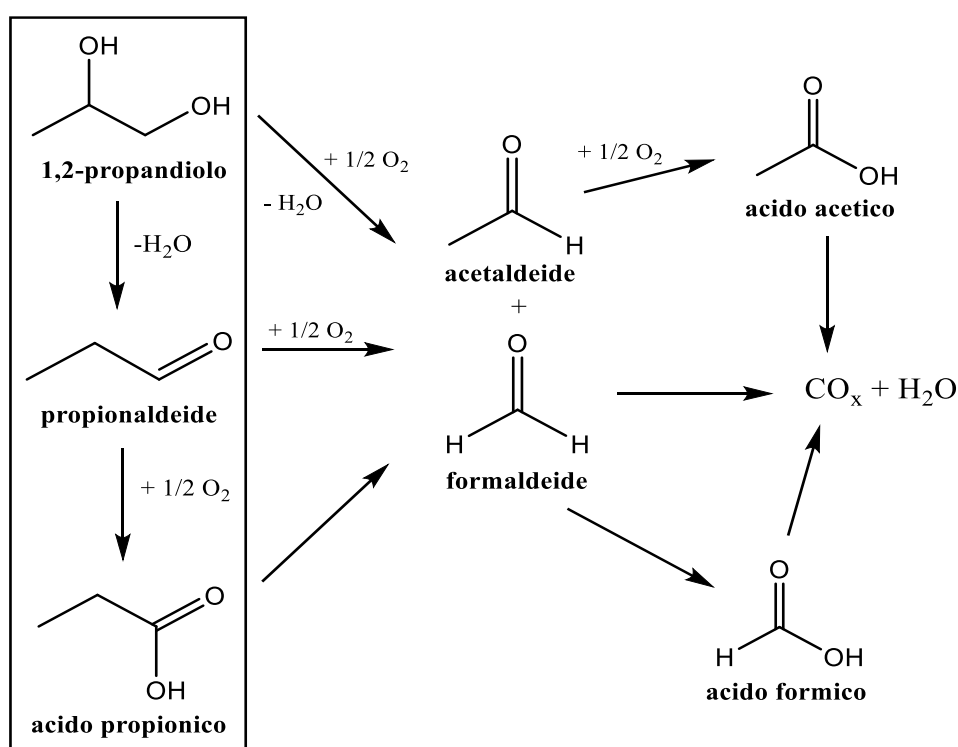


Fig. 5.3 Possibili prodotti di reazione derivanti da scissione ossidativa di 1,2-propanediolo, propionaldeide e acido propionico.

Se la scissione ossidativa avvenisse solo sulla propionaldeide, a tempi di contatti bassi non dovrebbero essere presenti prodotti di ossidazione, considerati prodotti secondari se la reazione avvenisse nel modo voluto: reazione one-pot con disidratazione a propionaldeide dell'1,2-PDO e solo in seguito ossidazione. La selettività in propionaldeide inoltre in questo caso dovrebbe presentare un massimo, per poi calare a causa della reazione di ossidazione. In generale l'andamento della selettività in propionaldeide, per quanto riguarda la reazione one-pot, dovrebbe essere quello relativo ad un prodotto primario e intermedio, da cui deriva la presenza del massimo in selettività.

Se invece la scissione ossidativa avvenisse solo sulla molecola di 1,2-PDO, la selettività dell'acetaldeide (l'unico prodotto visibile dal nostro sistema d'analisi generato dalla scissione ossidativa, a differenza della formaldeide) dovrebbe essere maggiore di zero se estrapolata a conversione nulla (tempo di contatto uguale a zero).

Oltre ai due casi presentati sopra potrebbe avvenire la contemporanea presenza di scissione ossidativa su 1,2-PDO e sulla propionaldeide, con la presenza sia della selettività in acetaldeide maggiore di zero a conversione nulla sia del massimo in selettività della propionaldeide, seguito dall'aumento dei prodotti di ossidazione; prodotti di ossidazione consecutiva e non selettiva se il catalizzatore non riesce a catalizzare in maniera selettiva la formazione di acido propionico.

Siamo quindi in grado di capire se la maggiore perdita in selettività, deriva dalla degradazione ossidativa dell'1,2-PDO oppure della propionaldeide.

Un ulteriore modo per arrivare a comprendere ciò consiste nell'effettuare prove di ossidazione alimentando direttamente propionaldeide sui catalizzatori investigati, al fine di vedere se tale molecola può essere ossidata in maniera selettiva dai catalizzatori oppure se anche in queste condizioni si degrada per scissione ossidativa.

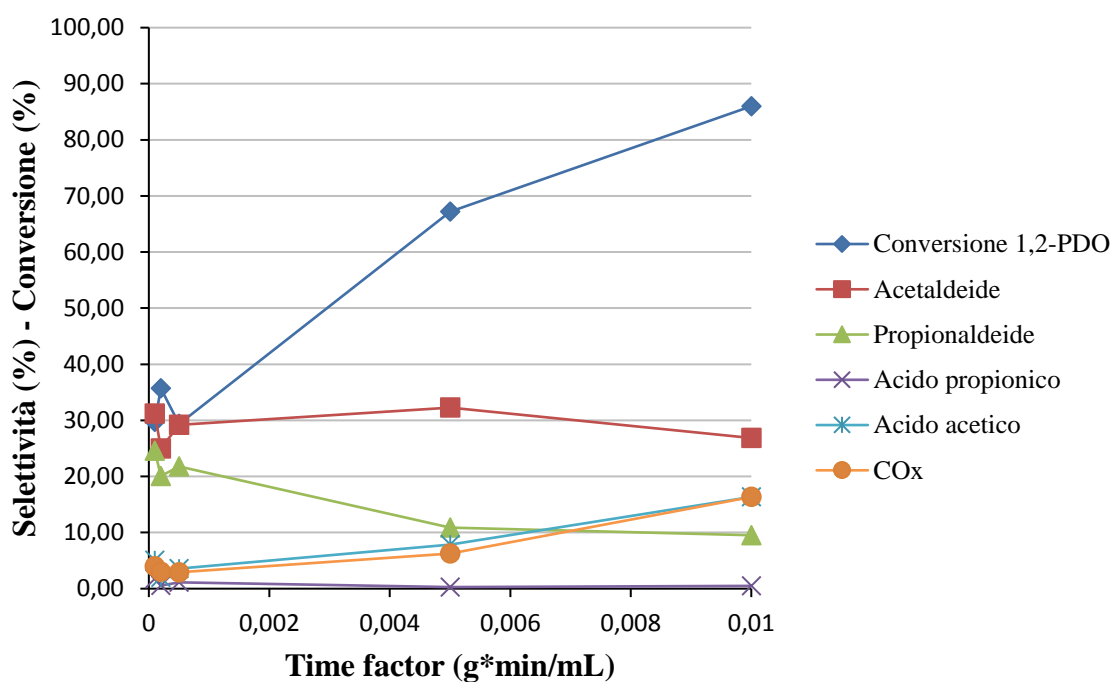
- Studio in funzione del tempo di contatto su VO_x/SiO₂

Dal *Graf. 5.7* si nota che a tempi di contatto minori di 0,0005 g*min/ml il VO_x/SiO₂ risulta poco attivo (conversione circa 30 %). In seguito la conversione aumenta fino all'86 %.

La selettività in propionaldeide è costante fino al tempo di contatto di 0,0005 g*min/ml, mentre a tempi di contatto maggiori diminuisce in favore di prodotti di ossidazione come CO_x e acido acetico.

La propionaldeide è quindi un prodotto primario e intermedio della reazione, poiché presenta una selettività maggiore di zero se estrapolata a conversione nulla ed un decremento in selettività con l'aumentare del tempo di contatto. I CO_x e l'acido acetico sono invece prodotti secondari di reazione dal punto di vista cinetico, poiché la loro selettività aumenta con il crescere del tempo di contatto, inoltre la loro selettività estrapolata a conversione nulla tende a zero

L'acido propionico viene prodotto su questo catalizzatore solo in tracce e sempre inferiore all'1% di selettività a tutti i tempi di contatto.



Graf.5.7 Reattività di 1,2-PDO su VO_x/SiO₂ in funzione del tempo di contatto.

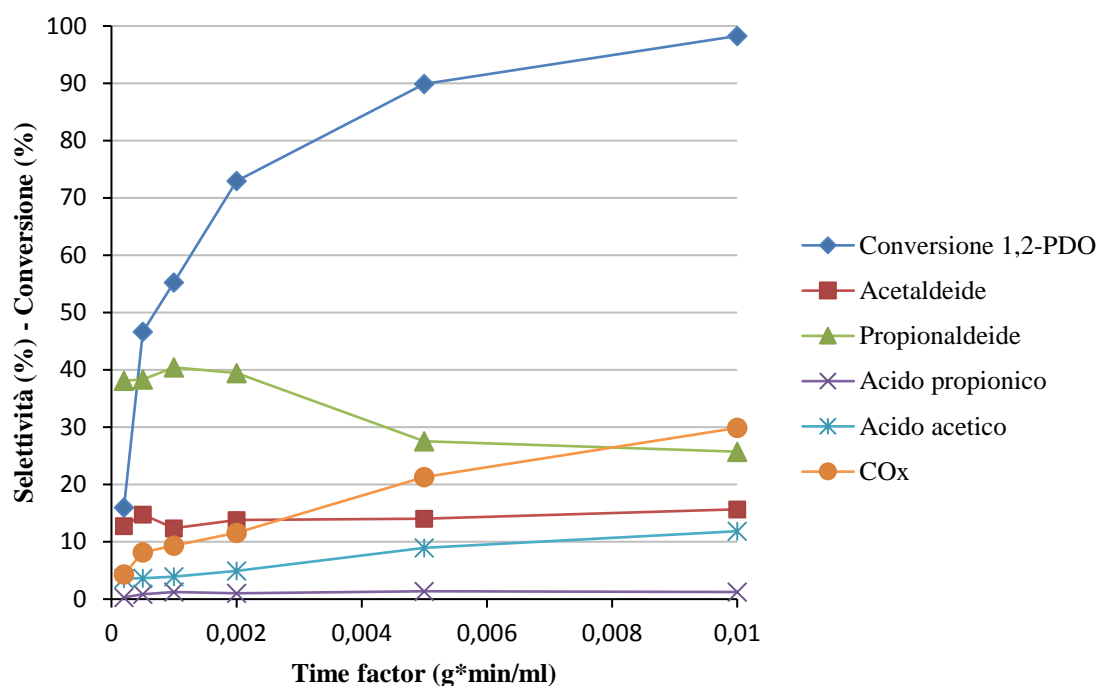
Condizioni di reazione: 1,2-PDO/O₂/H₂O/N₂ = 2/4/40/54 mol%; T= 350°C.

Altri (non riportati in grafico) = prodotti con selettività <5% (acetone, acroleina, metacroleina, alcol allilico, 1-propanolo, acido acrilico, acido metacrilico, diossolani e composti non identificati).

L'acetaldeide è un prodotto primario e si forma con selettività molto alte (> 30 %) anche al tempo di contatto più basso, e rimane costante con l'aumentare del tempo di contatto; un tale andamento della selettività sta a significare che la reazione di scissione ossidativa sul VO_x/SiO₂ avviene anche sul reagente 1,2-PDO, ed in maniera cospicua. Questo risultato ci indica che la scissione ossidativa avviene in maniera cospicua anche sul reagente della reazione. Inoltre, osservando il grafico, possiamo vedere come la degradazione dell'1,2-PDO formi principalmente acetaldeide a bassi tempi di contatto (pochi CO_x e acido acetico). L'aumento nella selettività di CO_x e acido acetico avviene in contemporanea con la diminuzione in selettività della propionaldeide, ad indicare che questi composti si formano in parte dalla decomposizione della molecola di propionaldeide: la scissione ossidativa avviene quindi anche sulla molecola intermedia del processo one-pot.

Perciò, possiamo affermare che sul VO_x/SiO₂ la scissione ossidativa avviene principalmente sull'1,2-PDO (vista l'elevata selettività in acetaldeide riscontrata a tempi di contatto bassi e tendenti a zero) oltre che, in parte minore, sulla propionaldeide.

- Studio in funzione del tempo di contatto su VCoAlPO



Graf. 5.8 Reattività di 1,2-PDO su VCoAlPO in funzione del tempo di contatto.

Condizioni di reazione: 1,2-PDO/O₂/H₂O/N₂ = 2/4/40/54 mol%; T = 300°C.

Altri (non riportati in grafico) = prodotti con selettività <5% (acetone, acroleina, metacroleina, alcol allilico, 1-propanolo, acido acrilico, acido metacrilico, diossolani e composti non identificati).

Uno studio in funzione del tempo di contatto (Graf. 5.8) è stato effettuato anche sul catalizzatore VCoAlPO per vedere se la relazione cinetica tra i prodotti e il reagente della reazione one-pot fosse simile a quello riscontrato sul VO_x/SiO₂. L'obiettivo principale è quello di verificare se la scissione ossidativa avvenga su 1,2-PDO o sulla propionaldeide, oppure su entrambe.

La conversione di 1,2-PDO aumenta gradualmente con l'aumentare del tempo di contatto, partendo da un minimo del 25 % al tempo di contatto più basso dell'intervallo (0,0002 g*min/ml). La propionaldeide presenta l'andamento della selettività tipico di un prodotto di reazione primario ed intermedio; presenta infatti una selettività maggiore di zero se estrapolata a conversione nulla ed un decremento in selettività con l'aumentare del tempo di contatto. Come avveniva anche sul VO_x/SiO₂, la diminuzione in selettività della propionaldeide è accompagnata da un aumento della selettività in CO_x ed acido acetico; anche su questo catalizzatore quindi la propionaldeide subisce una scissione ossidativa. L'acetaldeide presenta una selettività diversa da zero se estrapolata a conversione nulla,

quindi essa è un prodotto cinetico primario; si forma anche a tempi di contatto basso con selettività maggiore del 10 %. La scissione ossidativa avviene quindi anche sull'1,2-PDO. L'acido propionico invece si forma sempre con basse selettività nonostante l'aumento del tempo di contatto.

In generale, i risultati presentati portano alla conclusione che su questi due specifici catalizzatori (VCoAlPO e VO_x/SiO₂) la reazione di scissione ossidativa avviene sia a partire dal reagente 1,2-PDO che dall'intermedio propionaldeide, a conferma dello schema di reazione ipotizzato (Fig. 5.2). Molto probabilmente una reazione di scissione ossidativa avviene anche sull'acido propionico, tuttavia non è possibile dimostrarlo con queste prove in funzione del tempo di contatto: l'andamento della selettività in acido propionico non risulta calante all'aumentare del tempo di contatto e ciò sta a significare che nell'intervallo analizzato non avvengono reazioni consecutive sull'acido propionico, tuttavia, è molto probabile che a tempi di contatto più elevati, potrebbero avvenire reazioni di scissione ossidativa e di ossidazione non selettiva anche sull'acido propionico.

5.2.7 Prove di ossidazione della propionaldeide e acroleina

Al fine di comprendere la reale capacità dei catalizzatori nell'ossidazione della propionaldeide ad acido propionico, sono state eseguite delle prove alimentando direttamente propionaldeide.

Le frazioni molari dell'alimentazione al reattore e il time factor sono stati mantenuti invariati rispetto alle prove fatte con 1,2-PDO, mentre, per quanto riguarda la temperatura, si è selezionata quella alla quale si otteneva la massima resa/selettività in acido propionico nelle prove one-pot su 1,2-PDO.

Nella seconda parte del paragrafo 5.4 invece verranno discussi i risultati delle prove di ossidazione fatte alimentando acroleina piuttosto che propionaldeide. In questo modo è possibile confrontare il differente comportamento catalitico dei catalizzatori in base al substrato chimico da ossidare: la propionaldeide è un'aldeide C₃ lineare e satura, l'acroleina è un'aldeide C₃ lineare e insatura.

- Ossidazione della Propionaldeide ad Acido Propionico

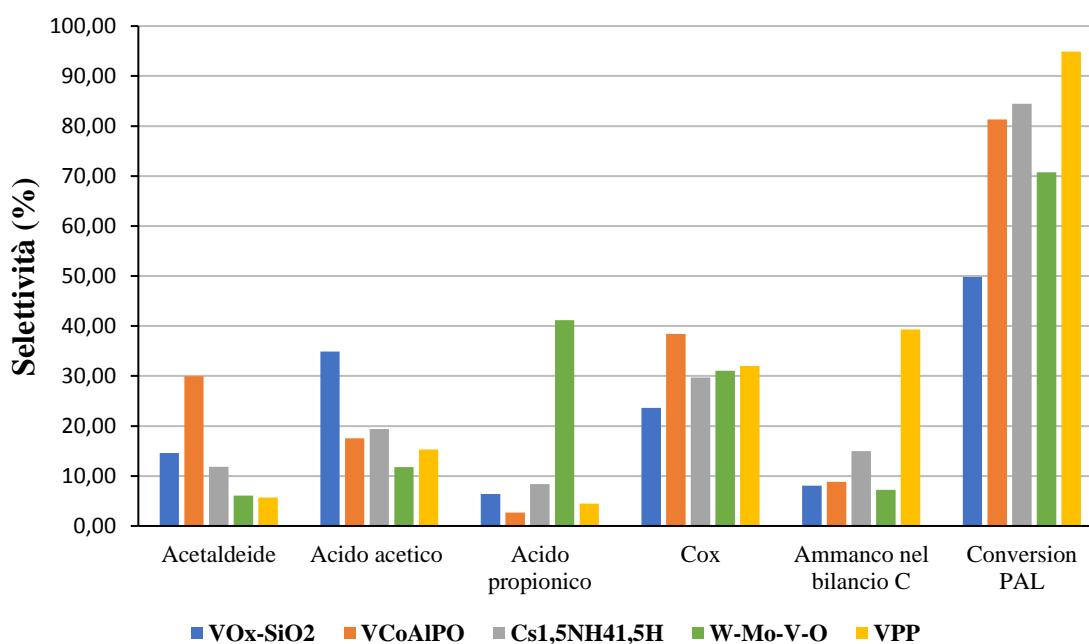
Nel seguente *Graf. 5.9* sono stati riportati i risultati relativi alle prove di ossidazione della propionaldeide sui seguenti catalizzatori: VO_x/SiO₂, VCoAlPO, Cs_{1,5}(NH₄)_{1,5}H, W-Mo-V-O e VPP (gli ultimi due provati in precedenti lavori di tesi).

Si è deciso di rappresentare in grafico solamente i risultati ottenuti sul $Cs_{1,5}(NH_4)_{1,5}H$, a titolo di rappresentanza della categoria di catalizzatori Eteropoliacidi, dato che esso si comporta in maniera molto simile agli altri due eteropoliacidi testati ($Cs_{2,5}(NH_4)_{0,5}H$ e 40APMV/CPM).

Nel *Graf. 5.9* sono illustrati i migliori risultati ottenuti sui catalizzatori testati, che sono stati raggiunti a temperature differenti.

Precisamente le temperature delle prove di reattività riportate sono:

- 290 °C per Eteropoliacidi e VCoAlPO;
- 300 °C per VO_x/SiO_2 ;
- 280 °C per W-Mo-V-O;
- 350 °C per VPP.



Graf. 5.9 Reattività di PAL su VO_x/SiO_2 , VCoAlPO, $Cs_{1,5}(NH_4)_{1,5}H$, W-Mo-V-O, VPP

Condizioni di reazione: PAL/ O_2 / H_2O / N_2 = 2/4/40/54 mol%;

Altro = prodotti con selettività <6% (acetone, acroleina, metacroleina, acido acrilico, etilene e composti non identificati)

La conversione di propionaldeide è minore rispetto a quella che si otteneva su 1,2-PDO alle equivalenti temperature. Questo sta a significare che nella reazione one-pot lo stadio lento del processo è la reazione di ossidazione della propionaldeide. La conversione più bassa (50%) si ottiene sul VO_x/SiO_2 , su VCoAlPO, l'eteropoliacido e W-Mo-V-O sale fino al 70-85 %, per arrivare infine al di sopra del 90 % sul VPP.

Il catalizzatore che garantisce i migliori risultati in termini di selettività in acido propionico è il W-Mo-V-O, con una selettività pari al 41%. Gli altri catalizzatori invece sono meno selettivi nella reazione di ossidazione della propionaldeide, infatti non superano il 10 % di selettività.

Tuttavia, su tutti i catalizzatori testati, anche quello più selettivo in acido propionico, avviene la formazione di acetaldeide, acido acetico e CO_x in maniera elevata.

In particolare, l'acetaldeide si forma con selettività maggiori del 20 %) su VCoAlPO, l'acido acetico invece principalmente sul VO_x/SiO₂ con selettività maggiore del 30 %, mentre gli altri catalizzatori non superano il 20 %.

Per quanto riguarda i CO_x, tutti i catalizzatori testati, presentano una selettività compresa tra il 20 e 30 %, a dimostrazione che prodotti di ossidazione non selettiva sono favoriti.

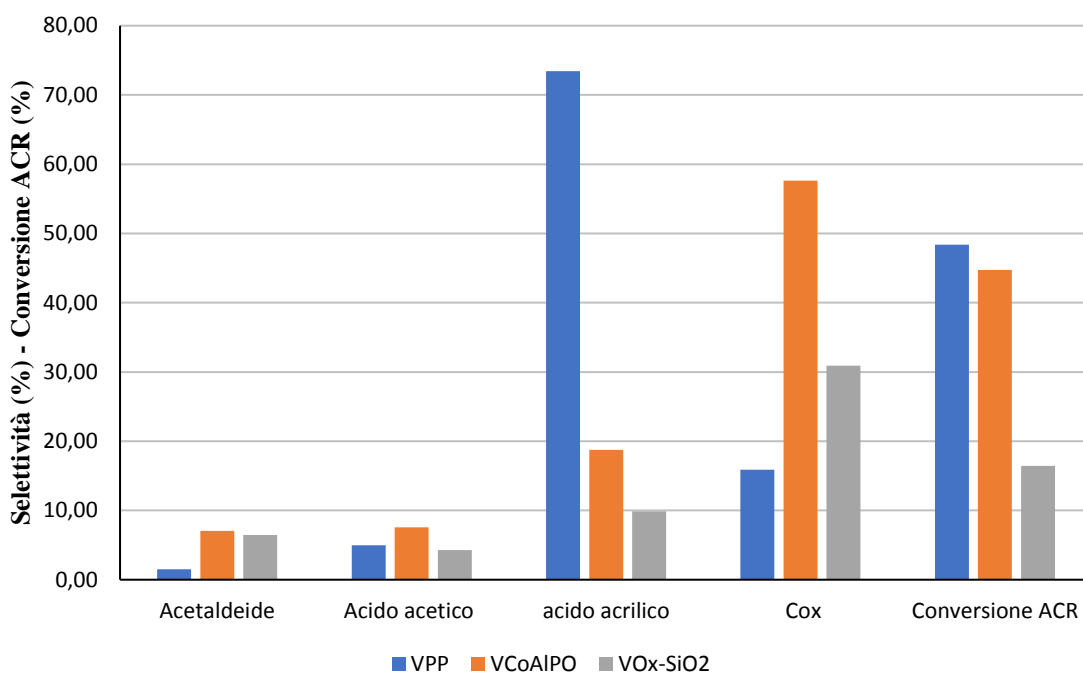
L'ammacco nel bilancio al carbonio invece risulta piuttosto contenuto (al di sotto del 10%) su tutti i catalizzatori a parte VPP, su cui l'ammacco nel bilancio è pari al 40% circa. Un tale ammanco, oltre che alla formazione di composti pesanti, si potrebbe imputare alla formazione di formaldeide e acido formico derivanti dalle reazioni di scissione ossidativa, che molto probabilmente avvengono, data la bassa selettività in acido propionico (4%).

Possiamo quindi affermare che su quasi tutti i catalizzatori testati a prevalere è la scissione ossidativa per dare acetaldeide, acido acetico e CO_x, piuttosto che l'ossidazione selettiva ad acido propionico, in queste condizioni di reazione. L'unico catalizzatore che mostra ottime selettività nella reazione di ossidazione è il W-V-Mo-O, su cui si ottengono risultati paragonabili ai migliori riportati in letteratura su questa reazione³⁶.

- Ossidazione dell'Acroleina ad Acido Acrilico

La reazione di ossidazione dell'acroleina è stata testata solamente su tre catalizzatori: VPP, VO_x/SiO₂ e VCoAlPO. Le prove riportate sono state effettuate tutte a 350 °C, poiché questi catalizzatori non sono molto attivi a temperature minori.

Come possiamo facilmente notare dal *Graf. 5.10*, la selettività in acido acrilico su VPP è molto elevata e superiore al 70 %, mentre risulta molto minore su VCoAlPO (≈20%) e VO_x/SiO₂ (10%). A differenza di quello che avveniva su propionaldeide, il VPP riesce ad ossidare in maniera più selettiva la molecola di acroleina, producendo una quantità minore di acetaldeide, acido acetico e CO_x. Infatti, acetaldeide e acido acetico sul VPP si formano con selettività minori del 5 % e la selettività in CO_x è minore del 20 %.



Graf. 5.10 Reattività di ACR su VO_x/SiO_2 , VCoAlPO, VPP

Condizioni di reazione: ACR/O₂/H₂O/N₂ = 2/4/40/54 mol%; T = 350 °C

Altro = prodotti con selettività <6% (acetone, acroleina, metacroleina, acido acrilico, etilene e composti non identificati)

Al contrario, su VO_x/SiO_2 e VCoAlPO si formano molti CO_x (>30%), anche se la selettività in acetaldeide e acido acetico è più bassa rispetto a quella che si otteneva per l'ossidazione della propionaldeide.

Inoltre, bisogna far notare che la conversione di acroleina non è molto elevata: è massima per il VPP con il 50 %, mentre su VCoAlPO è del 45 % e sul VO_x/SiO_2 si ferma addirittura al 17 %. Praticamente il VO_x/SiO_2 non è attivo nella conversione dell'acroleina.

Comunque, anche tenendo conto della conversione, sul VPP si ottiene una resa in acido acrilico del 35 %, molto maggiore di quella che si era ottenuta in acido propionico alla stessa temperatura (350 °C) alimentando propionaldeide (resa minore del 5 %).

Quindi possiamo dire che il VPP è in grado di ossidare in maniera più selettiva l'acroleina rispetto alla propionaldeide, probabilmente a causa della differente struttura chimica tra le due aldeidi. Invece, catalizzatori come il VO_x/SiO_2 e VCoAlPO, non sono in grado di catalizzare né l'ossidazione dell'acroleina né quella della propionaldeide; la via principale di ossidazione su entrambe le molecole è quella della scissione ossidativa.

I motivi che stanno alla base di una maggiore facilità nell'ossidazione parziale dell'acroleina rispetto alla propionaldeide non sono ancora chiari.

5.2.8 Considerazioni conclusive sulla reazione one-pot da 1,2-PDO ad acido propionico

Sono stati testati diversi catalizzatori per la catalisi della reazione one-pot da 1,2-PDO ad acido propionico. I principali risultati ottenuti sono riportati in seguito:

- I catalizzatori eteropoliacidi hanno permesso il raggiungimento di una resa massima in acido propionico pari al 7%. La resa in propionaldeide è invece piuttosto elevata (circa 50%) a basse temperature. È stata evidenziata la tendenza alla formazione di prodotti ossidati derivanti da scissione ossidativa (acetaldeide, acido acetico) e di ossidazione non selettiva (CO_x) prevalenti a temperature elevate. Inoltre, tali catalizzatori, non risultano essere in grado di ossidare la propionaldeide ad acido propionico; la selettività massima ottenuta è minore del 10%. Risultano quindi piuttosto selettivi nella formazione di propionaldeide, ma meno nella sua successiva ossidazione ad acido propionico;
- I bronzi di tungsteno a struttura HTB a base W-V-O sono quelli che hanno permesso l'ottenimento dei risultati migliori durante questo lavoro di tesi in termini di resa in acido propionico. In particolare hanno mostrato un graduale aumento nella resa dell'acido con l'aumentare della quantità di vanadio presente nella struttura del catalizzatore; il migliore risultato è stato ottenuto su $\text{W}_1\text{V}_{0,5}$ con una resa in acido propionico del 21%. Questo risultato è migliore rispetto a quello ottenuto in precedenti lavori di tesi su un catalizzatore a base W-Mo-V-O, su cui era stata raggiunta una resa massima in acido propionico del 12%;
- Il catalizzatore VO_x/SiO_2 non è adatto per la catalisi di questo tipo di reazione poiché non possiede le caratteristiche acide necessarie per promuovere lo stadio di disidratazione. Le caratteristiche redox del catalizzatore favoriscono le reazioni di scissione ossidativa sul reagente 1,2-PDO e sulla propionaldeide;
- Il catalizzatore VCoAlPO invece si è dimostrato selettivo nello stadio di disidratazione a propionaldeide, ma non nella successiva ossidazione della suddetta molecola. La resa massima in acido propionico ottenuta nella reazione one-pot da 1,2-PDO è infatti molto bassa e pari all'1%;
- Le prove effettuate sui catalizzatori acidi AlPO e W-Nb-O hanno dato ottimi risultati, con una resa massima in propionaldeide del 65 e 85% rispettivamente, dimostrandosi quindi ottimi catalizzatori acidi per questo tipo di reazione. In

particolare, su W-Nb-O la reazione di disidratazione a propionaldeide avviene in modo molto selettivo e una bassa formazione di composti pesanti:

- Le prove in funzione del tempo di contatto effettuate su VO_x/SiO₂ e VCoAlPO ci hanno permesso di capire che, su questi catalizzatori, la reazione di scissione ossidativa sembra avvenire sia su 1,2-PDO sia sulla propionaldeide. Non sembrano invece avvenire reazioni consecutive sull'acido propionico nell'intervallo di tempi di contatto analizzato.

5.3 Reazione di condensazione tra acido propionico e metanolo

Una volta ottenuto l'acido propionico, la nuova via di sintesi per l'acido metacrilico da noi proposta prevede una condensazione con metanolo. Ipotizzando che la reazione avvenga attraverso una condensazione aldolica, partendo da metanolo, è prima necessario formare la formaldeide all'interno dell'ambiente di reazione; questa può essere prodotta dal metanolo per deidrogenazione oppure per ossidazione. La formaldeide in seguito dovrebbe subire un attacco nucleofilo da parte dello ione enolato, formatosi in posizione α al carbonile dell'acido propionico, infine l'enolo disidrata portando alla formazione di acido metacrilico. Per la catalisi della reazione sembrano essere fondamentali sia le proprietà basiche sia quelle acide del catalizzatore: la basicità interviene nella formazione dello ione enolato deprotonando la propionaldeide in posizione α , mentre l'acidità contribuisce ad attivare maggiormente verso l'attacco nucleofilo il carbonile della formaldeide. La necessità di una catalisi combinata acida e basica è riportata anche in letteratura^{38,87}.

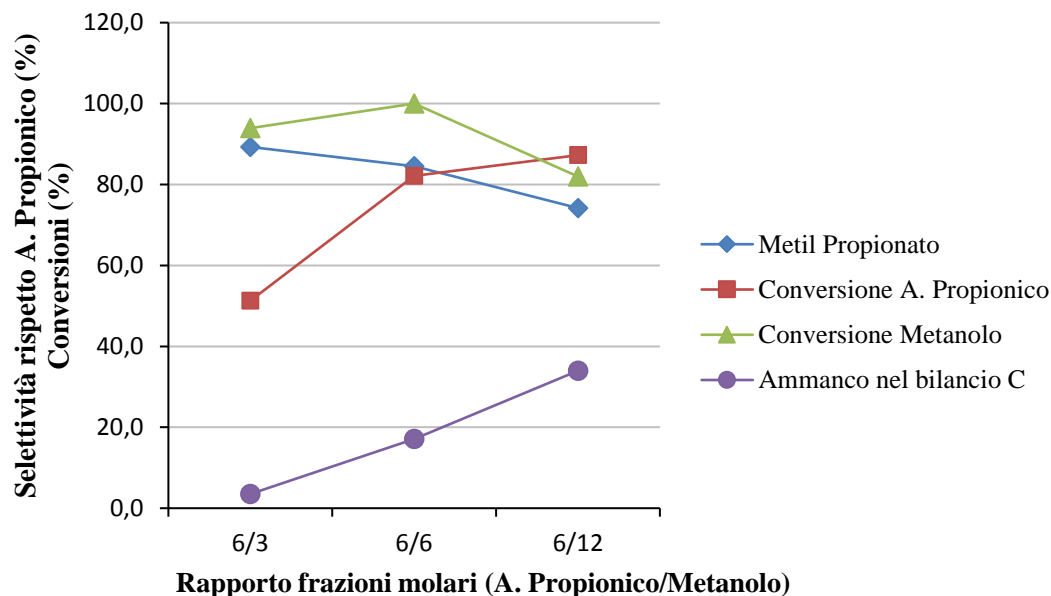
Visto che, in letteratura sono stati utilizzati con discreto successo anche catalizzatori acidi^{46,48}, si è deciso di testare inizialmente un catalizzatore acido come il fosfato di alluminio (AlPO).

Sono stati eseguiti studi di reattività in funzione della composizione di alimentazione, del tempo di contatto e della temperatura.

All'interno dei grafici sono state riportate solamente le selettività calcolate rispetto all'acido propionico, corrispondente al reagente limitante nelle prove con rapporto di alimentazione AP/CH₃OH = 6/12.

5.3.1 Studio dell'influenza della composizione dell'alimentazione

La frazione molare di acido propionico è stata mantenuta costante e uguale al 6%, quella di metanolo è stata aumentata dal 3 al 12% (*Graf. 5.11*). Gli altri parametri di reazione sono stati mantenuti costanti: temperatura 300 °C, time factor 1 g*s/mL.



Graf.5.11 Reattività su AIPO in funzione della composizione dell'alimentazione.

Condizioni di reazione: time factor ≈ 1 g*s/mL; $T = 300^\circ\text{C}$.

Altri (non riportati in grafico) = prodotti con selettività rispetto AP <3% (3-pentanone, acido metacrilico e composti non identificati)

Aumentando la frazione molare di metanolo nella miscela di alimentazione, la conversione dell'acido propionico aumenta, mentre la conversione di metanolo diminuisce.

Il prodotto maggioritario che si forma è quello derivante dalla reazione di esterificazione tra acido propionico e metanolo: il metilpropionato. La selettività in metilpropionato, calcolata rispetto all'acido propionico, è massima (89%) con rapporto AP/CH₃OH=6/3, in seguito, aumentando la frazione molare di metanolo, la selettività diminuisce fino ad arrivare al 74 % con rapporto di alimentazione AP/CH₃OH=6/12. Tenendo conto della conversione dell'acido propionico, la resa massima in metilpropionato si ottiene con rapporto 6/12, ed è pari al 65 %. Visto che la reazione di esterificazione con metanolo avviene molto velocemente, nelle successive prove si è deciso di mantenere fisso il rapporto di alimentazione AP/CH₃OH=6/12, per garantire una sufficiente presenza di metanolo all'interno dell'ambiente di reazione per produrre formaldeide.

In queste condizioni di reazione, su AIPO, si forma anche molto dimetiletere (DME), la cui formazione è catalizzata dall'acidità del catalizzatore. Il DME è ottenuto per

disidratazione a partire da due molecole di metanolo (*Fig. 5.3*). Attraverso il sistema d'analisi associato al nostro impianto non possiamo quantificare il DME, quindi non è stato possibile calcolare rese e selettività per questo prodotto. La conferma della presenza di DME è avvenuta tramite l'analisi GC-MS. Inoltre il fosfato di alluminio fa parte dei catalizzatori attivi in questo tipo di reazione⁸⁸. L'aumento consistente dell'ammacco al bilancio al carbonio con il diminuire del rapporto AP/CH₃OH, visibile chiaramente osservando il *Graf. 5.11*, potrebbe proprio essere dovuto ad una maggiore formazione di DME. Infatti, poiché il DME è un prodotto non quantificabile analiticamente in uscita dal nostro impianto, esso contribuisce all'ammacco nel bilancio al carbonio riscontrato a fine reazione. Anche la formazione di prodotti pesanti potrebbe contribuire all'ammacco nel bilancio al carbonio.

Riassumendo, il metilpropionato e il DME (anche se non quantificabile) sono i prodotti principali della reazione in queste condizioni. Altri prodotti, che si formano con selettività minori del 3%, sono: 3-pentanone, composti non identificati, acido metacrilico in tracce. In *Fig. 5.4* è proposto uno schema di reazione che illustra le possibili reazioni in grado di avvenire a partire dai reagenti di alimentazione.

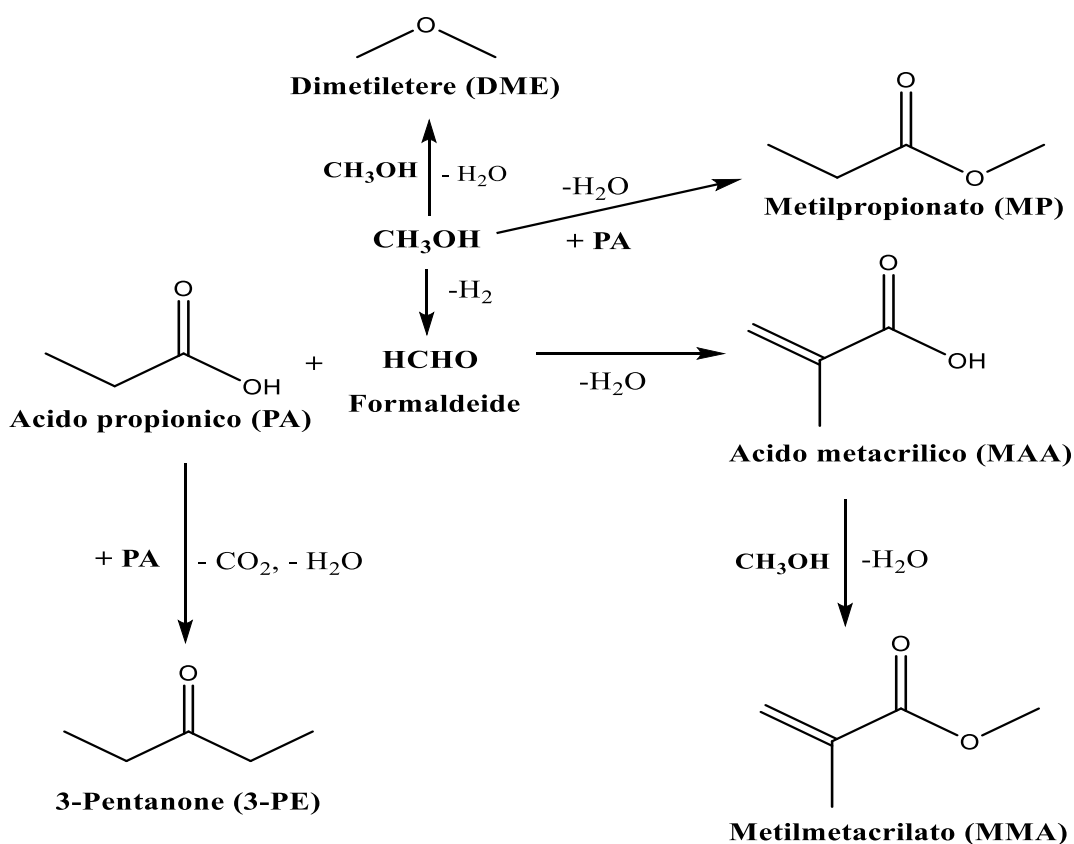
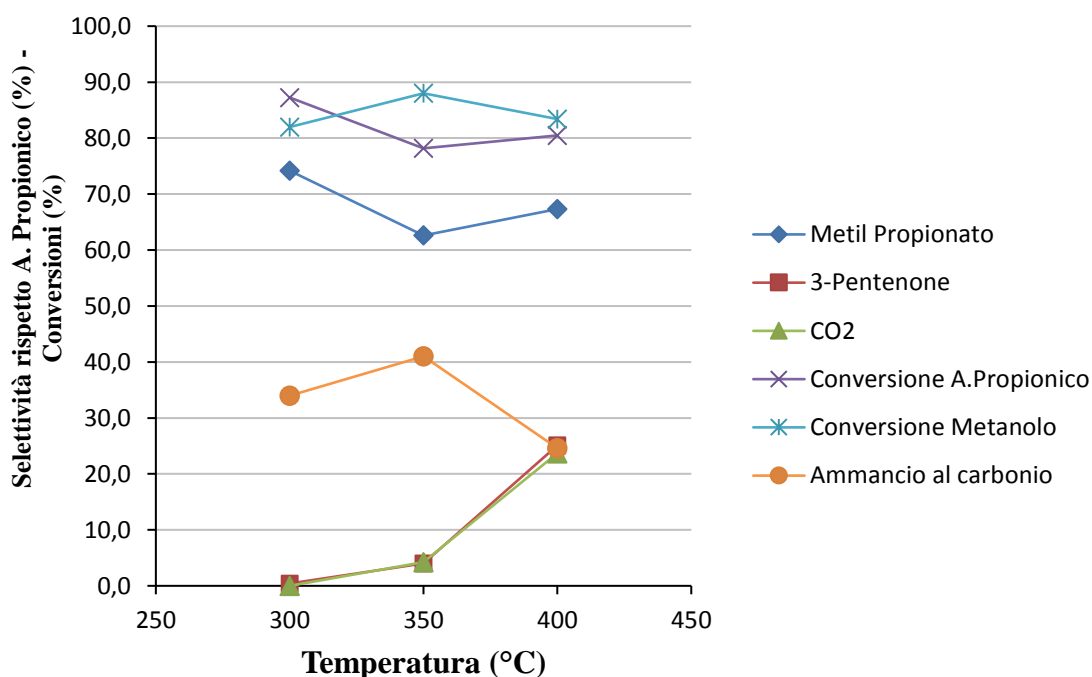


Fig. 5.4 Possibili reazioni su AlPO alimentando acido propionico e metanolo.

Possiamo quindi affermare che, alla temperatura di 300 °C e con time factor pari a 1 g*min/mL, anche variando la composizione dell'alimentazione, le reazioni di condensazione sono sfavorite ed avviene principalmente la reazione di esterificazione con metanolo dell'acido propionico.

5.3.2 Studio dell'influenza della temperatura

Sono stati eseguite delle prove di reattività a temperatura più elevata per vedere se fosse maggiormente favorita la formazione dei prodotti di condensazione rispetto a quello di esterificazione. Di seguito (*Graf. 5.12*) vengono riportati i risultati di reattività su AIPO in funzione della temperatura. La composizione dell'alimentazione è stata mantenuta costante: AP/MeOH/N₂ = 6/12/82 mol%. Il time factor utilizzato è di 1 g*s/mL. Sono state indagate le seguenti temperature: 300, 350, 400°C.



Graf. 5.12 Reattività su AIPO in funzione della temperatura.

Condizioni di reazione: AP/CH₃OH/N₂ = 6/12/82 mol%; Time Factor ≈ 1 g*s/mL.

Altri (non riportati in grafico) = acido metacrilico e composti non identificati.

Le conversioni dei reagenti non vengono molto influenzate dalla temperatura e rimangono stabili tra il 90 e l'80%. Con tempo di contatto 1 g*s/mL non si ottengono i prodotti di condensazione di nostro interesse, se non una piccola quantità di acido metacrilico, con selettività minore dello 0,5% (non riportato in *Graf. 5.12*). La selettività in metilpropionato cala leggermente con l'aumentare della temperatura. La massima selettività in

metilpropionato si ottiene quindi a basse temperature (300 °C) e a tempi di contatto bassi (informazione ottenuta dal *Graf. 5.11*). L'aumento della temperatura favorisce la formazione di 3-pentanone e CO₂, derivanti dalla reazione di chetonizzazione dell'acido propionico: $2 \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(O)-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

In particolare la selettività in 3-pentanone subisce un brusco incremento quando si varia la temperatura da 350 a 400 °C, precisamente si passa dal 4% al 25% di selettività.

L'ammancio nel bilancio al carbonio è elevato, compreso tra il 25 e 40%, probabilmente maggiormente dovuto alla produzione di DME piuttosto che alla formazione di prodotti pesanti.

Sono state eseguite altre prove di reattività in funzione della temperatura (350, 400 °C) a diversi tempi di tempi di contatto (2, 4 g*s/mL), riportate in *Tab. 5.3*.

Time factor 2 g*s/ml	Selettività rispetto A. Propionico (%)					Conversioni (%)		Ammancio al carbonio (%)
	MP	3-PE	MA	MMA	CO ₂	PA	MeOH	
350	83,0	12,4	-	-	4,9	78	84,5	22,4
400	41,7	33,4	3,3	1,1	20,9	84,5	80,5	34,3

Time factor 4 g*s/ml	Selettività rispetto A. Propionico (%)					Conversioni (%)		Ammancio al carbonio (%)
	MP	3-PE	MA	MMA	CO ₂	PA	MeOH	
350	76,9	12,3	-	-	5,3	79,5	87,0	26,3
400	22,0	23,0	5,8	1,5	29,7	91,7	77,3	49,3

*Tab. 5.3 Andamento delle selettività rispetto all'acido propionico in funzione della temperatura. Time factor 2 e 4 g*s/mL.*

Anche analizzando questi dati ritroviamo andamenti già riscontrati nel *Graf. 5.12*.

La selettività in metilpropionato diminuisce con l'aumentare della temperatura in entrambe le prove, sia quelle effettuate a time factor = 2 g*s/mL sia quelle a time factor = 4 g*s/mL.

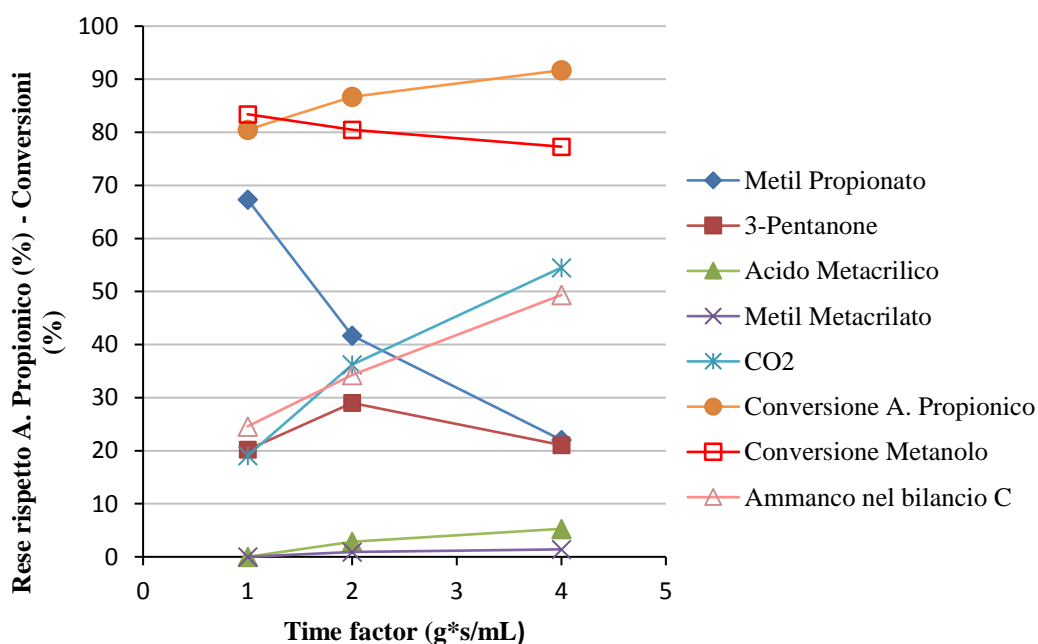
Il 3-pentanone e la CO₂ aumentano con la temperatura. Allo stesso modo aumenta anche l'ammancio nel bilancio al carbonio, ad indicare una maggiore formazione di prodotti pesanti; l'ammancio nel bilancio al carbonio più elevato (circa 50 %) si ottiene a 400 °C con time factor = 4 g*s/mL. La conversione dell'acido propionico aumenta con la temperatura, mentre quella del metanolo cala con l'aumento della temperatura, come già riscontrato nelle prove a time factor = 1 g*s/mL.

I prodotti di condensazione come metilmetacrilato e acido metacrilico si formano solo a 400 °C.

5.3.3 Studio dell'influenza del tempo di contatto

Operando con time factor=1 g*s/mL l'acido metacrilico si ottiene solo in tracce e ad alte temperature (400°C), per questo motivo si è deciso di aumentare il tempo di contatto per favorire i prodotti di condensazione.

Di seguito sono riportati (*Graf. 5.13*) i risultati delle prove di reattività effettuate variando il tempo di contatto da 1 a 4 g*s/mL. Il tempo di contatto è stato variato mantenendo costante la portata totale e aumentando la quantità in massa di catalizzatore. Più precisamente, sono state condotte prove a: 1, 2, 4 g*s/mL. Altri parametri di reazione mantenuti costanti sono: composizione alimentazione AP/CH₃OH/N₂ = 6/12/82 mol%; temperatura 400°C.



Graf. 5.13 Reattività su AlPO in funzione del tempo di contatto a 400°C.

Condizioni di reazione: AP/CH₃OH/N₂ = 6/12/82 mol%; T= 400°C.

Altri (non riportati in grafico) = metilisobutirrato e composti non identificati.

All'aumentare del tempo di contatto la conversione dell'acido propionico aumenta, mentre quella del metanolo diminuisce. La resa in metilpropionato calcolata rispetto all'acido propionico tende a diminuire con l'aumentare del tempo di contatto nelle prove effettuate a 400 °C. In particolare si passa da una selettività del 67 % a tempo di contatto 1 g*s/mL

fino a 22 % al tempo di contatto maggiore utilizzato (4 g*s/mL). La selettività della reazione verso la formazione del prodotto di esterificazione cala in favore di una maggiore formazione dei prodotti di condensazione, cioè il 3-pentanone, l'acido metacrilico e il metilmetacrilato. Tra questi, quello che si forma con maggiore resa è il 3-pentanone, il quale presenta un massimo in selettività al tempo di contatto intermedio (2 g*s/mL). Come illustrato nella *Fig. 5.4* il 3-pentanone deriva dalla condensazione di due molecole di acido propionico. La reazione produce anche H₂O e CO₂ come coprodotti. Quindi, un aumento nelle rese del 3-pentanone dovrebbe portare anche ad un aumento nella resa della CO₂. Come possiamo osservare nel *Graf. 5.13*, invece, la resa in CO₂ calcolata rispetto all'acido propionico aumenta anche quando la selettività in 3-pentanone diminuisce, come avviene quando si aumenta il tempo di contatto da 2 a 4 g*s/mL. L'unica reazione che può causare la formazione di CO₂ in queste condizioni sembra essere la chetonizzazione, quindi, un tale andamento anomalo potrebbe essere spiegato ipotizzando delle possibili reazioni consecutive del 3-pentanone formato per dare composti pesanti e aromatici, le quali vengono favorite a tempi di contatto elevati.

In queste condizioni di reazione si formano anche tracce di metilmetacrilato e acido metacrilico. Entrambi presentano resa crescente con l'aumentare del tempo di contatto. In particolare la resa massima di metilmetacrilato è dell'1,4 %, mentre quella in acido metacrilico del 5,3 %, entrambe ottenute al tempo di contatto più alto di 4 g*s/mL.

Importante da notare è l'aumento dell'ammacco nel bilancio al carbonio con l'aumentare del tempo di contatto. Infatti, a tempi di contatto elevati è stata osservata una notevole formazione di prodotti pesanti, riscontrabili all'interno del reattore al termine della reazione e dalle analisi effettuate con GC-MS sui vapori di reazione (soprattutto prodotti aromatici) i quali non sono stati quantificati.

Riassumendo, possiamo dire che la formazione dei prodotti di nostro interesse (metilmetacrilato e acido metacrilico) avviene in quantità estremamente basse e solamente alla temperatura di 400 °C, soprattutto a tempi di contatto elevati (4 g*s/mL), tuttavia in queste condizioni si forma anche un grande quantitativo di prodotti pesanti, 3-pentanone e CO₂.

Sono state eseguite anche altre prove in funzione del tempo di contatto (sempre 1,2,4 g*s/mL) alla temperatura di 350 °C. Anche queste hanno dato risultati simili a quelle effettuate a 400°C, illustrate precedentemente.

6. CONCLUSIONI

Il rapido esaurimento delle risorse di combustibile fossile e le problematiche connesse ai cambiamenti climatici hanno portato a sviluppare l'utilizzo di fonti alternative al petrolio e ai suoi derivati. Tra queste, il biodiesel è stato riconosciuto da molti Stati come una delle soluzioni più promettenti; infatti, la sua produzione ha avuto un continuo incremento nell'ultimo decennio. Tuttavia, la produzione di questo biocarburante porta alla coproduzione di grandi quantità di glicerolo; risulta quindi necessario trovare nuovi utilizzi per questa molecola. Il glicerolo potrebbe quindi divenire una molecola piattaforma per l'ottenimento di prodotti chimici di maggiore valore, come l'1,2-PDO. In particolare, in questo elaborato di tesi è stata ipotizzata una nuova via di sintesi per ottenere acido metacrilico a partire da glicerolo, che comprende 1,2-PDO come intermedio di sintesi.

La nuova via proposta per la sintesi di acido metacrilico comprende una reazione di disidratazione dell'1,2-PDO per ottenere propionaldeide, la quale deve poi essere ossidata ad acido propionico, ed infine la condensazione dell'acido propionico con formaldeide, generata in-situ dalla deidrogenazione del metanolo. Si è tentato di eseguire in un unico stadio la trasformazione di 1,2-PDO ad acido propionico. Purtroppo, i catalizzatori provati non possiedono la combinazione ottimale di proprietà acide e redox necessarie per ottenere elevate rese in acido propionico; infatti, né i catalizzatori provati durante questo lavoro di tesi né quelli provati in precedenza sono riusciti a promuovere selettivamente questo tipo di reazione.

Il risultato migliore in termini di resa in acido propionico, pari al 21% a 280°C, è stato ottenuto sul catalizzatore a base di W-V-O con rapporto atomico W/V=2. I catalizzatori eteropoliacidi si sono rilevati selettivi nello stadio di disidratazione, ma non in quello di ossidazione della propionaldeide, ottenendo una resa massima in acido propionico del 7% a 320°C. Anche su VCoAlPO è stato notato che il catalizzatore è selettivo nella reazione di disidratazione ma non riesce a promuovere selettivamente l'ossidazione della propionaldeide: infatti sono state ottenute rese molto basse in acido propionico (<1%). Invece, su un catalizzatore con caratteristiche prevalentemente ossidanti, la reazione di disidratazione non riesce ad avvenire, e vengono favorite le reazioni di scissione ossidativa sul reagente (1,2-PDO) e sulla propionaldeide. La trasformazione diretta di 1,2-PDO ad acido propionico sembra essere ostacolata dal contributo delle reazioni di scissione ossidativa; questo tipo di reazioni potrebbero avvenire sul reagente 1,2-PDO, sul prodotto intermedio, propionaldeide, e probabilmente anche sul prodotto di ossidazione selettiva,

l'acido propionico. Queste reazioni portano alla formazione di acetaldeide, formaldeide, acido acetico e CO_x , piuttosto che al prodotto di ossidazione della propionaldeide. Le prove in funzione del tempo di contatto effettuate su VCoAlPO e VO_x/SiO_2 hanno portato alla conclusione che, su questi catalizzatori, la reazione di scissione ossidativa avviene sia sull'1,2-propandiolo sia sulla propionaldeide; non sembrano invece avvenire reazioni consecutive sull'acido propionico nell'intervallo di tempi di contatto analizzato.

La semplice reazione di disidratazione avviene invece con facilità su catalizzatori aventi le opportune caratteristiche acide, come il W-Nb-O .

Le prove di ossidazione effettuate alimentando propionaldeide hanno mostrato chiaramente che i catalizzatori testati non riescono ad ossidare in maniera selettiva la propionaldeide ad acido propionico. L'unico catalizzatore su cui sono stati ottenuti buoni risultati è risultato essere il W-Mo-V-O , su cui è stata raggiunta una selettività del 41%.

La reazione di ossidazione in fase gas della propionaldeide risulta quindi molto complicata da gestire. Per eludere questo problema si potrebbe effettuare la reazione di disidratazione in fase gas, ove avviene in maniera più selettiva rispetto alla fase liquida, mentre la reazione di ossidazione della propionaldeide potrebbe essere condotta in fase liquida, come avviene attualmente a livello industriale.

Per quanto riguarda la reazione di condensazione tra acido propionico e metanolo, il catalizzatore provato (AlPO) non è in grado di promuovere la formazione dei prodotti di interesse; acido metacrilico e metilmetacrilato vengono infatti ottenuti con rese massime del 5,3% e 1,4% a 400°C . Tuttavia, in queste condizioni si forma anche una quantità considerevole di composti pesanti e composti aromatici. I prodotti principali della reazione sono invece metilpropionato, DME, 3-pentanone e CO_2 .

7. BIBLIOGRAFIA

1. Ma, F. & Hanna, M. A. Biodiesel production: A review. *Bioresour. Technol.* **70**, 1–15 (1999).
2. European Biodiesel Board. Available at: <http://www.ebb-eu.org/stats.php>. (Accessed: 12th February 2017)
3. Ong, H. C., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H. & Honnery, D. Life cycle cost and sensitivity analysis of palm biodiesel production. *Fuel* **98**, 131–139 (2012).
4. Christoph, R. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 67–81 (2001).
5. Quispe, C. A. G., Coronado, C. J. R. & Carvalho Jr., J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **27**, 475–493 (2013).
6. Gholami, Z., Abdullah, A. Z. & Lee, K. T. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **39**, 327–341 (2014).
7. Pagliaro, M., Ciriminna, R., Kimura, H., Rossi, M. & Della Pina, C. From glycerol to value-added products. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 4434–4440 (2007).
8. Epicerol® | Solvay. Available at: <http://www.solvay.com/en/markets-and-products/featured-products/epicerol.html>. (Accessed: 24th February 2017)
9. Dow Water & Process Solutions. Available at: <http://www.dow.com/en-us/water-and-process-solutions>. (Accessed: 24th February 2017)
10. Yazdani, S. S. & Gonzalez, R. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. *Curr. Opin. Biotechnol.* **18**, 213–219 (2007).
11. Home | BioMCN. Available at: <http://www.biomcn.eu/>. (Accessed: 24th February 2017)
12. Mono Propylene Glycol (MPG) | OLEON. Available at: <http://www.oleon.com/product/base-oleo/mono-propylene-glycol-mpg>. (Accessed: 24th February 2017)
13. Marinas, A., Bruijninx, P., Ftouni, J., Urbano, F. J. & Pinel, C. Sustainability metrics for a fossil- and renewable-based route for 1,2-propanediol production: A comparison. *Catal. Today* **239**, 31–37 (2015).
14. C. J., S. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **30**, 233–241 (2000).
15. Cavani, F. & Gaffney, A. M. in *Sustainable Industrial Chemistry* 319–365 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA).
16. Montes, V. *et al.* Selective transformation of glycerol into 1,2-propanediol on several Pt/ZnO solids: Further insight into the role and origin of catalyst acidity. *Catal. Today* **257**, 246–258 (2015).
17. Dieuzeide, M. L., Jobbagy, M. & Amadeo, N. Vapor-Phase Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol over Cu/Al₂O₃ Catalyst at Ambient Hydrogen Pressure.

- Ind. Eng. Chem. Res.* **55**, 2527–2533 (2016).
18. Zhang, D., Barri, S. A. I. & Chadwick, D. Dehydration of 1,2-propanediol to propionaldehyde over zeolite catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **400**, 148–155 (2011).
 19. Papa, A. J. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **30**, 227–232 (2011).
 20. Samel, U.-R., Kohler, W., Garner, A. & Keuser. Propionic acid and derivatives. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* 1–18 (2011).
 21. Bauer, W. J. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 1–12 (2011).
 22. Nagai, K. New developments in the production of methyl methacrylate. *Appl. Catal. A Gen.* **221**, 367–377 (2001).
 23. Methacrylate Monomers: Monomer Technologies – Lucite International | Lucite International. Available at: <http://www.luciteinternational.com/monomers-emea-manufacturing-monomer-technologies-18/>. (Accessed: 24th February 2017)
 24. Harris, B. Acrylics For The Future. *Ingenia* 18–23 (2010).
 25. Cavani, F., Mezzogori, R., Pigamo, A., Trifirò, F. & Etienne, E. Main aspects of the selective oxidation of isobutane to methacrylic acid catalyzed by Keggin-type polyoxometalates. *Catal. Today* **71**, 97–110 (2001).
 26. Sun, D., Yamada, Y. & Sato, S. Production of propanal from 1,2-propanediol over silica-supported WO₃ catalyst. *Appl. Catal. A Gen.* **487**, 234–241 (2014).
 27. Török, B., Bucsi, I., Beregszászi, T., Kapocsi, I. & Molnár, Á. Transformation of diols in the presence of heteropoly acids under homogeneous and heterogeneous conditions. *J. Mol. Catal. A Chem.* **107**, 305–311 (1996).
 28. Bucsi, I., Molnár, Á., Bartók, M. & A. Olah, G. Transformation of 1,2-diols over perfluorinated resinsulfonic acids (Nafion-H). *Tetrahedron* **50**, 8195–8202 (1994).
 29. Courtney, T. D., Nikolakis, V., Mpourmpakis, G., Chen, J. G. & Vlachos, D. G. Liquid-phase dehydration of propylene glycol using solid-acid catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **449**, 59–68 (2012).
 30. Mori, K., Yamada, Y. & Sato, S. Catalytic dehydration of 1,2-propanediol into propanal. *Appl. Catal. A Gen.* **366**, 304–308 (2009).
 31. Kozhevnikov, I. V. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. (1998). doi:10.1021/CR960400Y
 32. Bernardo, C. A. & Trimm, D. L. The kinetics of gasification of carbon deposited on nickel catalysts. *Carbon N. Y.* **17**, 115–120 (1979).
 33. Tao, L. Z. *et al.* Comparison of gas-phase dehydration of propane polyols over solid acid-base catalysts. *Catal. Today* **234**, 237–244 (2014).
 34. Jekewitz, T., Blickhan, N., Endres, S., Drochner, A. & Vogel, H. The influence of water on the selective oxidation of acrolein to acrylic acid on Mo/V/W-mixed oxides. *CATCOM* **20**, 25–28 (2012).
 35. Langdon, K. & Schwoegler, E. Propionic acid by the air oxidation of propionaldehyde. *Ind. Eng. Chem.* **43**, 1011–1012 (2013).

36. Švachula, J., Tichý, J. & Machek, J. Oxidation of propanal on molybdenum-vanadium oxide catalyst. *Catal. Letters* **3**, 257–262 (1989).
37. Suprun, W. Y., Kieling, D., Machold, T. & Papp, H. Oxidation of acetaldehyde and propionaldehyde on a VO_x/TiO₂ catalyst in the presence of water vapor. *Chem. Eng. Technol.* **29**, 1376–1380 (2006).
38. Ai, M. Vapor-Phase Aldol Condensation of Formaldehyde with Propionic Acid on Vanadium Pentoxide-Phosphorus Pentoxide. *Appl. Catal.* **36**, 221–230 (1988).
39. Yang, D. *et al.* Reaction of Formalin with Acetic Acid over Vanadium-Phosphorus Oxide Bifunctional Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **54**, 6865–6873 (2015).
40. Ai, M. The production of methacrylic acid by the vapor-phase aldol condensation of propionic acid with formaldehyde. *J. Catal.* **124**, 293–296 (1990).
41. Pham, T. N., Sooknoi, T., Crossley, S. P. & Resasco, D. E. Ketonization of Carboxylic Acids: Mechanisms, Catalysts, and Implications for Biomass Conversion. *ACS Catal.* **3**, 2456–2473 (2013).
42. Ai, M., Fujihashi, H., Hosoi, S. & Yoshida, A. Production of methacrylic acid by vapor-phase aldol condensation of propionic acid with formaldehyde over silica-supported metal phosphate catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **252**, 185–191 (2003).
43. Tai, J. & Davis, R. J. Synthesis of methacrylic acid by aldol condensation of propionic acid with formaldehyde over acid-base bifunctional catalysts. *Catal. Today* **123**, 42–49 (2007).
44. Bailey, O. H., Montag, R. A. & Yoo, J. S. Methacrylic acid synthesis. I. Condensation of propionic acid with formaldehyde over alkali metal cation on silica catalysts. *Appl. Catal. A, Gen.* **88**, 163–177 (1992).
45. Ai, M. Formation of methyl methacrylate by condensation of methyl propionate with formaldehyde over silica-supported cesium hydroxide catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **288**, 211–215 (2005).
46. Ai, M. Reaction of propionic acid with methylal over vanadium-silicon-phosphorus oxide. *Appl. Catal.* **63**, 365–373 (1990).
47. Spivey, J. J., Gogate, M. R., Zoeller, J. R. & Colberg, R. D. Methyl Methacrylate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **5885**, 4600–4608 (1997).
48. Albanesi, G. & Moggi, P. Methyl methacrylate by gas phase catalytic condensation of formaldehyde with methyl propionate. *Appl. Catal.* **6**, 293–306 (1983).
49. Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y. & Hattori, H. in v (1989).
50. Li, B. *et al.* SBA-15 supported cesium catalyst for methyl methacrylate synthesis via condensation of methyl propionate with formaldehyde. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 1386–1394 (2014).
51. Ai, M. Formation of methyl methacrylate from methyl propionate and methanol. *Catal. Today* **111**, 398–402 (2006).
52. Ai, M. Ag-CsOH/SiO₂ Bi-functional Catalysts for Production of Methyl Methacrylate from Methyl Propionate and Methanol. Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts **162**, (Elsevier Masson SAS, 2006).

53. Jing, F. *et al.* Catalytic selective oxidation of isobutane over $Cs_x(NH_4)_{3-x}HPMo_{11}VO_{40}$ mixed salts. *Catal. Sci. Technol.* **4**, 2938 (2014).
54. Ressler, T., Dorn, U., Walter, A., Schwarz, S. & Hahn, A. H. P. Structure and properties of $PVMo_{11}O_{40}$ heteropolyoxomolybdate supported on silica SBA-15 as selective oxidation catalyst. *J. Catal.* **275**, 1–10 (2010).
55. Heteropolyacid catalysts Noritaka Mizuno* and Makoto Misnot. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2**, 84–89 (1997).
56. Jing, F., Katryniok, B., Dumeignil, F., Bordes-Richard, E. & Paul, S. Catalytic selective oxidation of isobutane to methacrylic acid on supported $(NH_4)_3HPMo_{11}VO_{40}$ catalysts. *J. Catal.* **309**, 121–135 (2014).
57. Huo, L. *et al.* Synthesis and mixed conductivity of ammonium tungsten bronze with tunneling structures. *Solid State Sci.* **6**, 679–688 (2004).
58. Chiericato, A., Lopez Nieto, J. M. & Cavani, F. Mixed-oxide catalysts with vanadium as the key element for gas-phase reactions. *Coord. Chem. Rev.* **301–302**, 3–23 (2015).
59. Tilley, R. J. D. The crystal chemistry of the higher tungsten oxides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **13**, 93–109 (1995).
60. Luea, V., Griffith, C. S. & Hanna, J. V. Microcrystalline hexagonal tungsten bronze. 2. Dehydration dynamics. *Inorg. Chem.* **48**, 5663–5676 (2009).
61. Soriano, M. D. *et al.* Tungsten-Vanadium mixed oxides for the oxidative dehydrogenation of glycerol into acrylic acid. *Green Chem.* **13**, 2954 (2011).
62. Chiericato, A. *et al.* Multielement Crystalline and Pseudocrystalline Oxides as Efficient Catalysts for the Direct Transformation of Glycerol into Acrylic Acid. *ChemSusChem* **8**, 398–406 (2015).
63. Baerlocher, C., McCusker, L. B., Olson, D., Meier, W. M. (Walter M. . & International Zeolite Association. Structure Commission. *Atlas of zeolite framework types*. (Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association by Elsevier, 2007).
64. Teixeira-Neto, Â. A. & Pastore, H. O. Vanadium-modified molecular sieves: preparation, characterization and catalysis. *Quim. Nov.* **32**, 463–468 (2009).
65. Concepcion, P., Lopez Nieto, J. M. & Perez-Pariente, J. Oxidative dehydrogenation of propane on VAPO-5, V₂O₅/ALPO₃ and V205/MgO catalysts. Nature of selective sites. *J. Mol. Catal. A Chem.* **99**, 173–182 (1995).
66. Kurshevt, V. *et al.* An Investigation of Framework Substitution of Cobalt into Aluminophosphate-5 Using Electron Spin Resonance and Temperature-Programmed Desorption Measurements. *J. Phys. Chem* **98**, 10160–10166 (1994).
67. Barrett, P. A., Sankar, G., Richard, C., Catlow, A. & Thomas, J. M. X-ray Absorption Spectroscopic Study of Brønsted, Lewis, and Redox Centers in Cobalt-Substituted Aluminum Phosphate Catalysts.
68. Grzybowska-Świerkosz, B. Active centres on vanadia-based catalysts for selective oxidation of hydrocarbons. *Appl. Catal. A Gen.* **157**, 409–420 (1997).

69. Gao, X., Bare, S. R., Weckhuysen, B. M. & Wachs, I. E. In Situ Spectroscopic Investigation of Molecular Structures of Highly Dispersed Vanadium Oxide on Silica under Various Conditions.
70. Tian, H., Ross, E. I. & Wachs, I. E. Quantitative Determination of the Speciation of Surface Vanadium Oxides and Their Catalytic Activity.
71. Keller, D. E., Visser, T., Soulimani, F., Koningsberger, D. C. & Weckhuysen, B. M. Hydration effects on the molecular structure of silica-supported vanadium oxide catalysts: A combined IR, Raman, UV-vis and EXAFS study. *Vib. Spectrosc.* **43**, 140–151 (2007).
72. Haber, J., Witko, M. & Tokarz, R. Vanadium pentoxide I. Structures and properties. *Appl. Catal. A Gen.* **157**, 3–22 (1997).
73. Concepción, P., Blasco, T., López Nieto, J. M., Vidal-Moya, A. & Martínez-Arias, A. Preparation, characterization and reactivity of V- and/or Co-containing AlPO-18 materials (VCoAPO-18) in the oxidative dehydrogenation of ethane. *Microporous Mesoporous Mater.* **67**, 215–227 (2004).
74. Basile, F. *et al.* Glycerol oxidehydration into acrolein and acrylic acid over W/V/Nb bronzes with hexagonal structure. *DGMK Tagungsbericht* **2012**, 189–193 (2012).
75. Malmusi, A. Processi catalitici sostenibili per la valorizzazione di alcool leggeri. (2016).
76. Sushkevich, V. L., Ordonsky, V. V. & Ivanova, I. I. Synthesis of isoprene from formaldehyde and isobutene over phosphate catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **441–442**, 21–29 (2012).
77. Chieregato, A. *et al.* Multielement crystalline and pseudocrystalline oxides as efficient catalysts for the direct transformation of glycerol into acrylic acid. *ChemSusChem* **8**, 398–406 (2015).
78. Chieregato, A. *et al.* Structure-Reactivity Correlations in Vanadium-Containing Catalysts for One-Pot Glycerol Oxidehydration to Acrylic Acid. *ChemSusChem* **1–12** (2016).
79. Soriano, M. D. *et al.* Promoted Hexagonal Tungsten Bronzes as Selective Catalysts in the Aerobic Transformation of Alcohols: Glycerol and Methanol. *Top. Catal.* **59**, 178–185 (2016).
80. Foo, G. S., Wei, D., Sholl, D. S. & Sievers, C. Role of Lewis and Brønsted Acid Sites in the Dehydration of Glycerol over Niobia.
81. Petzold, T., Blickhan, N., Drochner, A. & Vogel, H. The Effect of Water on the Heterogeneously Catalyzed Selective Oxidation of Acrolein: An Isotope Study. *ChemCatChem* **6**, 2053–2058 (2014).
82. Omata, K., Matsumoto, K., Murayama, T. & Ueda, W. Direct oxidative transformation of glycerol to acrylic acid over Nb-based complex metal oxide catalysts. *Catal. Today* **259**, 205–212 (2016).
83. Dummer, N. F. *et al.* Structural evolution and catalytic performance of DuPont V-P-O/SiO₂ materials designed for fluidized bed applications. *Applied Catal. A, Gen.* **376**, 47–55

84. Lambiase, B. *Chimica Industriale* Studio della trasformazione di 1,2-propandiolo ad acido propionico. (2015).
85. Campelo, J. M.; Garcia, A.; Herencia, J. F.; Luma, D.; Marinas, J. M.; Romero, a. a. Conversion of Alcohols (alpha-Methylated Series) on AlPO₄ Catalysts. *Journal of Catalysis* **151**, 307–314 (1995).
86. Hartmann, M. & Kevan, L. Transition-Metal Ions in Aluminophosphate and Silicoaluminophosphate Molecular Sieves: Location, Interaction with Adsorbates and Catalytic Properties. *Chem. Rev.* **99**, 635–664 (1999).
87. Hansen, C. F. *et al.* A chemical analysis of samples of crude glycerol from the production of biodiesel in Australia, and the effects of feeding crude glycerol to growing-finishing pigs on performance, plasma metabolites and meat quality at slaughter. *Anim. Prod. Sci.* **49**, 154 (2009).
88. AA.VV. Metanolo, dimetiletere, ammoniaca, urea 10.4.1. *Encicl. degli Idrocarb. TRECCANI II*, 501–550 (2003).