

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 reazione di chetonizzazione

di acidi carbossilici in fase gas

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Luca Bellotti

RELATORE

Prof. Fabrizio Cavani

CORRELATORE

Dott. Jacopo De Maron

Sommario

1. Introduzione	1
1.1 Chimica sostenibile e 12 principi della green chemistry	1
1.2 Le biomasse e la bioraffineria	2
1.2.1 Trattamenti Termici.....	4
1.2.2 Bio-olio.....	5
1.3 I chetoni.....	7
1.3.1 Acetone: sintesi industriale ed applicazioni	8
1.3.2 Butan-2-one: sintesi industriale ed applicazioni	9
1.3.3 Cicloesanone: sintesi industriale ed applicazioni	10
1.4 Decarbossilazione chetonica degli acidi carbossilici	10
1.4.1 La sintesi dei chetoni	10
1.4.2 Stato dell'arte: meccanismi proposti per la decarbossilazione chetonica degli acidi carbossilici con catalisi eterogenea.....	12
1.4.3 Stato dell'arte: catalizzatori studiati per la decarbossilazione chetonica degli acidi carbossilici	16
1.5 Fosfati metallici.....	21
2. Scopo della tesi	26
3. Parte sperimentale.....	27
3.1 Reagenti utilizzati, nomenclatura e sigle utilizzate	27
3.2 Schema d'impianto	28
3.3 Analisi della miscela di reazione	29
3.4 Espressione dei risultati	31
3.5. Descrizione di un esperimento tipico.....	33
3.6 Sintesi dei catalizzatori.	35
3.7 Caratterizzazione dei catalizzatori	36

4 Risultati e discussione	41
4.1 Chetonizzazione su ossidi metallici.....	41
4.2 Chetonizzazione su fosfati metallici	44
4.2.1 Studio in funzione della temperatura	46
4.3 Analisi XRD su catalizzatori scaricati.....	49
4.4 Chetonizzazione dell'AA su AlPO	50
4.5 Chetonizzazione incrociata su AlPO	52
5. Conclusioni.....	54
6. Bibliografia.....	56

1. Introduzione

1.1 Chimica sostenibile e 12 principi della green chemistry

A partire dagli anni '50 del XX secolo lo sfruttamento delle risorse petrolifere ha consentito lo sviluppo delle moderne economie consumistiche e sostenuto la richiesta di energia, di combustibili, di nuovi materiali e prodotti chimici apportando un sostanziale miglioramento della qualità della vita. Negli ultimi decenni tuttavia, le preoccupazioni sorte in seguito al prossimo esaurimento dei materiali fossili, all'avvento di sempre più repentini e preoccupanti cambiamenti climatici ed all'aumento della richiesta di risorse da parte dei paesi in via di sviluppo hanno reso sempre più cosciente l'opinione pubblica della necessità di passare da un sistema economico e produttivo lineare ad uno circolare, più sostenibile economicamente, socialmente e dal punto di vista ambientale. Queste stesse ragioni hanno spinto le istituzioni ad una serie di riforme legislative inerenti la sicurezza negli impianti, i limiti alle emissioni e l'assicurazione di qualità e tutela ambientale. Nel caso della chimica, un esempio è il regolamento (CE) n 1907/2006 concernente la registrazione, valutazione, autorizzazione e restrizione delle sostanze chimiche (REACH) e l'istituzione dell'Agenzia europea per le sostanze chimiche (ECHA). L'industria chimica deve dunque orientare i suoi sforzi ad una profonda trasformazione diretta verso l'individuazione di materie prime rinnovabili alternative alle tradizionali risorse di origine fossile, di processi chimici più sicuri ed energeticamente efficienti ed evitare l'uso di molecole tossiche e reazioni che producono grandi quantità di rifiuti.

Questi concetti, che racchiudono le finalità che un'industria chimica sostenibile dovrebbe perseguire, furono raggruppati nel 1998 da Paul Anastas e John C. Warner in un elenco di 12 linee guida note come i 12 principi della green chemistry, qui di seguito elencati:

- 1-Sviluppare processi che non generano rifiuti.
- 2-Progettare reazioni che massimizzino l'incorporazione dei reagenti nei prodotti finali.
- 3-Sviluppare strategie sintetiche che non utilizzano reagenti o intermedi tossici.
- 4-Progettare composti (prodotti finiti, materiali) non tossici.
- 5-Usare solventi meno tossici e più sicuri.
- 6-Ottimizzare l'efficienza energetica dei processi.
- 7-Utilizzare materie prime rinnovabili.
- 8-Nelle sintesi multistadio, evitare l'utilizzo di gruppi protettivi.
- 9-Sviluppare processi catalitici anziché stechiometrici.

10-Produrre composti (materiali, etc.) facilmente degradabili (non persistenti o bioaccumulanti).

11-Sviluppare metodi di campionamento e monitoraggio per determinare in tempo reale la formazione di composti pericolosi.

12-Sviluppare processi intrinsecamente sicuri.

Questi principi incarnano un approccio preventivo al rischio e all'impatto ambientale (piuttosto che uno orientato a gestirne le eventuali conseguenze) durante la progettazione di un processo chimico e devono essere affiancati a degli indicatori matematici (green metrics) in grado di quantificare la sostenibilità di un processo chimico sotto un punto di vista per volta (es: produzione di rifiuti per Kg di prodotto, energia consumata per Kg di prodotto, CO₂ emessa per Kg di prodotto, % di reagente incorporata nel prodotto ecc.) mentre l'impatto ambientale complessivo di un processo chimico può essere valutato pienamente attraverso dei complessi strumenti di Life Cycle Assessment (LCA).

1.2 Le biomasse e la bioraffineria

Il consumo di materie prime fossili ammonta a 7,3 miliardi di tonnellate all'anno nel mondo (44% petrolio, 31% carbone, 25% gas naturale) di cui solo il 7% viene impiegato per la sintesi di prodotti chimici. Per fare sostituire l'uso di tali materie, una delle principali fonti di carbonio che l'industria chimica cerca di valorizzare è la biomassa, poiché la combustione di materie prime rinnovabili non incide sul bilancio dell'anidride carbonica atmosferica e la produzione non è a rischio di esaurimento. La produzione annua mondiale di biomassa si stima per un valore di 50 miliardi di tonnellate, di cui solo una piccola frazione (2 miliardi di tonnellate all'anno) è utilizzata per la produzione di energia e usi domestici. Si stima che nel 2018 il mercato mondiale dei prodotti chimici da fonti rinnovabili (biopolimeri, alcoli, molecole piattaforma e altri) arriverà a 83,4 miliardi di dollari mentre nel 2014 era di 57,5 miliardi di dollari¹.

MATERIE PRIME NELLA PRODUZIONE DI CHEMICALS

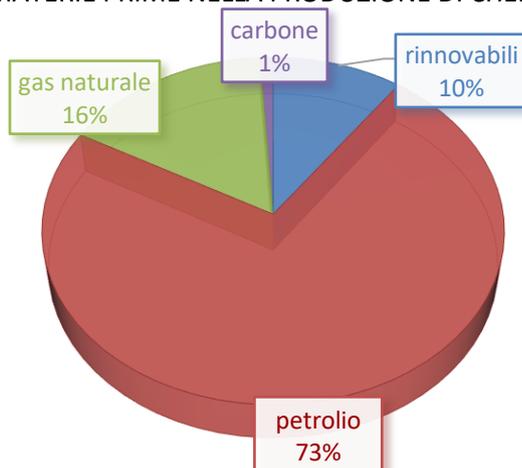


Figura 1. Percentuale in massa della tipologia di materie prime impiegate nella produzione di chemicals organici in Europa per l'anno 2013 (totale 78,6 milioni di tonnellate)²

UTILIZZO DI MATERIE PRIME DA FONTI RINNOVABILI

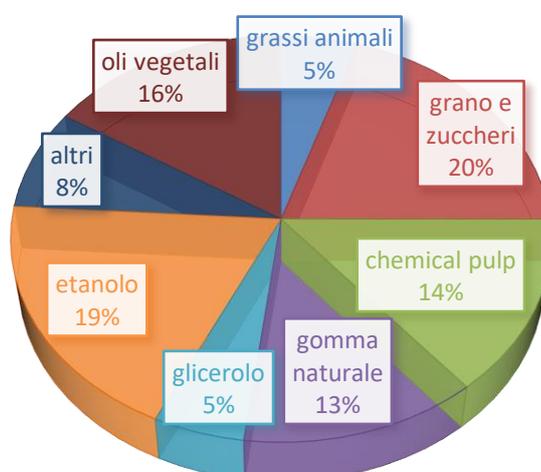


Figura 2. Percentuale in massa di utilizzo di materie prime rinnovabili in Europa nell'anno 2013 (totale di 8 milioni di tonnellate)²

Le principali biomasse sono di seguito riportate (vengono segnate anche biomasse edibili il cui utilizzo principale dovrebbe rimanere quello alimentare).

- foreste a basso tempo di rotazione (salici, pioppi, eucalipti).
- rifiuti legnosi (residui di foreste, segatura, residui industriali della lavorazione del legno).
- raccolti di prodotti ricchi in zuccheri (da barbabietola da zucchero, canna da zucchero, ecc.).
- raccolti di prodotti ricchi in amido (mais e frumento).
- raccolti di prodotti erbosi e legno-cellulosici.

- raccolti di prodotti oleosi (semi di girasole, ravizzone, canola, colza, soia, arachidi).
- scarti di agricoltura (paglia).
- residui solidi urbani.
- residui di lavorazione industriale (industria alimentare).

La natura chimica delle biomasse rende per ora difficile ed economicamente oneroso il loro sfruttamento. In primo luogo, considerando tutte le biomasse a disposizione, bisogna valutare l'enorme quantità ed eterogeneità delle macromolecole da esse costituite e delle molecole da esse ottenibili (carboidrati come chitosano, cellulosa, emicellulosa ed amido da cui si ottengono zuccheri, lignina da cui si ricavano composti aromatici, oli e grassi da cui produrre acidi grassi, esteri e glicerolo, proteine come la fibroina e le cheratine, e ancora terpeni, alcaloidi e acidi nucleici). In secondo luogo, lo stesso tipo di biomassa (es: materiale ligno-cellulosico) può essere caratterizzato da una grande eterogeneità di composizione a seconda della provenienza (molto maggiore di quella che si ha con petroli diversi). In terzo luogo, le biomasse di origine vegetale presentano il problema dell'approvvigionamento discontinuo dovuto al loro ciclo stagionale. Infine, tutte le biomasse richiedono in genere onerosi processi di pretrattamento. È stato dunque introdotto il concetto di bioraffineria, intesa come un sito produttivo nel quale i processi attraverso cui le biomasse vengono convertite in chemicals e fuels devono inevitabilmente essere integrati tra loro nell'ottica dell'efficienza energetica e della riduzione dei costi di processo. Questa bioraffineria dovrà operare processi di tipo chimico, termico e termomeccanico e fermentativo. I processi termici hanno il vantaggio di essere poco sensibili al tipo di substrato e si basano sul concetto di frammentare le molecole della biomassa in altre a minor peso molecolare.

I processi chimici sono più sensibili alla composizione della biomassa di partenza e spesso prevedono un pretrattamento volto a separarne solo una frazione per poter ottenere i prodotti di interesse.

I processi fermentativi, infine, sono estremamente sensibili alla biomassa di partenza e quindi adatti al trattamento di sole materie prime accuratamente selezionate.

1.2.1 Trattamenti Termici

I principali trattamenti termici si possono dividere in pirolisi, gassificazione, hydrothermal liquefaction e termovalorizzazione. Questi metodi si differenziano tra loro a seconda della del tipo di atmosfera utilizzata (inerte o ossidante), della temperatura di processo e del

tempo di permanenza. Tali trattamenti sono applicabili a molti tipi di biomasse e portano all'ottenimento di una frazione liquida (bio-olio), una gassosa ed un residuo solido, in quantità variabili a seconda della materia prima e delle condizioni adoperate. Le molecole derivanti dal bio-olio sono spesso troppo ossigenate, il che le rende inadatte all'uso come combustibili per motori (per tale uso è necessaria una fase di upgrade) ma direttamente impiegabili per il riscaldamento. Solitamente sia per la gassificazione che per la pirolisi è necessaria una fase di essiccamento per ridurre il contenuto d'acqua nella biomassa di partenza al di sotto il 10%³. La gassificazione è un metodo di termolisi in presenza di quantità sub-stechiometriche di un agente ossidante (ossigeno, aria) e viene condotta a temperature tipicamente maggiori di 700°C. Il principale prodotto è il syngas che può essere utilizzato, tramite la reazione di Fisher Tropsch per creare idrocarburi a catena lunga.

La pirolisi prevede invece un riscaldamento in atmosfera inerte. Tale reazione può venire condotta in presenza di un catalizzatore acido, come ad esempio la zeolite HZSM-5⁴. Temperature medie e brevi tempi di contatto favoriscono la formazione di oli (fast pirolisi, tra i 400 e 600 °C, pressioni tra 1 e 5 bar e brevi tempi di contatto 0,5-10 s) mentre alte temperature e lunghi tempi di contatto favoriscono invece prodotti gassosi. Con le giuste condizioni operative si è riuscito a raggiungere fino al 78% di olio sul prodotto finale⁵. Spesso, essendo la pirolisi una reazione endotermica, la frazione gassosa prodotta viene bruciata per rendere il processo autotermico. Il residuo solido (char) può essere gassificato. L'hydrothermal liquefaction, chiamata anche hydrolysis, è simile alla pirolisi, ma utilizza catalizzatori basici in presenza d'acqua a basse temperature e pressioni elevate (intorno ai 30 bar)⁶. È meno diffusa rispetto a pirolisi e gassificazione perché ha elevati costi d'esercizio.

La termovalorizzazione, infine, consiste nella combustione totale della biomassa al fine di produrre energia termica.

1.2.2 Bio-olio

A seconda della biomassa di partenza il bio-olio può contenere fino a 300 composti diversi. Un'elevata percentuale di lignina porta ad alte concentrazioni di composti fenolici, mentre la cellulosa e l'emicellulosa portano alla formazione di piccole molecole ossigenate. Le classi di molecole più presenti nei prodotti sono esteri, chetoni, zuccheri, fenoli, guaiacoli, furani, acidi, alcoli e aldeidi, anche se la principale molecola nella fase liquida è l'acqua (15-30%).

I prodotti, essendo la reazione molto veloce, non sono in equilibrio termodinamico e la presenza di acidi può causare instabilità e cambi di composizione nel bio olio ottenuto, tali reazioni possono cambiare le caratteristiche dell'olio e portare problemi in fase di trasporto, inoltre gli acidi possono danneggiare i materiali come il reattore o le linee (i valori di pH del bio-olio si aggirano tra valori di 2-3 e la percentuale di ossigeno si aggira intorno al 30-40% in peso.)⁷. Dunque, in presenza di questi acidi, le principali reazioni che possono modificare la presenza del bio-olio sono esterificazione, transesterificazione, idratazione e formazioni di emiacetali (in tabella 1 vengono riportate i principali acidi prodotti)⁷. Una strategia per risolvere questo problema consiste nell'idrogenare il bio olio, anche se ciò porta a molecole più volatili e consumo di idrogeno. Pertanto è sconsigliabile eseguire tale operazione all'inizio della filiera di post lavorazione del bio-olio. È invece interessante la possibilità di fare avvenire una reazione di chetonizzazione all'inizio della filiera di lavorazione di tale prodotto condensando due molecole di acidi⁷. In tal modo si rimuove la funzione acida e si riduce il livello di ossigeno nell'olio (formazione di H₂O e CO₂). Questi chetoni possono reagire a loro volta in reazione di condensazioni aldoliche per formare molecole a maggiore peso molecolare. Dopo questa fase si può introdurre uno step di idrogenazione per produrre carburanti di elevata qualità⁸.

<i>Composizione degli acidi nel bio-olio(2)</i>	<i>% w/w di acido nel bio-olio</i>
Acetico	0,5-12
Formico	0,3-9,1
Propanoico	0,1-1,8
Idrossiacetico	0,1-0,9
Pentanoico	0,1-0,8
Butanoico	0,1-0,5
Levulinico	0,1-0,4
Eptanoico	0,3
Benzoico	0,2-0,3
Esanoico	0,1-0,3

Tabella 1. Tipica composizione nella produzione di bio-olio da fast pirolisys (2)

1.3 I chetoni

I chetoni sono una classe di molecole organiche caratterizzate dalla struttura $R(CO)R$, dove i sostituenti possono essere gruppi alchilici o aromatici.

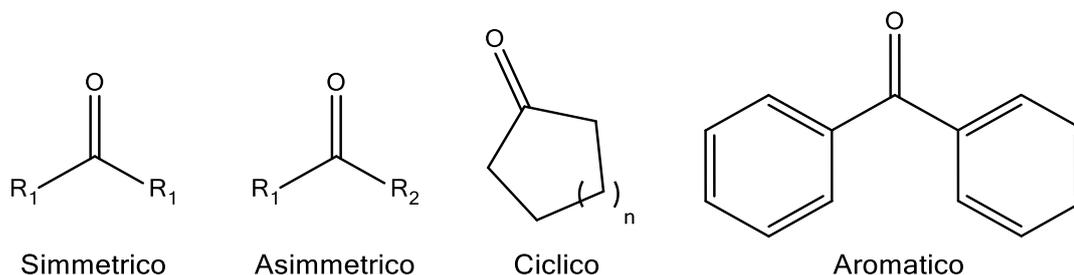


Figura 3. Principali tipologie di chetoni.

I chetoni alchilici sono, generalmente, liquidi incolori e volatili con un buon potere solvente grazie alla loro media polarità e alla capacità di accettare legame a idrogeno. Sono spesso usati nell'industria delle vernici e come precursori polimerici e farmaceutici (i chetoni asimmetrici hanno caratteristiche prochirali) Il carbonio carbonilico è elettrofilo e conferisce ai chetoni la loro caratteristica reattività nei confronti delle reazioni di addizione nucleofila⁹, che viene sfruttata nella sintesi di alcoli terziari, immine, enammine, cianoidrine (reazione sfruttata nel processo ACH per la sintesi del metilmetacrilato¹⁰), e nell'idrossi-alchilazione (utilizzata per la sintesi del bisfenolo A¹¹).

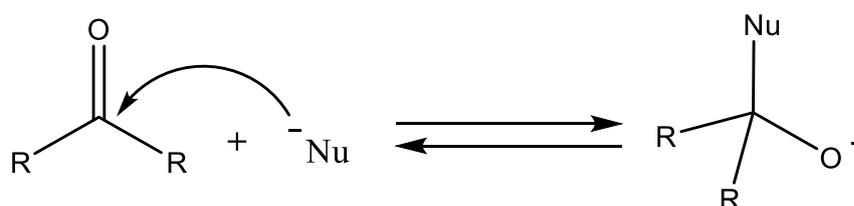


Figura 4. Attacco nucleofilo al carbonile ($Nu=NH_3, RNH_2, R_2NH, RO^-, PhH, enolati$).

Il gruppo carbonilico è anche responsabile della relativa acidità del protone in posizione α ($pka \approx 20$), per due motivi: il primo è che il carbonile è fortemente elettron-attrattore, il secondo è che il carbonio carbonilico, essendo ibridato sp^2 , è più elettronegativo degli altri atomi di carbonio. L'estrazione del protone α porta alla formazione di un enolo o anione enolato nucleofilo e la tautomeria cheto-enolica dei chetoni è sfruttata in varie reazioni di sintesi organica, come la condensazione aldolica e la condensazione di Claysen incrociata¹¹.

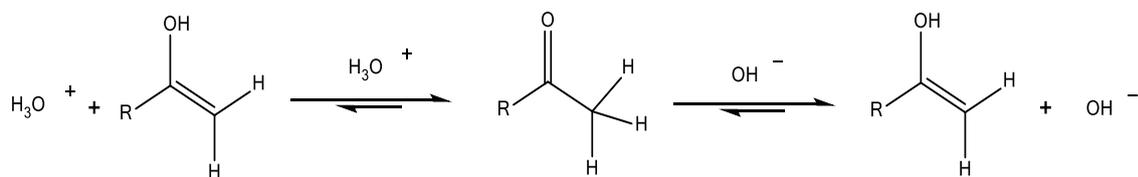


Figura 5. Tautomeria cheto-enolica.

1.3.1 Acetone: sintesi industriale ed applicazioni

L'acetone è il chetone più semplice, con formula $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ È un liquido volatile, incolore, polare, infiammabile e irritante. Inserito nella lista Pfizer dei solventi consigliati⁷, l'acetone, è relativamente innocuo per la salute umana (riconosciuto come poco tossico a livello acuto e cronico per ingestione e inalazione e attualmente non indicato come cancerogeno, mutageno o possibile neurotossico). Il rischio maggiore è dato dalla sua temperatura di flash point (20°C) che lo rende estremamente infiammabile e la sua tendenza a formare perossidi. La produzione annuale di acetone nel 2016 ammontava 6,7 milioni di tonnellate ed è stimata per il 2017 in 8,4 milioni di tonnellate.¹²

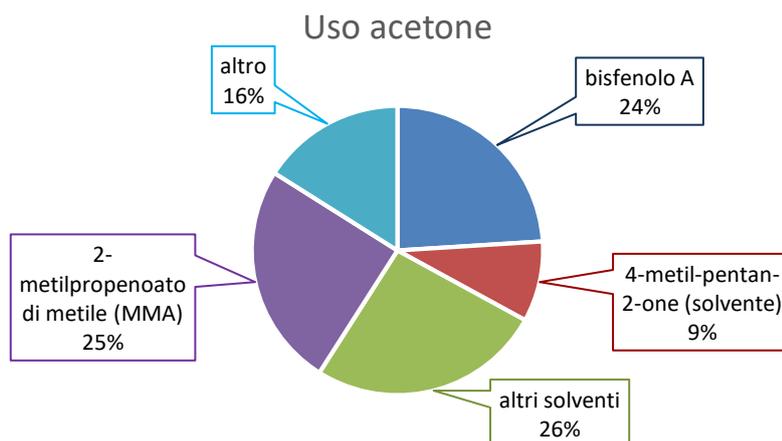


Figura 6. Utilizzi acetone.

L'acetone trova impiego nella sintesi del bisfenolo A e del metil metacrilato.

Il bisfenolo A si ottiene per condensazione di un equivalente di acetone con due di fenolo¹¹. 4-metil-pentan-2-one da condensazione di due molecole di acetone¹³. Viene utilizzato nel processo di produzione del metil-metacrilato via cianoidrina¹².

L'acetone viene co-prodotto durante la sintesi del fenolo con il processo via cumene

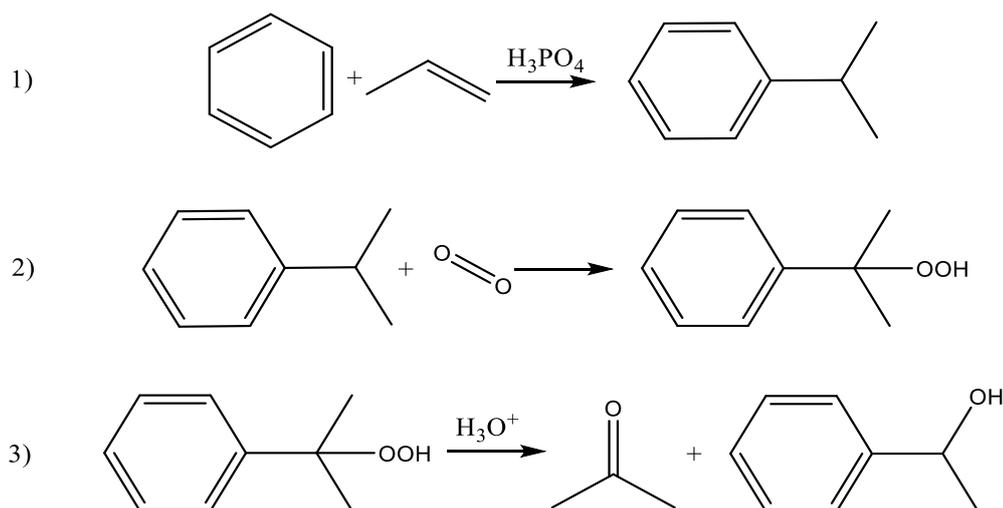


Figura 7. Schema della reazione di sintesi dell'acetone via cumene. Nel primo step, per catalisi acida, sia l'acilazione del benzene (una volta condotta con acido solforico). Nel secondo step si ha la formazione del perossido per via radicalica in ambiente basico a temperature di 100°C. L'ultimo passaggio è la decomposizione in ambiente acido¹⁴.

Altre vie di sintesi precedenti che ora sono in disuso sono la chetonizzazione degli acetati e il processo ABE (fermentazione per la produzione di acetone, butanolo e etanolo, sviluppata durante la seconda guerra mondiale¹⁴).

1.3.2 Butan-2-one: sintesi industriale ed applicazioni

Il butan-2-one è un composto molto simile all'acetone per le sue caratteristiche chimico fisiche (formula bruta $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ e numero CAS 78-93-3). Viene prodotto dal butan-2-olo (ottenuto a suo volta dal normal-butano) per ossidazione o deidrogenazione su catalizzatori formati per precipitazione di rame, a temperature intorno a 250 °C e pressione atmosferica¹⁵.



Figura 8. Deidrogenazione del 2-Butanolo a dare il 2-Butanone.

La sua produzione annua ammonta a circa 700 mila tonnellate¹⁶. Ha una temperatura di flash point di -9°C ed è etichettato come irritante e infiammabile. I principali utilizzi sono come solvente (ha caratteristiche simili all'acetone ma è meno volatile) per l'industria (produzione di materie plastiche, nel settore tessile, per la pulizia e altro). Altri utilizzi sono come saldatore per materiali termoplastici, come precursore del metil-etil-chetone-perossido (iniziatore radicalico) e come denaturante per l'alcol (forma un azeotropo).

1.3.3 Cicloesanone: sintesi industriale ed applicazioni

Il cicloesanone è prodotto tramite la reazione di ossidazione del cicloesano¹⁷.

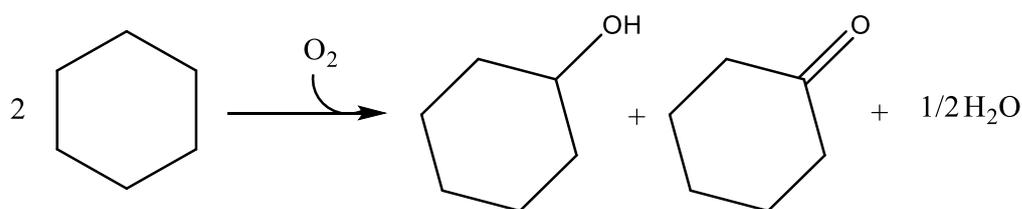


Figura 9. Sintesi del cicloesanol e del cicloesanone a partire da cicloesano. La stechiometria nella formazione dei prodotti dipende dalle condizioni di reazione, qua è stata riportata a scopo di esempio. La catalisi può essere assente o a base di cobalto se si vuole favorire la formazione del chetone. Le temperature tipiche sono di 200°C a pressioni tra 10-20 bar. La reazione industrialmente si mantiene a basse conversioni a causa della facilità di ossidazioni consecutive.¹⁷

In tale reazione si produce una miscela del chetone e del relativo alcol, la quale viene per lo più impiegata per la sintesi dell'acido adipico, mentre un'altra parte viene fatta reagire per formare il caprolattame per la sintesi del nylon 6¹⁷. La produzione annuale di cicloesanone è nell'ordine dei milioni di tonnellate. Rispetto ai chetoni precedentemente citati è più lipofilo e dunque più facilmente bio-accumulabile nei tessuti degli organismi viventi e i suoi effetti per la salute umana sono molto più pericolosi. Ha ottime capacità solventi come i chetoni precedenti e viene utilizzato per disciogliere il caucciù¹⁹.

1.4 Decarbossilazione chetonica degli acidi carbossilici

1.4.1 La sintesi dei chetoni

Come detto nel capitolo riguardante il bio-olio, molti studi per la reazione di chetonizzazione applicata al coupling di acidi per l'up-grading dei bio oli e per quelli derivanti da fermentazione (una recente ricerca ha studiato un ceppo di *Moorella thermoacetica* che è in grado di ricoprirsi di uno strato di solfuro di cadmio e effettuare fissazione della anidride carbonica formando acido acetico con un'efficienza del 80% sulla luce fornita¹⁸). Tali prodotti, derivando da rifiuti e scarti, sono di notevole interesse; tali interessi hanno portato una grande attenzione sulla chetonizzazione negli ultimi anni. La reazione è conosciuta da oltre un secolo, infatti fu osservata nel 1858 da Friedel che riuscì a produrre acetone riscaldando acetato di calcio, e nel 1895 la reazione fu sperimentata utilizzando acidi organici (la prima reazione fu impiegata nella produzione di acetone fino alla prima guerra mondiale)⁸.

Nonostante la lunga storia, il meccanismo di questa reazione non è ancora stato pienamente compreso, anche a causa delle apparenti differenze nel meccanismo tra le varie condizioni (fase gassosa o liquida, temperatura, catalizzatore)⁸. Le temperature utilizzate per questa reazione sono generalmente superiori ai 300 °C anche per i catalizzatori più attivi e difficilmente superano i 500°C a causa di reazioni consecutive (ad esempio i catalizzatori acido-basici possono portare alla successiva condensazione dei chetoni e alla formazione di pesanti)⁷.

La reazione di decarbossilazione ossidativa di due acidi carbossilici è rappresentata in figura 4:

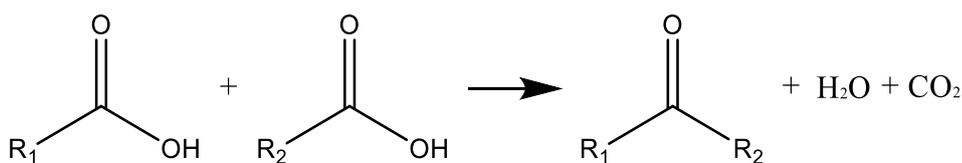


Figura 10. Schema generale di una reazione di chetonizzazione

Tramite questa reazione si possono produrre chetoni asimmetrici (per condensazione di due acidi diversi), simmetrici (tramite condensazione di due acidi identici) e ciclici (tramite condensazione di un di-acido con una catena alifatica sufficientemente lunga). È generalmente accettato che perché la condensazione tra gli acidi avvenga uno dei due abbia un in α -idrogeno al carbonile acido (così da potere essere rimosso).

Tale reazione viene utilizzata industrialmente per la sintesi dei seguenti chetoni: 3,3-Dimetil-2-butanone (chetonizzazione del acido 2,2-Dimetilpropanoico e acido acetico catalizzata da ossidi di zirconio, cerio o torio. Il chetone è un intermedio per la produzione del Triadimefon, un fungicida brevettato dalla Bayer¹⁹ e ha altri utilizzi come intermedio¹³).

- Il pentan-3-one (derivante da due molecole di acido propionico per reazione catalizzata da ossidi di zirconio o torio a 350-380°C¹³, viene utilizzato principalmente come solvente o come precursore della vitamina E²⁰).
- Il 2,4-Dimetil-pentan-3-one (formato dalla condensazione dell'acido isobutirrico, è impiegato per lo più come solvente o come intermedio²¹. Industrialmente prevede gli stessi catalizzatori del 3-pentanone ma utilizza temperature più elevate¹³).
- L'1-Fenil-2-propanone (prodotto dalla condensazione dell'acido fenil-acetico e dell'acido acetico catalizzato sopra a 400°C su ossido di cerio supportato su allumina¹³, trova applicazione nella sintesi farmaceutica, es. Prenylamine²¹)

- L'1-Fenil-1-propanone (prodotto dalla condensazione dell'acido propionico e dell'acido benzoico tramite chetonizzazione su acetato di calcio supportato su allumina¹³, viene impiegato nella sintesi farmaceutica, es Propoxyphen e Phenmetrazine²¹)
- Inoltre può essere sfruttata per la sintesi di alchil metil chetoni superiori (Higher Methyl Alkyl Ketones) che sono utilizzati come solventi nella produzione di materie plastiche e come plastificanti. La sintesi deriva dalla reazione di chetonizzazione di acido acetico e di un acido grasso.¹³

Vi sono lavori che riportano la possibilità di un uso della chetonizzazione, sempre su molecole di acidi grassi, per la produzione di combustibili ad elevato valore aggiunto. È conosciuta da diversi anni la lavorazione dei trigliceridi per produzione del bio-diesel. Tale reazione prevede solitamente la formazione di un metil-estere. Tramite la reazione di chetonizzazione sarebbe possibile invece ottenere chetoni ad alto peso molecolare, meno miscibili in acqua e con un potere calorifico maggiore su cui eventualmente fare un ulteriore up-grade tramite reazioni di isomerizzazione²²⁻²⁴.

1.4.2 Stato dell'arte: meccanismi proposti per la decarbossilazione chetonica degli acidi carbossilici con catalisi eterogenea

Nonostante la reazione di chetonizzazione sia stata ampiamente studiata su un gran numero di ossidi metallici negli ultimi trent'anni e sia stato raggiunto un comune accordo su alcuni degli aspetti chiave del meccanismo di reazione, quest'ultimo resta ancora oggetto di dibattito. Un primo aspetto su cui è stata fatta luce è che a seconda del tipo di catalizzatore la reazione può procedere secondo due meccanismi completamente diversi, che possono riguardare il *bulk* del catalizzatore oppure soltanto la sua superficie. Nella chetonizzazione *bulk* gli ossidi metallici reagiscono estesamente con l'acido carbossilico eliminando acqua e trasformandosi nel rispettivo sale carbossilato a partire da temperature relativamente basse; a più alte temperature il sale carbossilato può poi decomporsi liberando il chetone; infine, a temperature ancora superiori, il carbonato risultante dopo il desorbimento del chetone decompone liberando CO₂ e rigenerando il catalizzatore nella forma di ossido metallico (21). Questo meccanismo è tipico dei catalizzatori con bassa energia reticolare e di quelli fortemente basici come ad esempio La₂O₃ e gli ossidi di metalli alcalini e alcalino terrosi (MgO, CaO, BaO)²⁵.

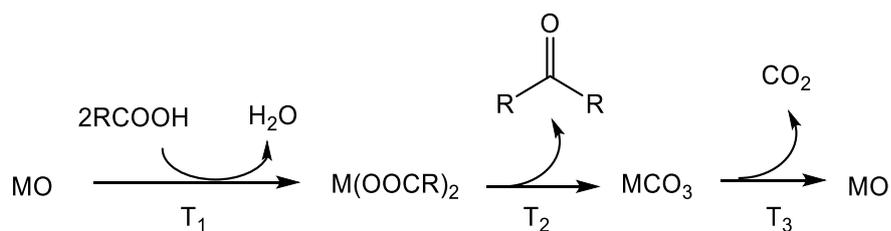


Figura 11. Schema di reazione per chetonizzazione bulk

In composti caratterizzati da un'alta energia reticolare e da caratteristiche anfotere (TiO_2 , Al_2O_3 e ZrO_2) invece, la reazione è confinata sulla superficie del catalizzatore²². Conducendo la chetonizzazione in rampa di temperatura crescente, nel caso del meccanismo *bulk*, è possibile osservare un preciso ordine di desorbimento dei prodotti (prima H_2O , poi il chetone ed infine CO_2), mentre nel caso del meccanismo superficiale il desorbimento dei prodotti è sempre simultaneo. È tuttavia possibile che il meccanismo superficiale e quello *bulk*, al variare della temperatura, possano avvenire sullo stesso catalizzatore²⁶.

Un altro aspetto su cui è stato raggiunto un accordo generale è che la chetonizzazione con meccanismo superficiale richieda la presenza di un idrogeno acido in α al carbonile. In caso di chetonizzazione incrociata tra due acidi diversi che portano a un chetone asimmetrico è sufficiente che solo uno dei due acidi abbia un α -idrogeno acido. Acidi con più idrogeni in α e meno ingombrati sono in genere più reattivi²². Il ruolo dell' α -idrogeno è ancora causa di dibattito ed è alla base di diversi meccanismi di reazione, che prevedono alcuni intermedi come il chetene e il β -chetoacido. Il meccanismo via chetene ($\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$), ipotizzato per la prima volta nel 1978 da Munuera²⁷, è stato oggetto di vari studi²⁸.

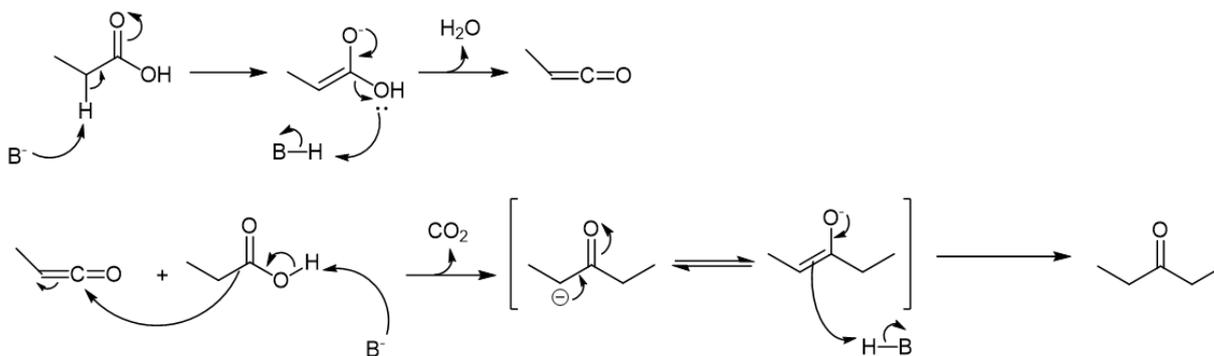


Figura 12. Meccanismo della reazione di chetonizzazione via chetene dell'acido propionico

Inizialmente l'acido è chemisorbito come anione carbossilato sulla superficie del catalizzatore e successivamente deidrata a dare un chetene chemisorbito; quest'ultimo

subisce infine un attacco nucleofilo da parte dell'alchile di un secondo anione carbossilato chemisorbito in un sito vicinale. Questo meccanismo prevede che il carbonile derivi dal chetene e non dall'anione carbossilato. Mancano ancora prove dettagliate di come un chetene possa reagire con l'anione carbossilato, ma a supporto di questa teoria vi è il ruolo del α -idrogeno e in un esperimento di chemisorbimento con acido acetico tra 200 e 350 °C seguito con analisi FT-IR si è osservata la presenza di bande di assorbimento a 3005 e 1730 cm^{-1} tipiche del chetene su TiO_2 (anatase)²⁷. Tuttavia, altri studi sembrano invece dimostrare che il chetene derivi da una reazione parallela e non sia un intermedio della reazione di chetonizzazione. Infatti, tramite marcamento isotopico al ^{13}C dell'acido acetico è stato dimostrato che nel caso della chetonizzazione incrociata con acido piruvico (che non ha idrogeni α), tutto il C marcato si ritrova nella molecola di CO_2 e non nel carbonile del ter-butil-metil chetone, al contrario di quello che predice il meccanismo via chetene(10-13). Un altro lavoro ha seguito l'andamento nella produzione del chetene e del acetone (condensazione acido acetico su titania) arrivando alla conclusione che non vi è una variazione nella selettività dei due prodotti tra basse e alte conversioni: questo è un comportamento tipico delle reazioni parallele)³⁰.

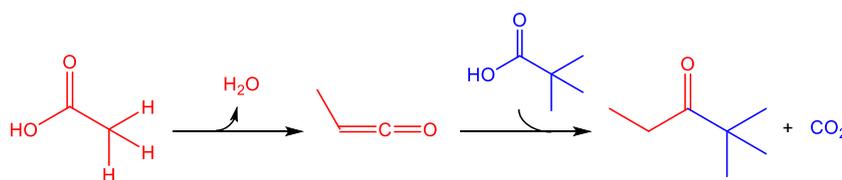


Figura 13. Schema di reazione via chetene per la chetonizzazione incrociata tra acido acetico e acido piruvico. In rosso la molecola o il frammento che deriva dall'acido acetico, in blu quello proveniente dall'acido piruvico.

L'altro principale meccanismo proposto da molti autori è quello via β -chetoacido, che è un intermedio che decompone facilmente a chetone e anidride carbonica ed è in accordo con gli esperimenti di marcatura isotopica al carbonio citati precedentemente (infatti in questo caso il carbonile del chetone prodotto non deriva dal acido con idrogeni acidi). Il meccanismo di decarbossilazione di un β -chetoacido passa per uno stato di transizione ciclico a sei atomi²².

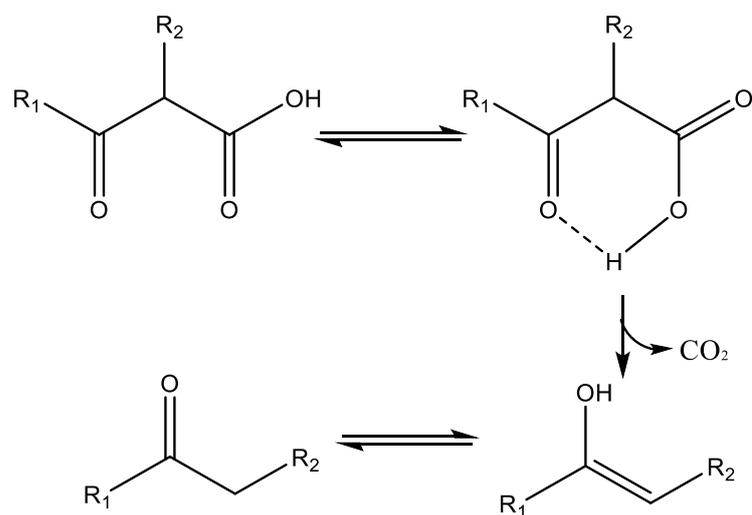


Figura 14. meccanismo della decarbossillazione di un β -chetoacido.

Tale reazione è talmente veloce che non si è riusciti fino ad ora a osservare tale specie nell'ambiente di reazione.

Anche in questo caso inizialmente l'acido è chemisorbito sotto forma di anione carbossilato. Successivamente uno degli α -idrogeni del carbossilato viene estratto da un sito basico del catalizzatore portando alla formazione di un di-anione nucleofilo (alternativamente è stato proposto che l'anione carbossilato possa trasformarsi in un 1-idrossi enolo tramite tautomeria cheto-enolica) che reagisce con il carbonile di un secondo anione carbossilato²². Un altro possibile meccanismo proposto prevede la formazione del β -chetoacido in seguito all'attacco nucleofilo di un anione carbossilato su uno ione acilio su catalizzatori con forte acidità di bronsted come le zeoliti³¹.

L'energia di attivazione calcolata per i due meccanismi di reazione è di 108 kJ/mol per la reazione via chetoacido e di 154 kJ/mol per la reazione via chetene.³¹

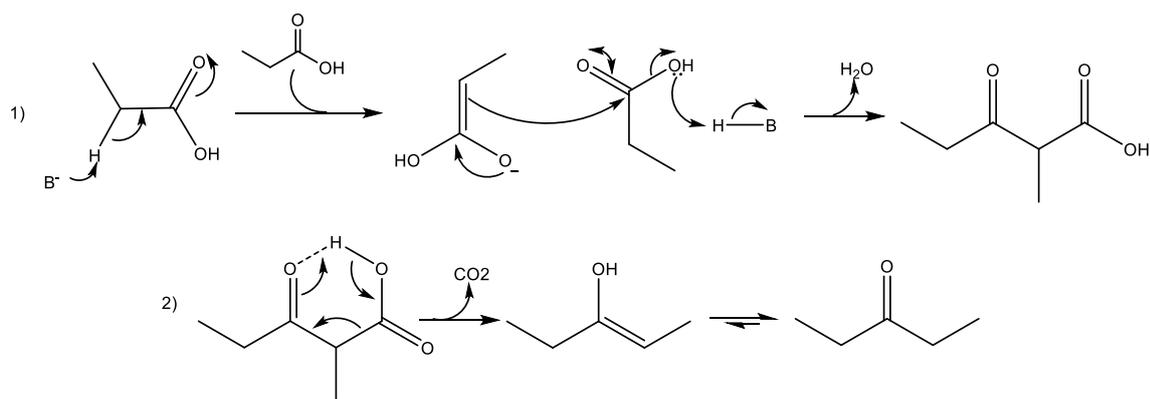


Figura 15. Chetonizzazione dell'acido propionico via β -chetoacido: 1) Estrazione del α -idrogeno da una base generica e formazione del β -chetoacido; 2) decomposizione decarbossilativa del β -chetoacido a dare il chetone.

L'ultimo meccanismo proposto in letteratura è quello che prevede come intermedio l'anidride, supportato dal fatto che questo prodotto è stato individuato tra i prodotti di reazione. In linea di principio l'anidride potrebbe essere formata dalla reazione tra il chetene e l'acido, ma il meccanismo di decomposizione di quest'ultima a dare il chetone non è ancora stato chiarito. (10) Inoltre, le stesse argomentazioni sollevate contro il meccanismo via chetene riguardanti gli esperimenti di marcatura isotopica valgono per quello via anidride, e la presenza di acqua nell'ambiente di reazione derivante dalla formazione degli anioni carbossilato renderebbe instabile l'anidride, che decompone facilmente ad acido propionico in presenza di H_2O .

1.4.3 Stato dell'arte: catalizzatori studiati per la decarbossilazione chetonica degli acidi carbossilici

In letteratura le principali classi di catalizzatori studiati sono gli ossidi di metalli alcalino-terrosi, di metalli di transizione, di lantanidi ed attinidi e le zeoliti. Questa reazione è catalizzata sia dai metalli che formano ossidi acidi che basici che anfoteri³².

	Resa di acetone	
	temperatura (K)	
catalizzatore	648	673
B ₂ O ₃	2	3
MoO ₃	4	5
WO ₃	6	5
P ₂ O ₅	10	12
V ₂ O ₅	9	21
Bi ₂ O ₃	11	18
NiO	31	
Al ₂ O ₃	15	37
CuO	29	39
ZnO	19	33
PbO	36	76
Cr ₂ O ₃	48	39
Fe ₂ O ₃	66	59
CoO	50	63
MgO	53	59
Nd ₂ O ₃	22	61
La ₂ O ₃	50	87
MnO ₂	72	96
CdO	76	94
CeO ₂	96	97

Tabella 2. Attività di catalizzatori 10 wt % MO_x/SiO₂ nella chetonizzazione dell'acido acetico³²

Il risultato che emerge da questi dati e altri lavori è che gli ossidi con caratteristiche anfotere siano quelli con maggiore attività e selettività per la reazione di chetonizzazione³³⁻³⁶. Caratterizzazioni tramite analisi TPD con CO₂ e NH₃ sono state eseguite dimostrando l'anfoterismo del CeO₂, TiO₂, ZrO₂ mentre la presenza di siti acidi di Lewis è stata dimostrata con chemisorbimento di piridina. TiO₂ risulta essere l'ossido più acido seguito dalla zirconia e dalla ceria. Durante l'analisi in desorbimento di CO₂ si è evidenziato che

nessuna delle tre specie ha una forza basica elevata come MgO e l'andamento è invertito rispetto alla forza acida.^{37,38}

Uno studio sulla disidratazione e deidrogenazione riporta che alimentando acido carbossilico si ha una sostanziale diminuzione dell'attività catalitica, la quale, avvenendo sia sui siti acidi che su quelli basici, implica la presenza degli acidi carbossilici su entrambi i siti (acido acetico e propanoico su ossidi misti di ferro, cerio e zirconio); è stato inoltre possibile correlare la maggiore produzione di chetoni con la diminuzione dell'attività catalitica di disidratazione e deidrogenazione³⁹. I siti attivi possono venire occupati anche dai chetoni, dell'acqua e della anidride carbonica prodotta.⁴⁰ La conversione dell'acido esanoico su ceria-zirconia è stato studiato rilevando una diminuzione dell'attività catalitica del 30% coalimentando CO₂ assieme all'acido. Inoltre si è osservato che l'attività non ritornava ai valori iniziali dopo aver smesso di alimentare l'anidride carbonica, indicando una disattivazione del catalizzatore ad opera della CO₂.⁴¹ Un buon catalizzatore (per chetonizzazione superficiale) deve permettere l'assorbimento dissociativo delle molecole di acido carbossilico, formando sulla superficie il relativo carbossilato e avere siti cationici adiacenti che permettano l'interazione adsorbato- adsorbato consentendo la formazione dell'intermedio β -chetoacido²².

Studi su TiO₂ mostrano che l'assorbimento dissociativo degli acidi carbossilici avviene producendo dei gruppi (RCOO⁻) coordinati al catione Ti⁴⁺ (acido di Lewis) e dei protoni coordinati agli anioni O²⁻ (basi di Lewis)⁴²⁻⁴⁴. I carbossilati possono chemisorbirsi sulla superficie del catalizzatore mediante tre possibili tipi di coordinazione (monodentata, bidentata e bidentata a ponte tra due atomi di metallo).

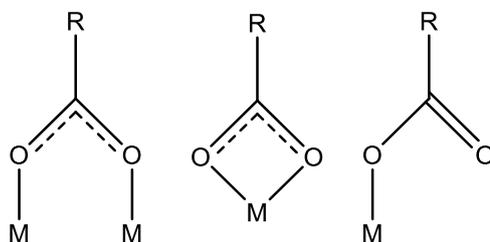


Figura 16. Da sinistra verso destra; struttura chelata a ponte, struttura carbossilata chelata e struttura carbossilata monodentata.

Condizione necessaria per la conformazione chelata è l'opportuna distanza tra i due centri metallici, mentre nel caso della conformazione bidentata è necessaria la presenza di siti attivi insaturi di dimensioni ed elettropositività sufficienti.

La struttura chelata a ponte è quella energeticamente più favorevole.⁴⁵

Anche se ad alte temperature la specie bidentata sembra essere quella maggioritaria, alcuni studi FT-IR indicano che la specie reattiva sia in realtà quella monodentata, perché meno stabile.^{46,47} Questo lascia presupporre che gli anioni carbossilato possano coordinarsi in diversi modi sulla superficie del catalizzatore durante la chetonizzazione. È possibile che la specie bidentata più stabile si formi e che possa convertirsi in quella monodentata, la quale, con una bassa energia di attivazione, può poi andare a reagire.

Un'altra proprietà dei catalizzatori che è stata oggetto di studi è quella di riuscire a formare vacanze di coordinazione reversibilmente, ovvero le proprietà redox. A tale proposito è stato proposto che l'estrazione dell' α -idrogeno avvenga con riduzione del catalizzatore seguita dalla ri-ossidazione del catalizzatore, a seguito della ricombinazione con un idrossile dell'acido sulla superficie⁴⁸. Nonostante la zirconia e la titania non abbiano le capacità redox di *bulk* della ceria sono comunque in grado di creare queste vacanze coordinative sulla superficie necessarie durante la reazione di chetonizzazione⁴⁹.

La presenza di dopanti come metalli alcalini e alcalino terrosi o pretrattamenti come riduzione possono aumentare l'attività nella chetonizzazione cambiando caratteristiche come la vacanza di ossigeno, la coordinazione dei cationi, siti acidi e basici e proprietà redox. Anche il supporto può portare a miglioramenti, ad esempio le reazioni con magnesio avvengono meglio se supportate su acidi come l'allumina rispetto a quando vengono supportate su silice, nonostante quest'ultima abbia maggiore area superficiale³².

Su alcuni ossidi misti di Zr e Mg si è ottenuta una buona attività catalitica inviando aldeide insieme all'acido. L'aldeide, ossidandosi al relativo acido, permette la formazione di una vacanza di ossigeno nella quale l'acido può chetonizzare³⁵. Un effetto simile può essere prodotto dal dopaggio della ceria con zirconia (la struttura data dai due ossidi insieme può presentare lacune che si muovono nel reticolo cristallina), in questo caso si ottengono superfici più difettive con più cationi non completamente coordinati, ne risulta una maggiore attività e un abbassamento della temperatura richiesta⁵⁰.

Studi sulla ZrO₂ mostrano un aumento dell'attività catalitica in seguito all'introduzione di metalli alcalini e alcalino terrosi in seguito all'aumento della basicità del catalizzatore (i risultati migliori sono stati ottenuti aggiungendo quantità di sodio pari al 5%, mentre l'aggiunta di litio causa una diminuzione dell'attività probabilmente correlata con la diminuzione di area superficiale). Nel caso della ceria, una basicità eccessiva dovuta all'aggiunta di metalli alcalini può portare ad un aumento delle reazioni consecutive e la formazione di prodotti pesanti (condensazione aldolica o di Michael)²². Un aumento del

numero di siti acidi di Lewis per ceria e zirconia e il loro ossido misto può essere ottenuto con una pre-riduzione del catalizzatore con idrogeno ⁵¹.

Un'altra classe di catalizzatori che viene spesso riportata in letteratura, anche se in misura molto minore rispetto agli ossidi metallici, è costituita dalle zeoliti. In questo caso i siti catalitici sono di tipo diverso rispetto a quelli incontrati per gli ossidi. Le zeoliti sono alluminosilicati acidi microporosi caratterizzati da un'elevata area superficiale che esibiscono selettività di forma grazie alla dimensione delle proprie cavità che possono impedire l'entrata e l'uscita di reagenti ed intermedi troppo ingombrati. Una zeolite studiata per la reazione di chetonizzazione è la zeolite HZSM-5, utilizzata anche nella pirolisi catalitica. Nelle condizioni in cui la pirolisi viene condotta però la presenza di molte molecole ossigenate diverse dagli acidi e di acqua nel bio-olio inibisce la chetonizzazione degli acidi contenuti in esso; inoltre la presenza di metalli alcalini nella biomassa di partenza interferisce con l'acidità del catalizzatore²². La chetonizzazione diretta durante la sintesi del bio-olio è un campo oggetto di ulteriori investigazioni. La presenza di protoni molto acidi nelle zeoliti porta alla formazione di ioni acilici chemisorbiti (con rilascio di una molecola di acqua) che possono subire un attacco nucleofilo da parte di un carbossilato vicinale²².

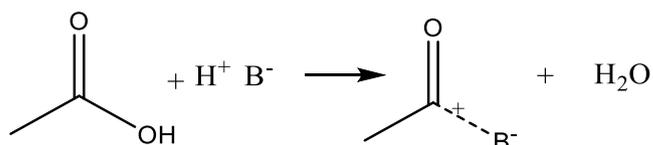


Figura 17. Formazione dello ione acilico ad opera di un acido forte.

Tale meccanismo mostra delle analogie con quello via chetene ed infatti anche in questo caso è possibile osservare la formazione dell'anidride (specialmente dopo che il catalizzatore inizia a disattivarsi) ed è stato ipotizzato, come per il meccanismo via chetene, che l'anidride sia un intermedio della chetonizzazione ²². Altri autori hanno proposto che sulle zeoliti avvenga la formazione del β -chetoacido, anche se in tale teoria resta oggetto di dibattito come avvenga l'attivazione del α -idrogeno del carbossilato assorbito³¹. La comprensione del meccanismo di condensazione che porta al chetone è più complessa anche in virtù della maggiore difficoltà nel trovare condizioni operative che conducano a elevate conversioni e selettività ⁵².

1.5 Fosfati metallici

Gli alluminio fosfati sono materiali caratterizzati dalla formula AlPO_4 (indicati solitamente con la sigla AIPO) e hanno numerose applicazioni in catalisi come catalizzatori di alchilazione⁵³ e supporti per catalizzatori impregnati, nonché come setacci molecolari e scambiatori di ioni. Gli alluminio fosfati possono essere inoltre sintetizzati per via idrotermale con opportuni templanti per ottenere strutture cristalline microporose simili a quelle delle zeoliti. In natura si possono trovare in forma cristallina anidra (berlinite) o idratata (variscite) (42).

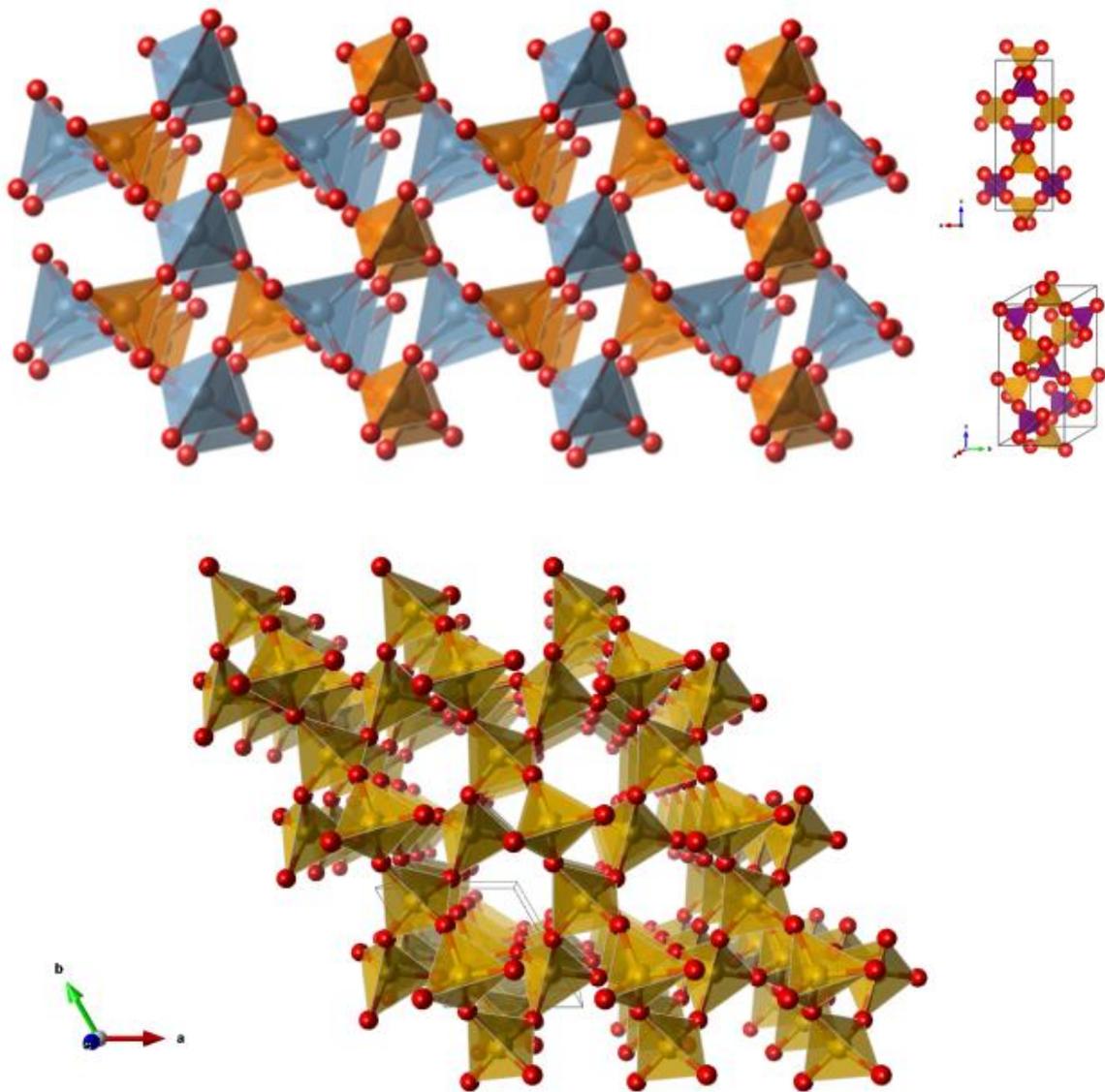


Figura 18. In alto la struttura cristallina della berlinite. In arancione i tetraedri PO_4 , in blu i tetraedri AlO_4 . Sotto la struttura del quarzo α con in giallo il silicio e in rosso l'ossigeno

L'AlPO₄ è isoelettronico al SiO₂, possiede lo stesso polimorfismo del quarzo e la berlinita è isostrutturale al quarzo α (sistema cristallino trigonale).

Rispetto al quarzo, i tetraedri SiO₄ sono sostituiti da tetraedri AlO₄ e PO₄ alternati per bilanciare la carica e le differenti dimensioni. Ogni tetraedro AlO₄ condivide un vertice con un tetraedro PO₄.

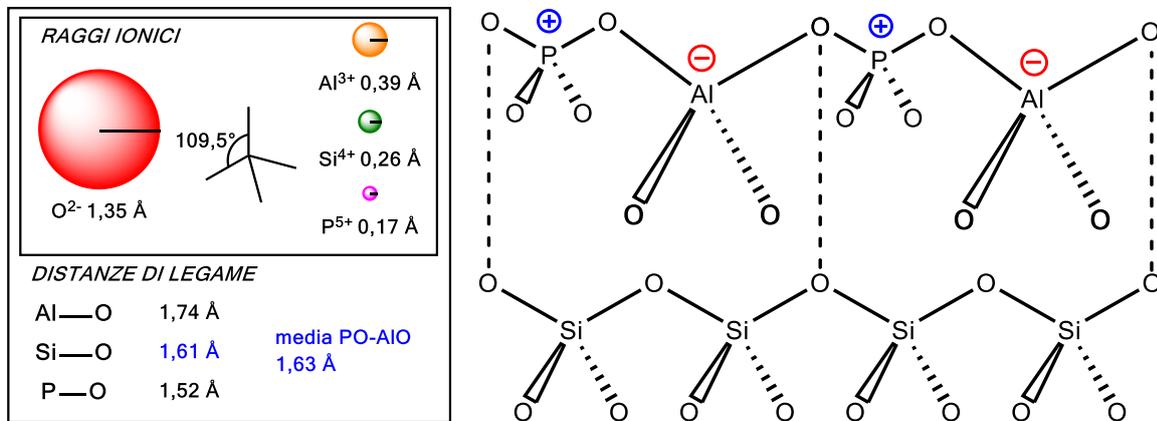


Figura 19. Confronto tra struttura SiO₂ e AlPO₄. Si vede che, alternando tetraedri di alluminio e ossigeno con tetraedri di fosforo e ossigeno la struttura complessiva è simile a quella della silice.

Questi solidi in forma amorfa assumono strutture mesoporose ad elevata area superficiale contenenti gruppi terminali OH che costituiscono difetti nella struttura; queste caratteristiche permettono il loro uso in reazioni chimiche che coinvolgono substrati di dimensioni maggiori rispetto a quelli capaci di penetrare nei pori delle strutture cristalline microporose⁵⁵. La struttura degli alluminio fosfati amorfi, così come accade per quelli cristallini rispetto al quarzo, è molto simile a quella della silice amorfa. Il relativo ossido, l'allumina, si può trovare in forma cristallina e amorfa. La struttura cristallina più stabile è quella α, il corindone, materiale estremamente duro e refrattario. È molto utilizzata come catalizzatore in forma γ, poiché possiede buone proprietà acido/base, ma la sua forma cristallina ha un ordine strutturale di dimensioni intorno al nm.

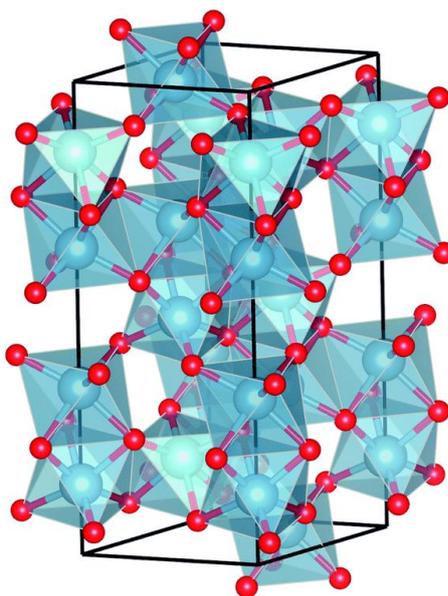


Figura 3. Struttura cristallina del corindone. In rosso gli atomi di ossigeno e in blu quelli di alluminio.

I fosfati di zirconio (solitamente indicati dalla sigla ZrPO) appartengono a una classe di materiali che in forma cristallina assume strutture lamellari: i *layer* sono costituiti dagli ioni Zr^{4+} coordinati da 6 ossigeni: ognuno di questi ossigeni è condiviso con un tetraedro HPO_4 (α -ZrPO₄ - monoclinico) o con tetraedri H_2PO_4 e PO_4 (γ -ZrPO₄ - monoclinico). Entrambe le forme cristalline dello zirconio fosfato sono intercalate ad una (α) o due (γ) molecole di acqua. Sono utilizzati nel drug-delivery, in catalisi (ad esempio nell'addizione di Michael⁵⁶), come strutture di partenza per la preparazione di intercalati nanocompositi (fosfonati di zirconio con strutture pillared), sono impiegati nella gestione dei rifiuti nucleari (grazie alle loro proprietà di scambio ionico e la loro resistenza alle radiazioni ionizzanti) e sono impiegati nei macchinari per dialisi⁵⁷. La struttura cristallina della fase α ⁵⁸ (bis[mono-idrogenofosfato] di zirconio monoidrato, $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$) e della fase γ (mono-idrogenofosfato fosfato di zirconio diidrato, $Zr(HPO_4)(PO_4) \cdot 2H_2O$) sono riportate nella figura sottostante⁵⁸.

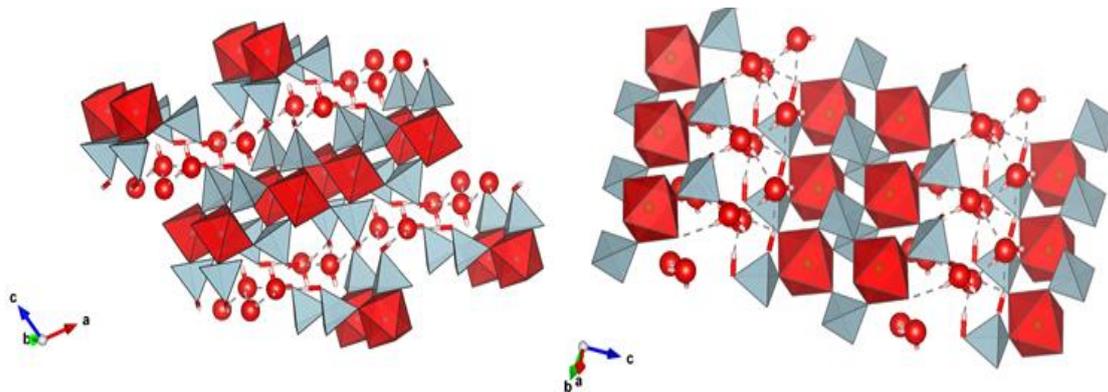


Figura 421. Struttura cristallina del ZrPO. In alto la struttura α e in basso quella γ . In rosso lo zirconio ottaedrico, in azzurro i tetraedri di zirconio e in rosso con stanghette bianche l'acqua

Il relativo ossido dello zirconio, solitamente chiamato zirconia, possiede una struttura monoclinica, stabile fino a temperature relativamente elevate⁵⁹.

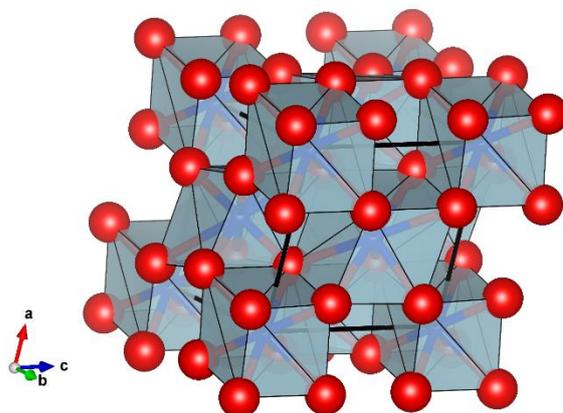


Figura 22. Struttura cristallina della Zirconia. In blu gli atomi di zirconio e in rosso gli atomi di ossigeno.

I fosfati di lantanio sono caratterizzati dalla formula LaPO_4 (indicati dalla sigla LaPO) e sono presenti in natura nel minerale monazite che generalmente contiene anche altre terre rare (principalmente Ce, Nd e Pr).

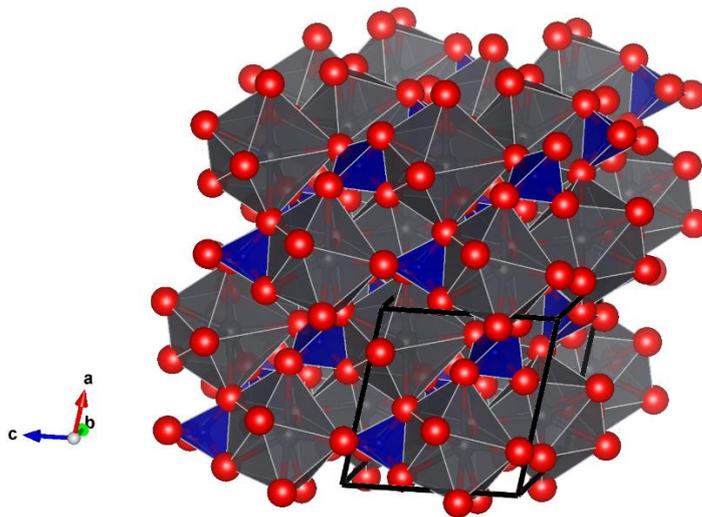


Figura 23. Struttura cristallina del fosfato di lantanio. In blu i tetraedri di fosfati e in grigio il lantanio circondato da 8 atomi di ossigeno.

Pur essendo descritto da una formula di struttura identica a quella della berlinite, nella monazite il lantanio è coordinato da 8 tetraedri PO_4 ed è monoclino. Le monaziti sono la principale materia prima a partire dalla quale vengono prodotti i lantanidi in forma pura. Mentre la forma cristallina dell'ossido è esagonale e l'atomo metallico è circondato da 7 atomi di ossigeno.

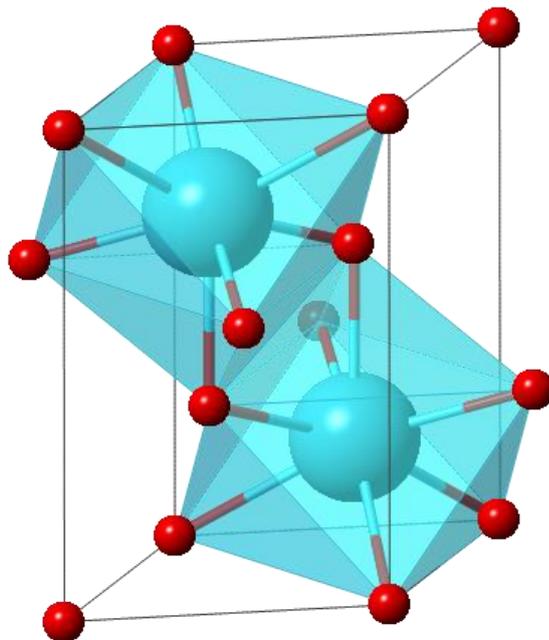


Figura 24. Struttura cristallina dell'ossido di Lantanio. In azzurro gli atomi di lantanio e in rosso gli atomi di ossigeno.

2. Scopo della tesi

Il lavoro di tesi svolto durante il periodo di tirocinio nel laboratorio di catalisi del Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari” dell’Università di Bologna è stato dedicato allo studio della chetonizzazione in fase gassosa dell’acido propionico con catalizzatori eterogenei. La scelta dell’acido propionico è motivata dal fatto che la reazione di chetonizzazione è già impiegata commercialmente per la produzione del 3-pentanone. Tale reazione è stata indagata su diversi ossidi e fosfati metallici. Gli ossidi studiati sono La_2O_3 , ZrO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e SiO_2 : i primi tre hanno caratteristiche anfotere e basicità decrescente passando dal lantanio all’alluminio; quest’ultimo è prevalentemente un acido di Lewis, mentre la silice è un debole acido di Brønsted. Questi catalizzatori sono stati scelti per valutare come diverse caratteristiche di acidità e basicità influenzano la reazione e per confrontare i risultati ottenuti con quelli riportati da altri gruppi di ricerca in letteratura. I fosfati indagati sono invece il fosfato di lantanio, di zirconio e di alluminio (indicati rispettivamente con le sigle LaPO, ZrPO e AlPO). Questi materiali sono stati scelti per determinare se la presenza di gruppi acidi di Brønsted P-OH possa favorire la chetonizzazione e per valutare come l’introduzione di un elemento elettronegativo come il fosforo modifichi le proprietà degli ossidi. In particolare si era interessati a determinare se l’attività catalitica, la selettività nei prodotti di reazione e la stabilità del catalizzatore venissero alterate dalla presenza del fosforo.

3. Parte sperimentale

3.1 Reagenti utilizzati, nomenclatura e sigle utilizzate

I principali reagenti e i prodotti di reazione utilizzati sono riportati nell'immagine seguente con le sigle abbreviate che verranno utilizzate di seguito nel testo.

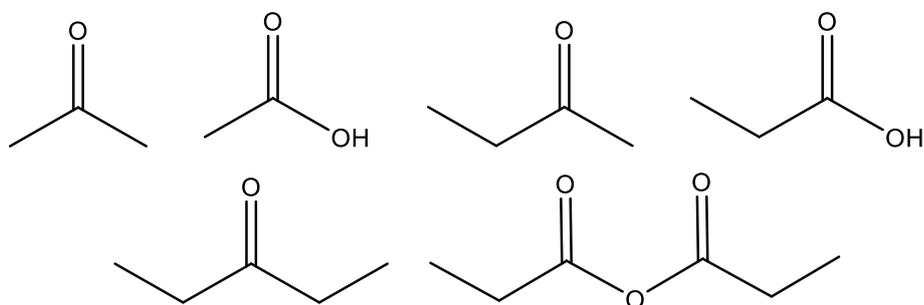


Figura 5. Principali prodotti e reagenti utilizzati. Da sinistra verso destra: acetone (AC); acido acetico (AA); butan-2-one (2-B); acido propionico (PA); pentan-3-one (3-P), anidride propionica (AP).

Prodotti non riconosciuti, o riconosciuti ma ottenuti in quantità trascurabili sono stati riportati sotto la voce “altri”. Il principale gas formato è sempre l’anidride carbonica (CO_2), ma si sono osservati anche etilene (C_2H_4) e monossido di carbonio (CO).

3.2 Schema d'impianto

I test catalitici sono stati condotti nell'impianto riportato nella figura sottostante.

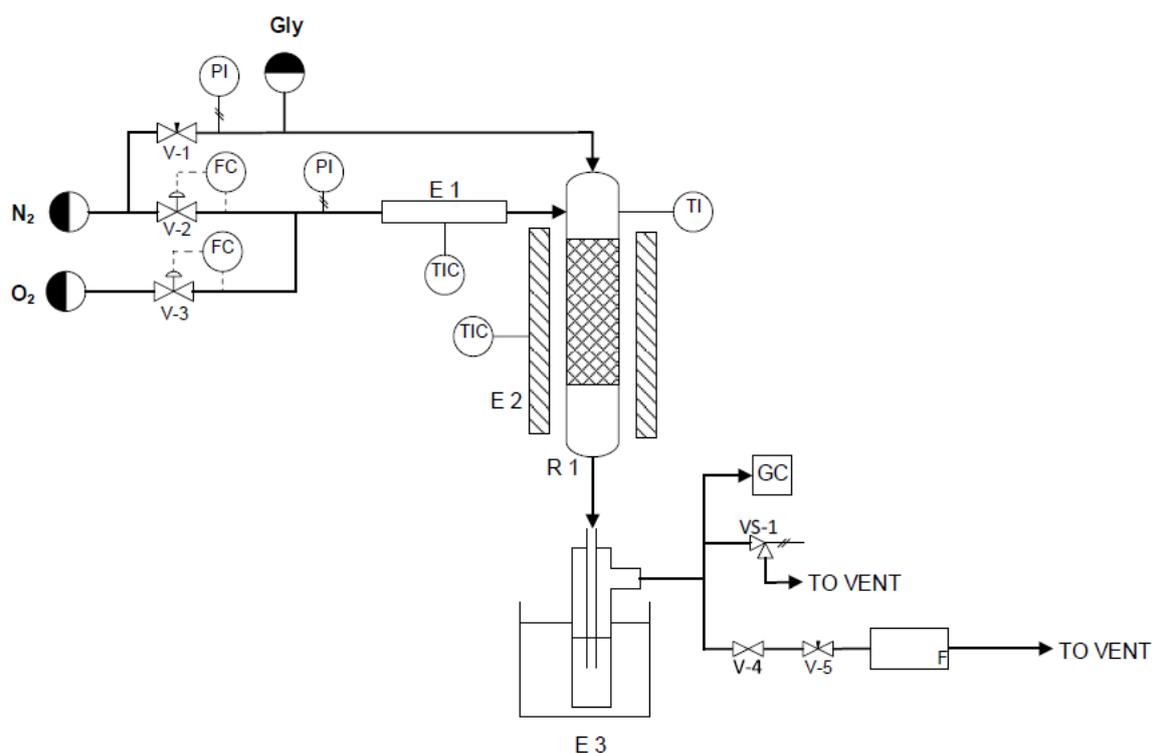


Figura 266. Schema dell'impianto utilizzato per i test catalitici.

L'impianto è costituito da tre zone:

1) Zona di alimentazione: il reagente liquido è alimentato attraverso una siringa il cui stantuffo è movimentato da una pompa volumetrica ad infusione Infors HT Precidor Syringe Pump, che inietta in un capillare metallico. Il liquido nel capillare è sospinto da un flusso di N_2 regolato su un valore costante con una valvola a spillo (V-1); il capillare è inserito in testa al reattore. L'alimentazione vaporizza nel reattore. Un altro flusso di azoto viene inviato in testa al reattore previo riscaldamento a $290^\circ C$, mediante una fascia riscaldante (E-1). Le portate di gas sono controllate attraverso mass-flow meter Brooks "mass flow controller 5850 Eseries" (FC). Il valore nominale della portata erogata dal mass flow meter viene verificato prima di ogni esperimento con un flussimetro a bolla.

2) Zona di reazione: il reattore (R-1) è costituito da un tubo in quarzo, con un diametro interno di 11 mm. Il catalizzatore in forma di pellets da 30-60 mesh è adagiato su un setto poroso posto all'incirca a metà del reattore; quest'ultimo è inserito all'interno di una

fornace tubolare (Lenton thermal designs) (E-2) in modo tale che il setto poroso si trovi all'interno della zona isoterma.

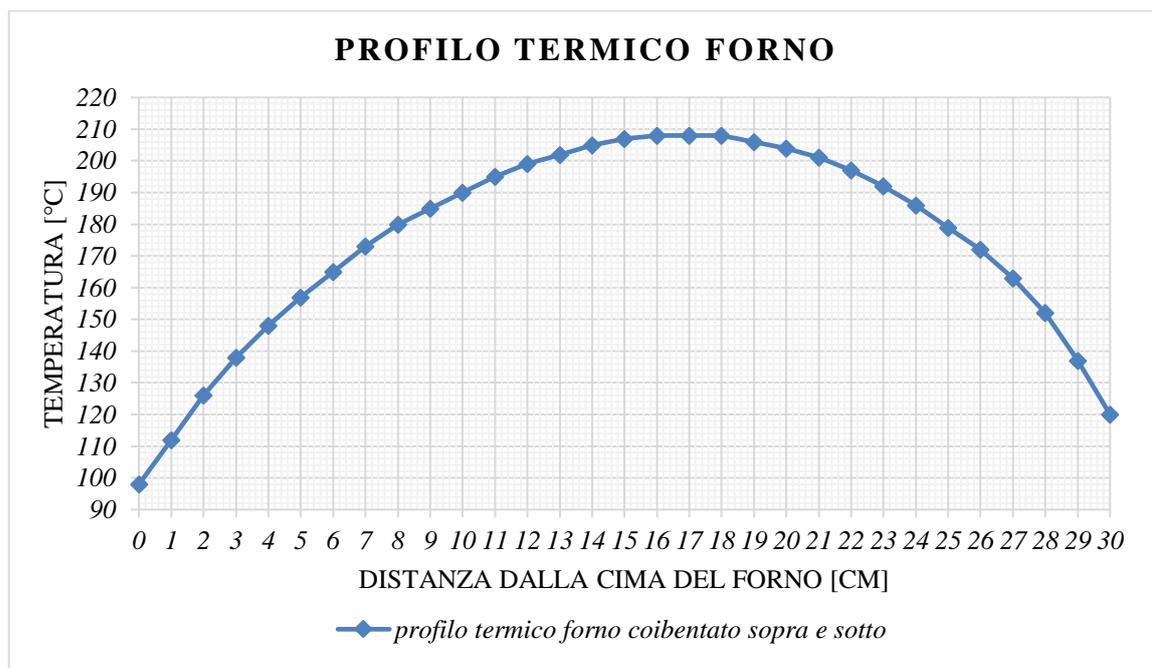


Figura 7. Profilo termico del forno impostato a 200°C.

Per determinare la zona isoterma è stata eseguita un'analisi profilometrica del forno. Il letto catalitico è sempre posto a 18 cm dalla cima della fornace tubolare. La temperatura del letto catalitico viene misurata con una termocoppia posta all'interno del reattore; quest'ultima controlla la potenza termica erogata dalla fornace stessa.

3) Zona di campionamento dei prodotti di reazione: la coda del reattore è collegata a due gorgogliatori in serie riempiti di acetonitrile ed immersi in un bagno di ghiaccio (E-3) così da assorbire prodotti e reagenti condensabili. I gas incondensabili vengono analizzati on-line da un GC con rivelatore TCD. La zona a valle degli accumuli opera ad una pressione costante leggermente superiore a quella atmosferica per garantire che tutti i gas inviati al GC-TCD vi arrivino sempre alla stessa pressione. Questa leggera sovrappressione viene mantenuta mediante il set di valvole V-4 e V-5 poste a valle del reattore, mentre la valvola VS-1 è una valvola di emergenza a molla che è settata ad una pressione di 5-6 atm.

3.3 Analisi della miscela di reazione

L'analisi dei prodotti di reazione viene effettuata sia on-line per determinare la composizione del flusso gassoso uscente dal reattore, sia off-line per l'analisi dei prodotti condensati nei gorgogliatori. Entrambe le analisi vengono effettuate mediante tecnica GC

con l'ausilio del gascromatografo HP-5890 series II. Il carrier utilizzato è Ar, mentre il campionamento per l'iniezione nella colonna collegata al TCD viene compiuto con l'ausilio di un loop gestito da valvole pneumatiche automatizzate termostate alla temperatura di 200°C.

L'analisi on-line dei gas viene effettuata utilizzando due colonne in parallelo, una CP Silica Plot per separare CO₂ e etilene e una CP Molecular Sieve (5Å) per separare N₂, O₂, idrogeno, Ne, He, NO, Ar, CH₄ e CO, entrambe mantenute alla temperatura di 80°C. La durata dell'analisi è di 10 minuti e i gas eluiti dalla colonna vengono inviati al TCD (thermal conductivity detector), nel quale viene sfruttata la differente conducibilità termica della miscela gassosa dovuta alla presenza degli eluiti. La taratura del GC-TCD è effettuata collegando una bombola contenente i gas che si vogliono tarare ad una appositamente dedicata.

L'analisi off-line sul condensato è effettuata mediante GC-FID previa aggiunta di una quantità nota di uno standard interno (dodecano). Il campione così preparato, viene iniettato nel GC (iniettore split-splitless in modalità split, T iniettore = 240 °C). La colonna utilizzata per l'analisi è una semi capillare a polarità media (14%-cianopropil-fenil-86%-dimetilpolisilossano) DB-1701 8-W Scientific (30m x 0,530mm x 1µm). La rampa di temperatura utilizzata consiste in 8 minuti a 40 °C seguiti da riscaldamento con una rampa di 15 °C al min fino a 190 °C; tale temperatura viene mantenuta per tre minuti per poi salire di 30 °C al minuto fino a 225 °C; questa temperatura è mantenuta per altri 30 minuti. I prodotti di reazione vengono determinati mediante un detector a ionizzazione di fiamma (FID) mantenuto a 240°C, il quale sfrutta la corrente ionica che generata quando l'eluito è bruciato con aria in una fiamma di idrogeno. Integrando i picchi per ogni composto vengono costruite delle rette di calibrazione, il coefficiente angolare equivale al fattore di risposta per ogni specie; in particolare sono state tarate le specie:

- 2-Butanone;
- 3-Pentanone;
- Acetone;
- Acido acetico;
- Acido acrilico;
- Acido isobutirrico;
- Acido metacrilico;
- Acido propionico;

- Anidride propionica;
- CO;
- CO₂;
- Etilene;
- Idrogeno;
- Metano;
- Metil isobutirrato;
- Metil metacrilato;
- Metil propionato.

I prodotti incogniti sono stati identificati mediante gascromatografia accoppiata a spettrometro di massa. Il gascromatografo utilizzato è un Agilent Technologies 6890, lo spettrometro di massa è un Agilent Technologies 5973. La colonna utilizzata è apolare (5% Fenil – 95% metilsilossano) ed ha dimensioni 30m X 250 µm X 1.05 µm. Il gas carrier è elio (flusso in colonna pari a 1mL/min). La rampa di temperatura usata è uguale a quella utilizzata nell'analisi FID sopra descritta.

3.4 Espressione dei risultati

Dopo aver ottenuto i cromatogrammi ed integrato le aree del segnale TCD per le varie specie è possibile risalire alle loro quantità mediante la seguente formula:

$$moli_{out}^j = \frac{Area_j}{F.R._j}$$

Dove F.R._j è il fattore di risposta della specie j-esima determinato mediante la costruzione della retta di taratura.

Nel caso della determinazione delle specie condensate nei gorgogliatori (GC-FID), la formula utilizzata è:

$$moli_{out}^j = \frac{Area_j \times moli_{S.I.}}{F.R._j \times Area_{S.I.}}$$

Avendo così ottenuto le moli di tutte le specie è possibile calcolare la conversione di PA, le selettività e le rese dei prodotti di reazione. Questi parametri sono calcolati in termini di moli di carbonio, in modo che la somma delle rese equivalga esattamente alla conversione del reagente:

$$moli C_j^{out} = moli_j^{out} \times mol C_j$$

La conversione percentuale è definita come:

$$X = \frac{mol C_{PA}^{IN} - mol C_{PA}^{OUT}}{mol C_{PA}^{IN}} \times 100$$

Dove le moli di PA in ingresso sono misurate tramite pesata della siringa all'inizio ed alla fine di un accumulo (prima di accendere la pompa e dopo averla fermata).

Per il calcolo della resa percentuale è stata utilizzata la formula:

$$Y_j = \frac{mol C_j^{OUT}}{mol C_{PA}^{IN}} \times 100$$

Per il calcolo della selettività percentuale è stata utilizzata la formula:

$$S_j = \frac{Y_j}{X} \times 100$$

Per verificare il recupero di tutti i prodotti della reazione al termine di un test catalitico si è calcolato il bilancio al carbonio. Anch'esso è riportato come valore percentuale:

$$B.C. = \frac{\Sigma \text{ moli di C dei prodotti out} + \text{ moli di C di PA in}}{\text{ moli in di carbonio PA in}} \times 100$$

Un parametro più accurato è il bilancio al carbonio reagito (B.C.R, che è quello che verrà riportato nei grafici del capitolo 4):

$$B.C. = \frac{\Sigma \text{ moli di C dei prodotti out}}{\text{ moli di C PA in} - \text{ moli di C di PA out}} \times 100$$

L'ammacco al carbonio è calcolato con la formula seguente:

$$\text{Ammanco-C} = \text{Conversione \%} - \text{Somma rese \%}$$

I tempi di contatto utilizzati, sono stati calcolati come time factor.

$$\text{Time factor} = \frac{m \text{ catalizzatore}}{\text{portata di gas tot}} \left[\frac{g \cdot \text{min}}{mL} \right]$$

La portata di gas totale è calcolata a temperatura ambiente.

3.5. Descrizione di un esperimento tipico

Prima di ogni test catalitico si procede dalla pulizia accurata del reattore e dei gorgogliatori. I test catalitici sono stati condotti utilizzando una frazione molare di acido propionico in azoto pari a 0,06.

Si pesa il catalizzatore e lo si carica nel reattore. Quest'ultimo è quindi connesso all'impianto e a questo punto si esegue una prova di tenuta portando l'impianto in pressione. Se la pressione non cala dopo aver atteso per un certo lasso di tempo si può essere relativamente certi che l'impianto non ha perdite di gas. Si procede dunque con la misura della portata di azoto: il valore impostato con il mass flow meter deve essere verificato con un flussimetro a bolla. A questo punto è possibile portare in temperatura il forno e le fasce riscaldanti. Si controlla che il pistone della pompa sia a battuta con il pistone della siringa nel quale viene caricato il reagente liquido. La durata del campionamento è solitamente di 60 minuti durante i quali i TCD sono raccolti ogni 5 minuti circa; al termine dei 60 minuti le pompe vengono arrestate e le siringhe vengono pesate. Per permettere l'uscita di tutto il reagente dal reattore si attendono altri 30 minuti. Una serie di analisi al TCD hanno permesso di osservare che anche dopo lo spegnimento della pompa di alimentazione l'evoluzione di CO₂ continua per svariati minuti. Essendo questa una misura puntuale è necessario essere sicuri che la media dei valori di picco delle aree misurate al TCD permetta di calcolare una resa che sia rappresentativa del prodotto formato. Perciò si sono eseguite una serie di prove andando a monitorare il valore di CO₂ dall'inizio di un campionamento fino all'inizio di quello successivo. I risultati sono riportati nel grafico in figura 28.

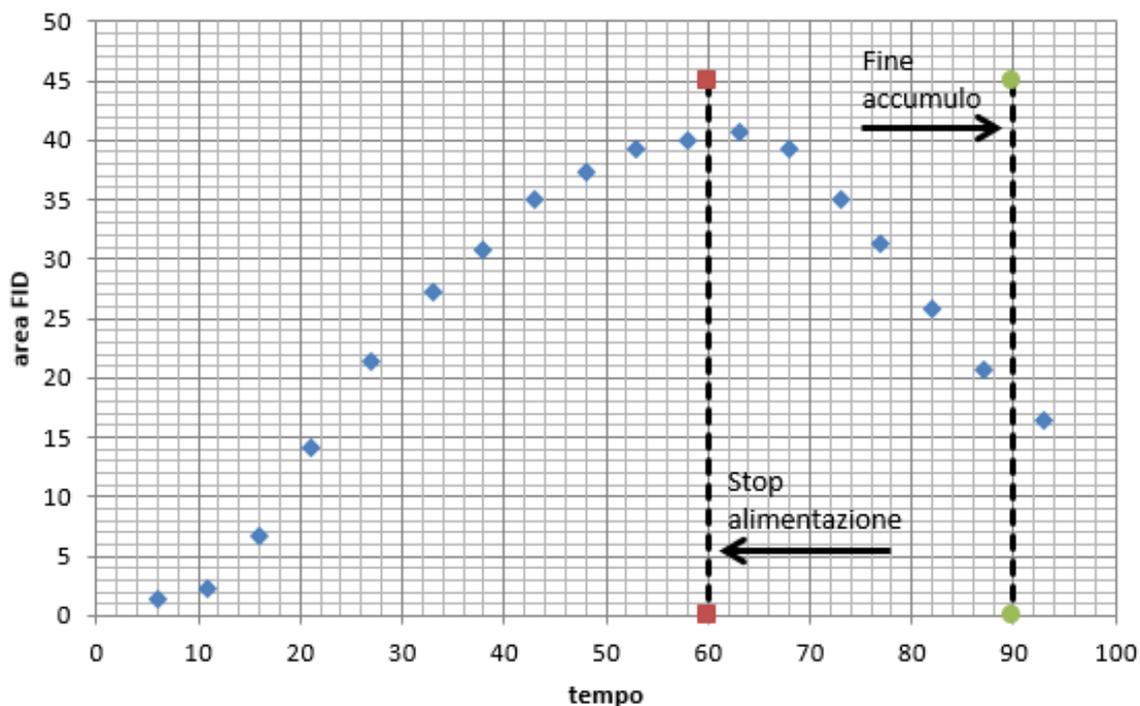


Figura 8. In blu le aree misurate dal TCD per l'anidride carbonica in funzione del tempo. La linea coi due punti rossi indica il momento in cui si fermano le pompe, in verde il momento in cui si stacca l'accumulo e si posiziona il seguente.

In questa serie di prove si è determinato che la differenza tra l'area sottesa all'andamento riportato nel grafico precedente (da 0 a 90 minuti) e quella calcolata con il solo valore di picco dell'area della CO₂ (da 0 a 60 minuti) è inferiore al 2%.

Si procede dunque a lavare le pareti del fondo del reattore usando una siringa piena di acetonitrile per recuperare eventuali prodotti organici che hanno condensato in questa zona, relativamente più fredda rispetto al letto catalitico. Il tutto è raccolto in una beuta assieme al contenuto degli accumuli. Si aggiunge una quantità nota di dodecano e si inietta la miscela al GC-FID. Solitamente in una giornata si ripete l'esperimento tre volte per avere un numero di prove statisticamente rilevante.

Un altro parametro che è stato valutato è lo stripping dei prodotti volatili della reazione dagli accumuli. Nel caso delle prove condotte alimentando acido acetico, ad esempio, veniva prodotto acetone, che è molto volatile. Il calcolo della quantità di vapore strippato in questo caso è stato effettuato adoperando i coefficienti di Antoine alla temperatura del bagno di ghiaccio assumendo conversione quantitativa nell'assenza di reazioni parassite: è risultato che la quantità di vapore di acetone massima che può essere trascinato dal carrier è al massimo l'1% dell'acetone prodotto. Ad ogni modo, nei casi in cui lo stripping dei prodotti era probabile, sono stati usati tre accumuli pieni di acetonitrile anziché due.

3.6 Sintesi dei catalizzatori.

I fosfati di alluminio, zirconio e lantanio sono stati preparati usando un metodo adattato dalla letteratura⁶⁰. Consiste nella precipitazione dei fosfati metallici in ambiente acquoso. Per ogni composto si scioglie un precursore in acqua (il precursore metallico, le quantità utilizzate e il rapporto stechiometrico sono stati riportati in tabella 3). Dopo di che si aggiunge goccia a goccia 300 mL di una soluzione di acido fosforico 1 M sotto agitazione. Il pH è portato attorno a valori di 7 per aggiunta di ammoniaca acquosa al 28%. Il precipitato viene lasciato sotto agitazione per 3-4 ore (aging). Si lascia il solido a decantare per 30 minuti prima di procedere con la filtrazione della soluzione e, senza portare a secco il solido, si lava con 2000 mL di acqua distillata per rimuovere eventuali ioni adsorbiti. Il solido è stato essiccato una notte in stufa a 120°C e calcinato a 550 °C per 3 ore (rampa di riscaldamento 5 °C al minuto). I solidi vengono sempre mantenuti in un essiccatore per evitare l'adsorbimento di umidità atmosferica).

La precipitazione, dovuta alla costante di solubilità delle specie in quelle determinate condizioni, è stata ottenuta in maniera da lavorare vicino alle quantità stechiometriche per evitare spreco di reagenti e ottenere un rapporto atomico desiderato.

	Precursore del catione metallic	Peso del sale per il catione (g)	V della soluzione del catione (mL)	Rapporto tra le moli di metallo e fosfato (mol/mol)
AlPO	99% AlCl ₃	40.4	300	1/1
ZrPO	98% ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	97.3	300	3/4
LaPO	99,9% La(NO ₃) ₃ ·H ₂ O	103.0	300	1/1

Tabella 3. Quantità utilizzate del precursore metallico per ottenere il relativo fosfato.

La sintesi degli ossidi di zirconio e lantanio è stata eseguita come nella procedura precedente, ma senza l'aggiunta di acido fosforico. Il pH, durante la sintesi del lantanio, viene mantenuto a valori superiori di 10,5 con l'ausilio di una soluzione di ammoniaca come quella precedentemente descritta nella sintesi dei fosfati. Con la Zirconia si è arrivati a pH=4,5.

	Precursore del catione metallico	Peso del sale per il catione (g)	V della soluzione del catione (mL)
ZrO ₂	98% ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	13.4	100
La ₂ O ₃	99,9% La(NO ₃) ₃ ·H ₂ O	13.4	60

Tabella 4. Quantità utilizzate del precursore metallico per ottenere il relativo ossido.

La gamma-allumina e la silice sono invece prodotti commerciali rispettivamente PURALOX e Grace e sono stati entrambi calcinati a 650 °C.

3.7 Caratterizzazione dei catalizzatori

La struttura dei catalizzatori è stata determinata tramite analisi XRD ed il rapporto atomico mediante XRF. I risultati sono riassunti in tabella 5.

<i>atalizzatore</i>	<i>SSA</i> <i>[m²/g]</i>	<i>Diametro</i> <i>Medio pori</i> <i>[nm]</i>	<i>Rapporto</i> <i>M/P/O</i> <i>(XRF)</i>	<i>Fase</i> <i>Cristallina</i> <i>(XRD)</i>
<i>Al/P/O</i>	126	10	1/1/4	Amorphous
<i>Zr/P/O</i>	49	4	1/1,5/5,7	Amorphous
<i>La/P/O</i>	78	5	1,1/1/4,2	Monazite-Monoclinic
<i>γ-Al₂O₃</i>	159	9	1/0/1,5	Poorly crystalline
<i>SiO₂</i>	544	6	1/0/2	Amorphous
<i>ZrO₂</i>	36	11	1/0/2	Baddeleyite-Monoclinic
<i>La₂O₃</i>	7(*)	/	1/0/1,5	Hexagonal

Tabella 5. Dati relativi alla sintesi e alla caratterizzazione dei catalizzatori studiati. (*) Area superficiale specifica misurata mediante fisisorbimento di N₂ con metodo BET.

Di seguito sono riportati gli XRD per i vari catalizzatori (figura 29-30).

XRD ossidi

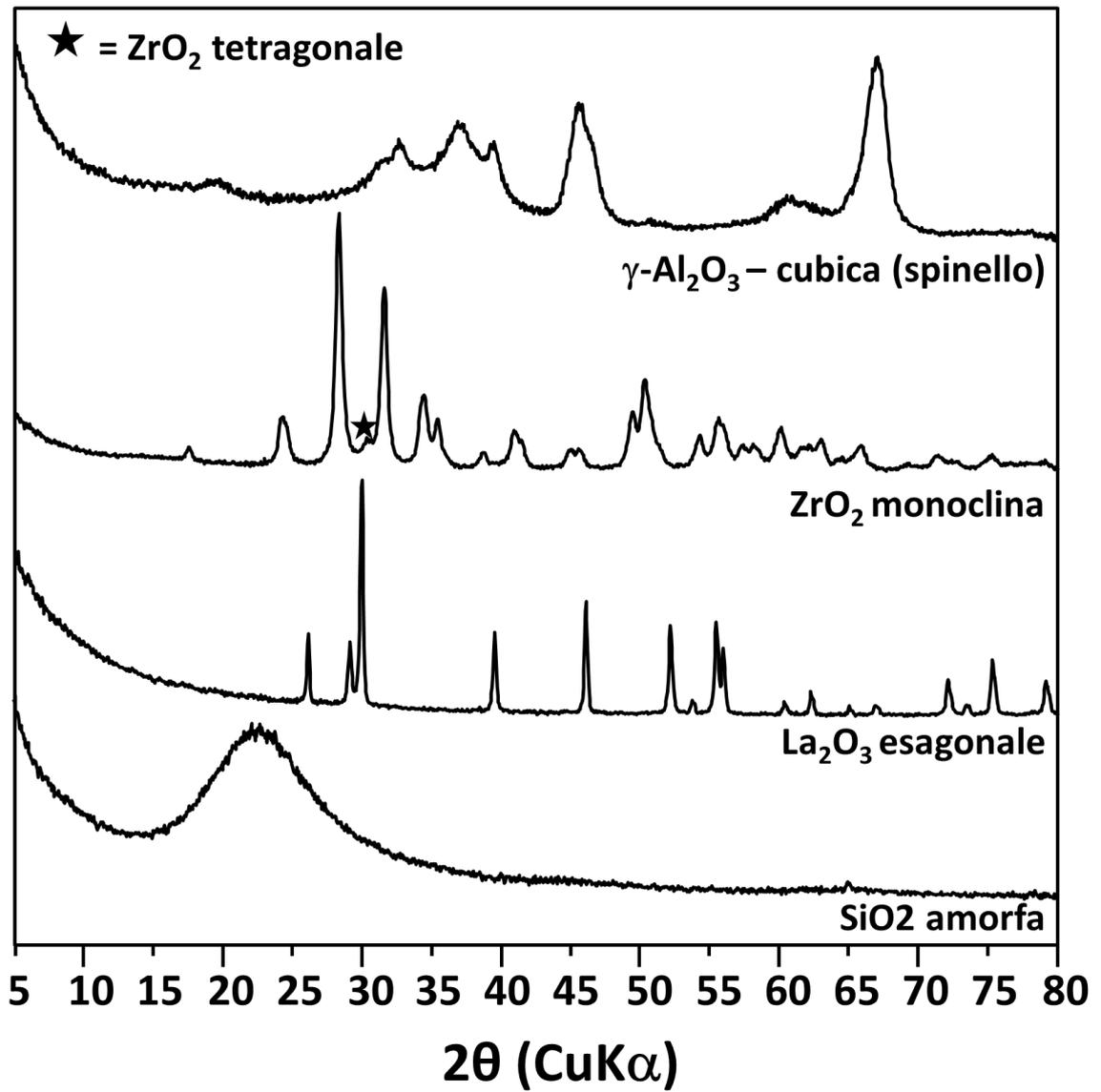


Figura 29. XRD per gli ossidi di alluminio, zirconio, lantanio e silicio precedentemente descritti.

XRD fosfati

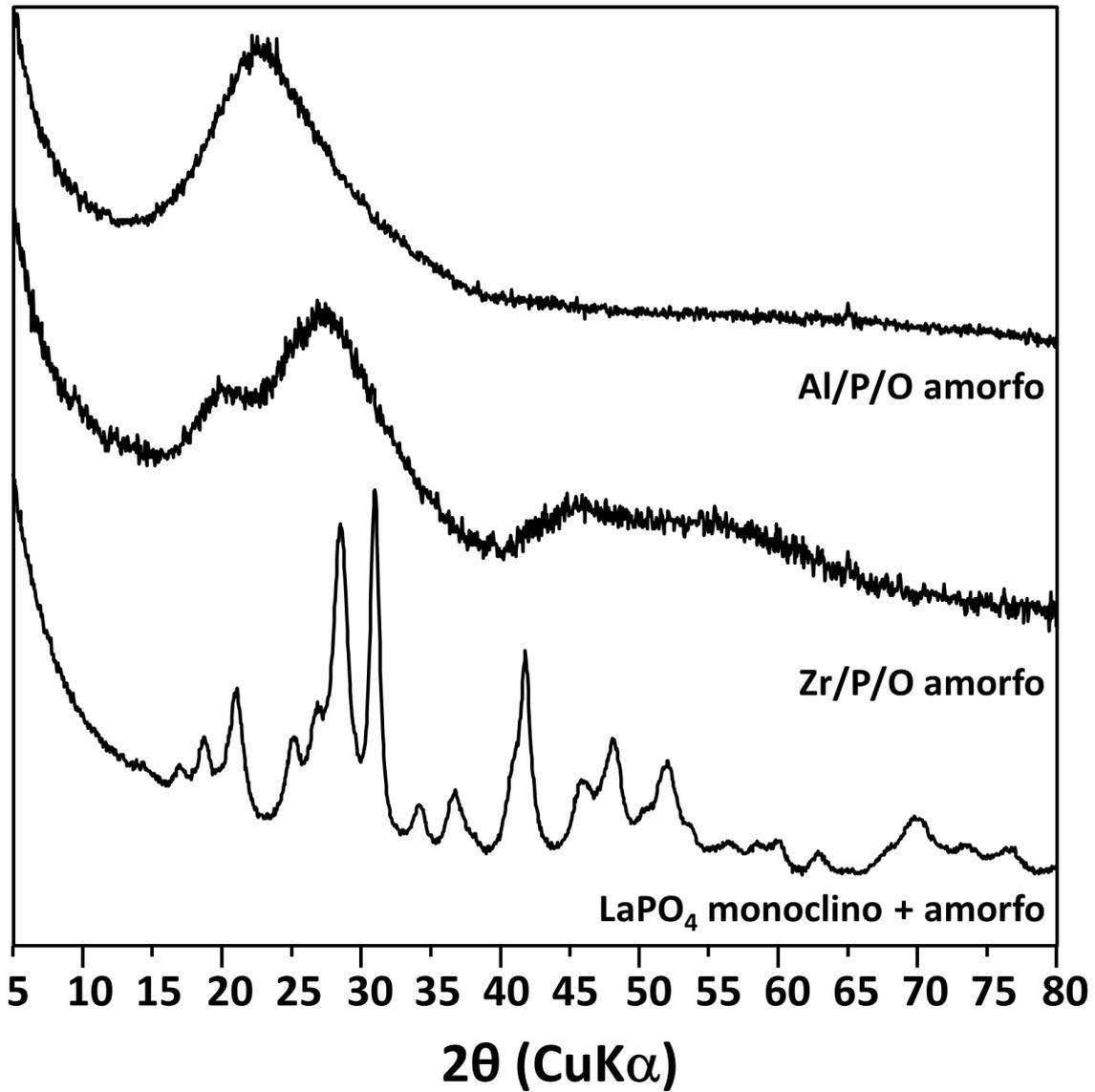


Figura 9. XRD per i fosfati di alluminio, zirconio e lantanio precedentemente descritti.

Nelle figure seguenti (figura 31-36) si riportano i grafici ottenuti nella analisi di porosimetria. Nelle prime tre figure si mette in relazione il volume di azoto adsorbito con il diametro dei pori. Nella seconda serie si rappresentano le isoterme di fisisorbimento.

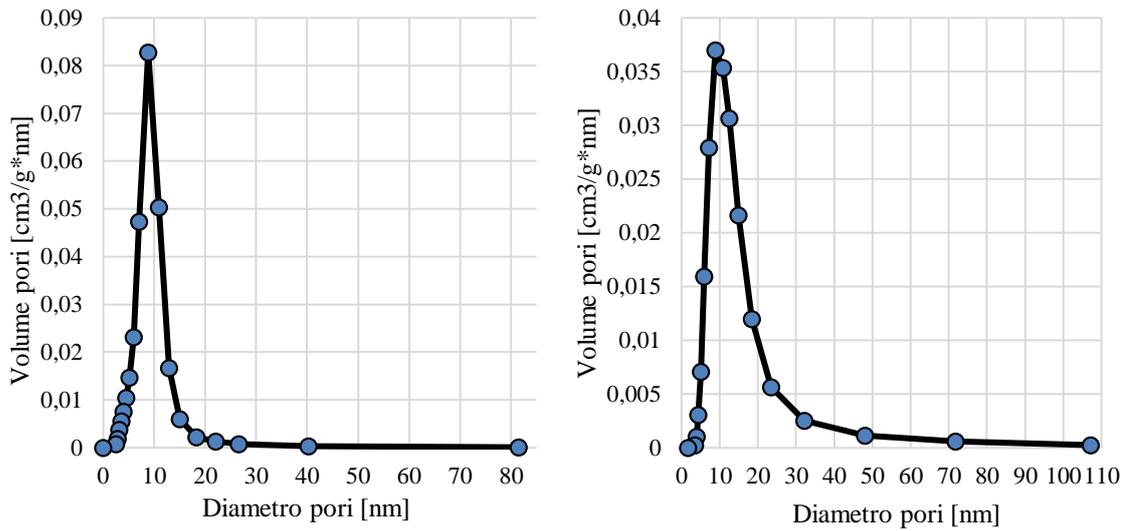


Figura 31 Distribuzione dei pori per Al_2O_3 e per $AlPO$.

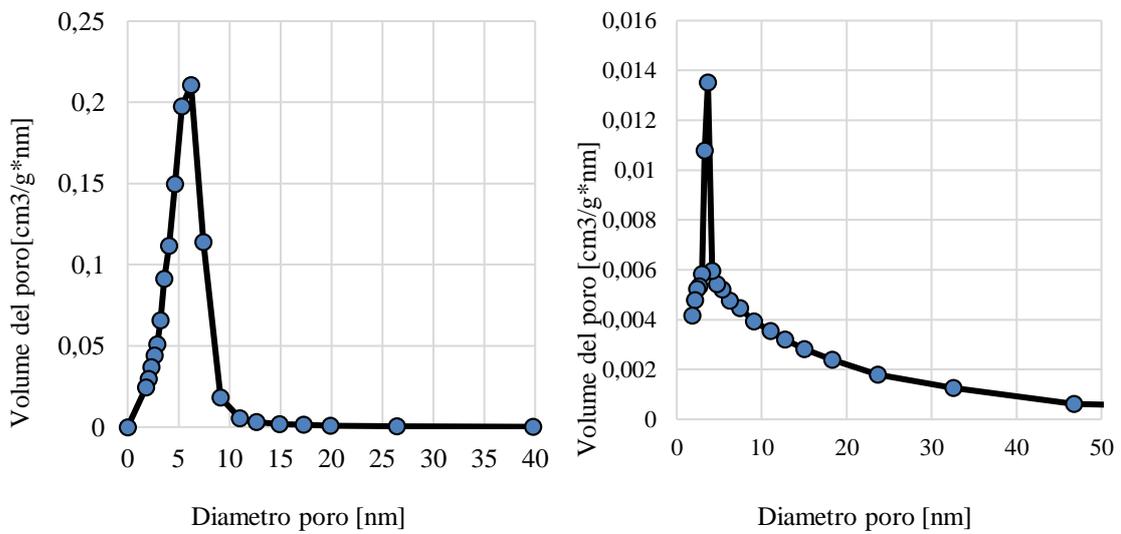


Figura 10. Distribuzione dei pori per ZrO_2 e per $ZrPO$.

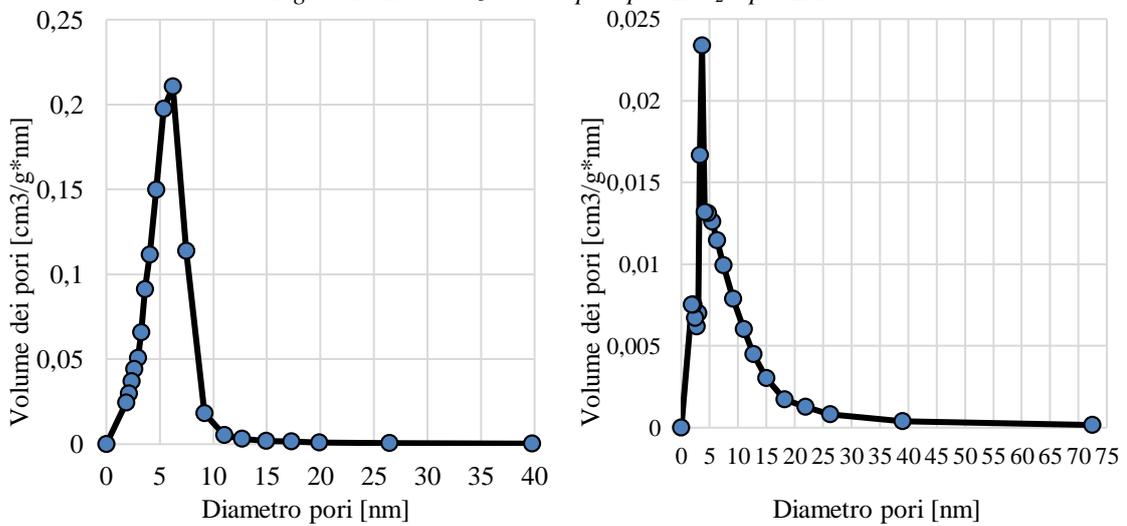


Figura 11. Distribuzione dei pori per SiO_2 e per $LaPO$.

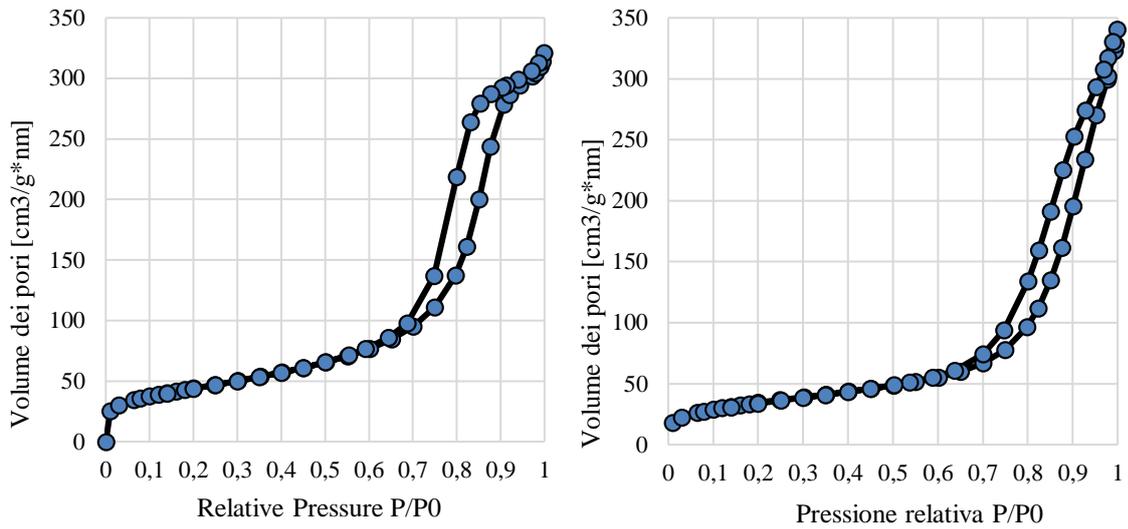


Figura 12. Isotherme di adsorbimento per Al_2O_3 e per $AlPO$

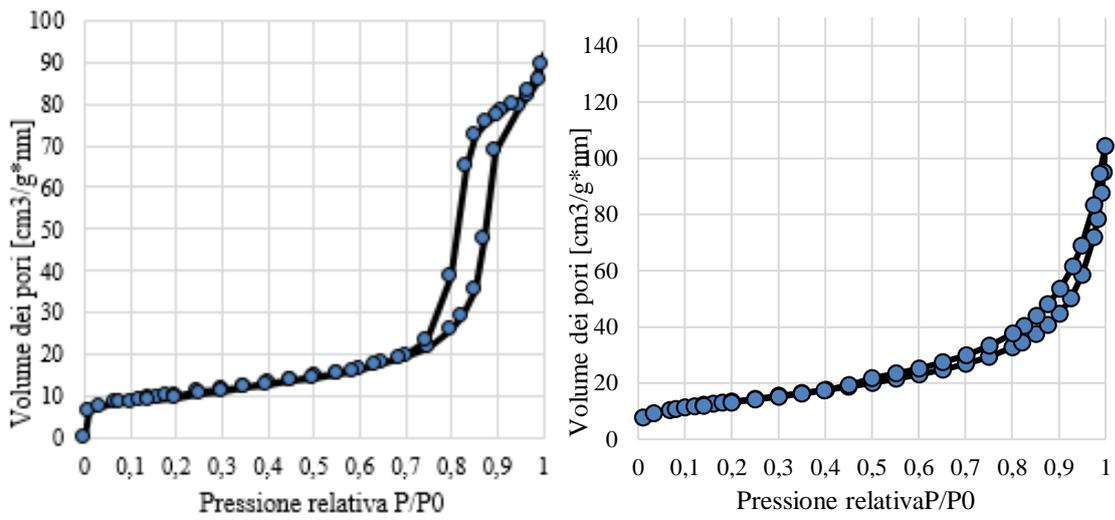


Figura 13. Isotherme di adsorbimento per ZrO_2 e per $ZrPO$.

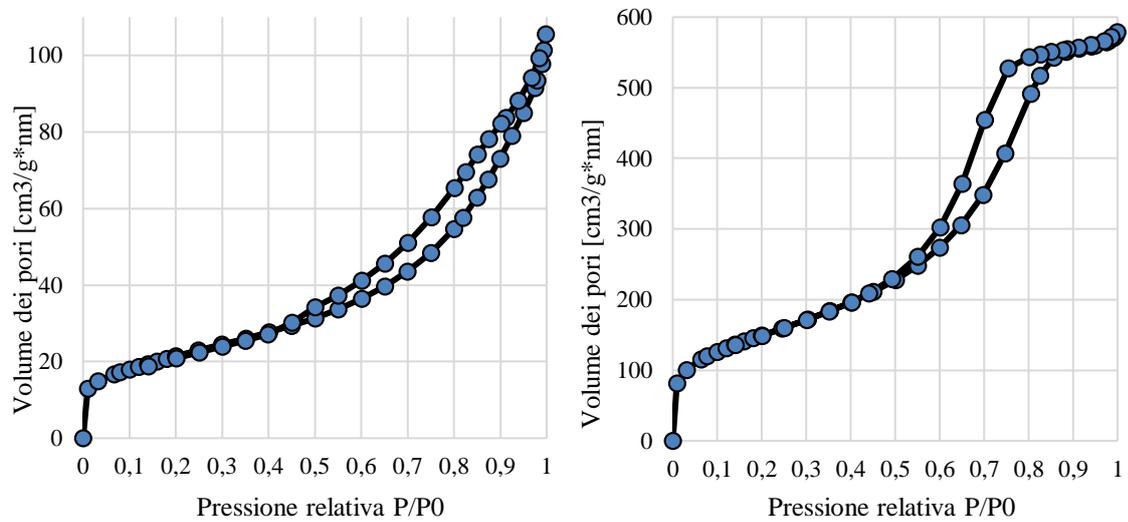


Figura 14. Isotherme di adsorbimento per $LaPO$ e per SiO_2 .

4 Risultati e discussione

4.1 Chetonizzazione su ossidi metallici

Nel grafico seguente sono riportati i risultati in termini di conversione e rese percentuali nei diversi prodotti ottenuti per chetonizzazione dell'acido propionico (PA): 3-pentanone (3-P), CO₂, anidride propionica (AP), etilene (C₂H₄) e monossido di carbonio (CO); sotto la dicitura "Altri" sono stati raggruppati i prodotti non riconosciuti e quelli noti ottenuti in tracce. Le rese sono state calcolate in termini di moli di carbonio prodotte: in questo modo, ad esempio, in assenza di reazioni parassite, le rese in 3-P ed in CO₂ equivarranno rispettivamente ai 5/6 e a 1/6 della conversione. È possibile osservare come nella prima ora di reazione si verifichi un ammanco al carbonio: questo andamento è legato a un fenomeno iniziale di forte adsorbimento del reagente che richiede un certo lasso di tempo prima che il sistema raggiunga una condizione di stato stazionario.

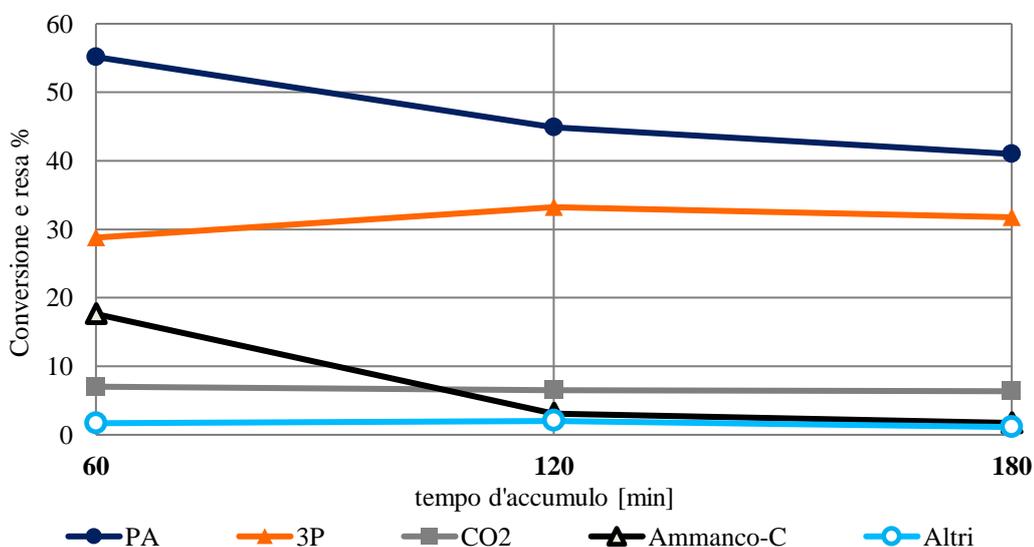


Grafico 1. Chetonizzazione dell'acido propionico su γ -Al₂O₃. Condizioni operative: temperatura 350°C; time factor = 1,6 s*g/mL; % di PA in azoto = 6%.

I valori di conversione e rese riportati nei diagrammi successivi sono calcolati come media dei punti dopo il raggiungimento di prestazioni stabili.

Inizialmente la reazione è stata provata con diversi ossidi metallici come catalizzatori, a 350 °C, temperatura usata commercialmente per la produzione del 3-pentanone.

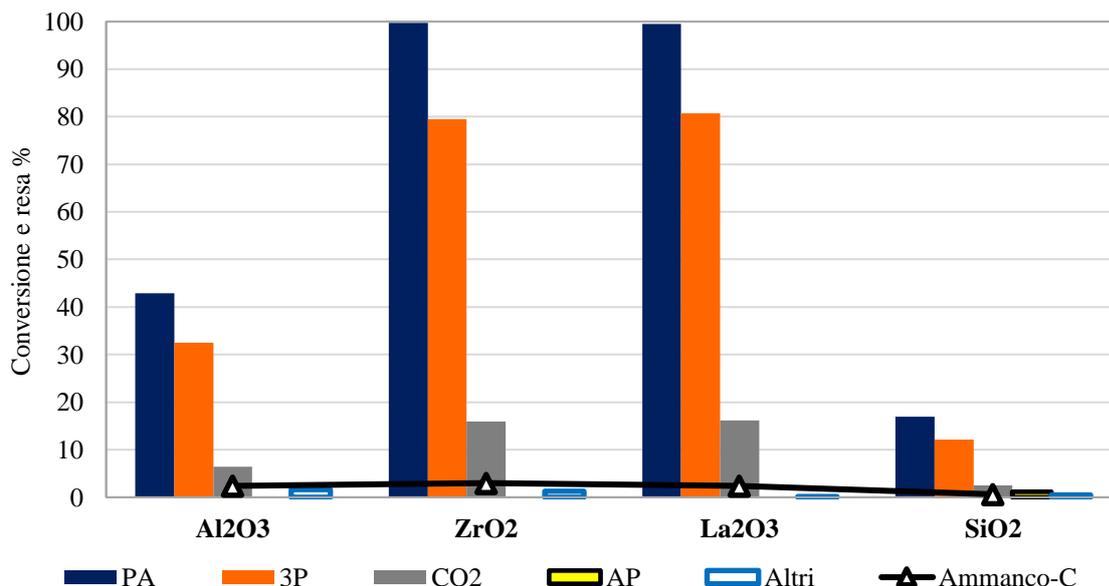


Grafico 2. Screening su catalizzatori di ossidi metallici per la reazione di chetonizzazione dell'acido propionico. Condizioni operative: temperatura 350°C; time factor = 1,6 s*g/mL; % di PA in azoto = 6%.

Lo stesso grafico viene riportato mostrando i valori di selettività per i vari catalizzatori.

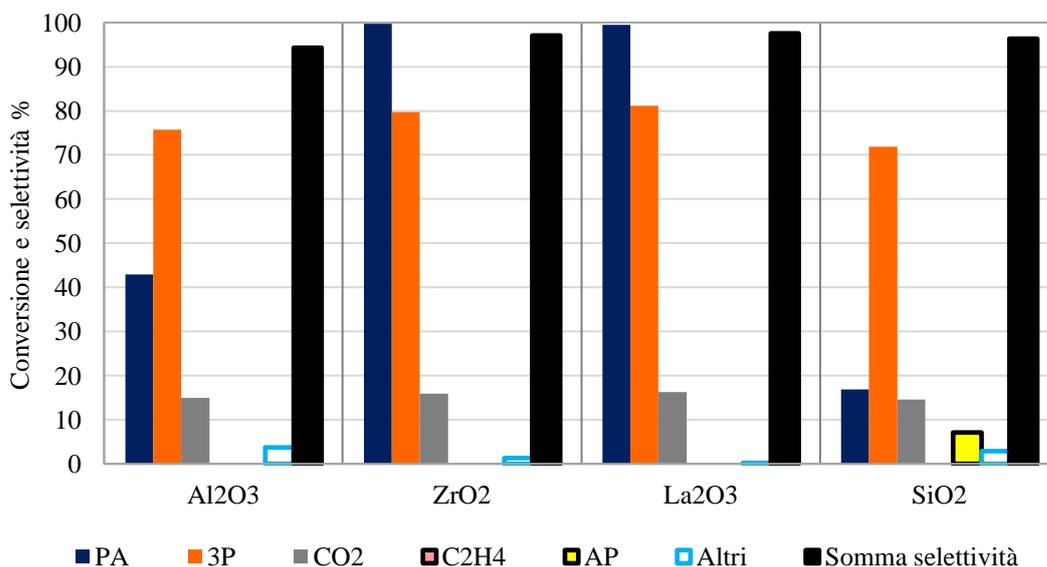


Grafico 3. Screening su catalizzatori di ossidi metallici per la reazione di chetonizzazione dell'acido propionico. Condizioni operative: temperatura 350°C; time factor = 1,6 s*g/mL; % di PA in azoto = 6%.

La zirconia e la lantania sono i catalizzatori più attivi e nelle condizioni provate hanno prestazioni tra loro confrontabili, mentre la γ -allumina e la silice sono meno attive pur avendo aree superficiali nettamente maggiori (159 e 544 m²/g rispettivamente). Dal confronto tra silice ed allumina emerge che il tipo di acidità gioca un ruolo importante:

l'allumina è un acido di Lewis, mentre la silice possiede solo una debole acidità di Brønsted.

Come si può notare, la percentuale di sottoprodotti è molto bassa (la somma della selettività % è vicino a 100 e l'ammanco al carbonio è molto inferiore al 5%). Nel caso della silice si osserva la formazione di AP, cosa che non avviene per gli altri ossidi.

Allo scopo di determinare quale ossido tra lantania e zirconia fosse il più attivo, la chetonizzazione dell'acido propionico è stata ripetuta alla stessa temperatura riducendo il time factor di quattro volte in modo da ottenere una conversione non quantitativa del reagente. I risultati di tale esperimento sono riportati nel grafico seguente.

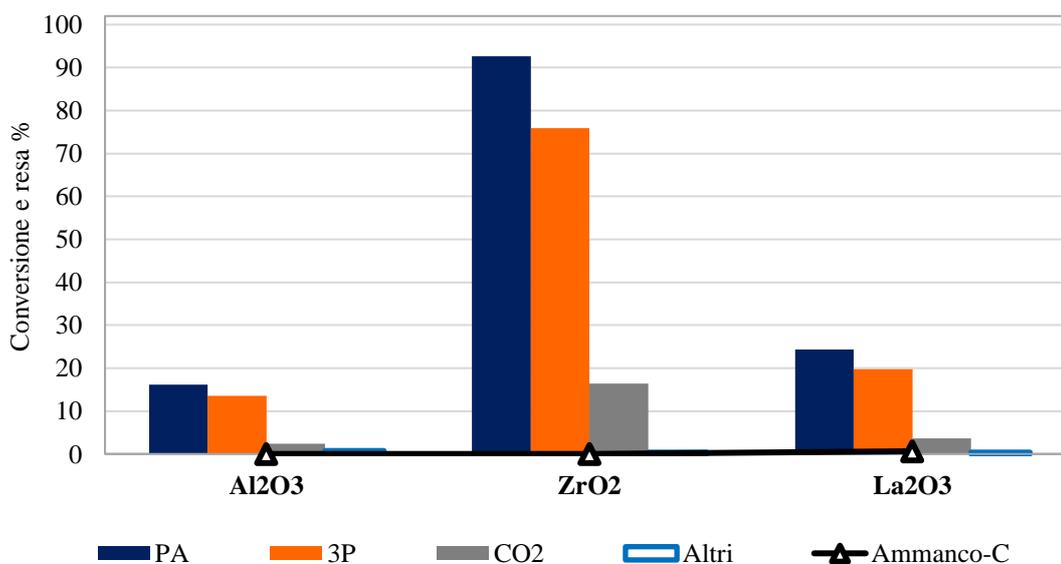


Grafico 4. Screening su catalizzatori di ossidi metallici per la reazione di chetonizzazione dell'acido propionico. Condizioni operative: temperatura 350°C; time factor = 0,4 s*g/mL; % di PA in azoto = 6%.

ZrO₂, che ha caratteristiche anfotere, è più attiva di La₂O₃ che invece ha caratteristiche spiccatamente basiche⁶¹; questi risultati, in accordo con la letteratura⁶², indicano che i catalizzatori con caratteristiche anfotere, contenenti sia ioni O²⁻ fortemente nucleofili sia cationi con caratteristiche acide di Lewis (coppie acido-base), sono più attivi degli ossidi con prevalenza di caratteristiche acide (Al₂O₃ e SiO₂) o basiche (La₂O₃)²². Gli ossidi basici sono più attivi di quelli acidi, e gli acidi di Lewis sono più attivi di quelli di Brønsted. Complessivamente dunque, l'attività degli ossidi provati segue l'ordine: SiO₂ > Al₂O₃ > La₂O₃ > ZrO₂. Le selettività nel grafico successivo non variano significativamente rispetto alle prove con time factor superiore.

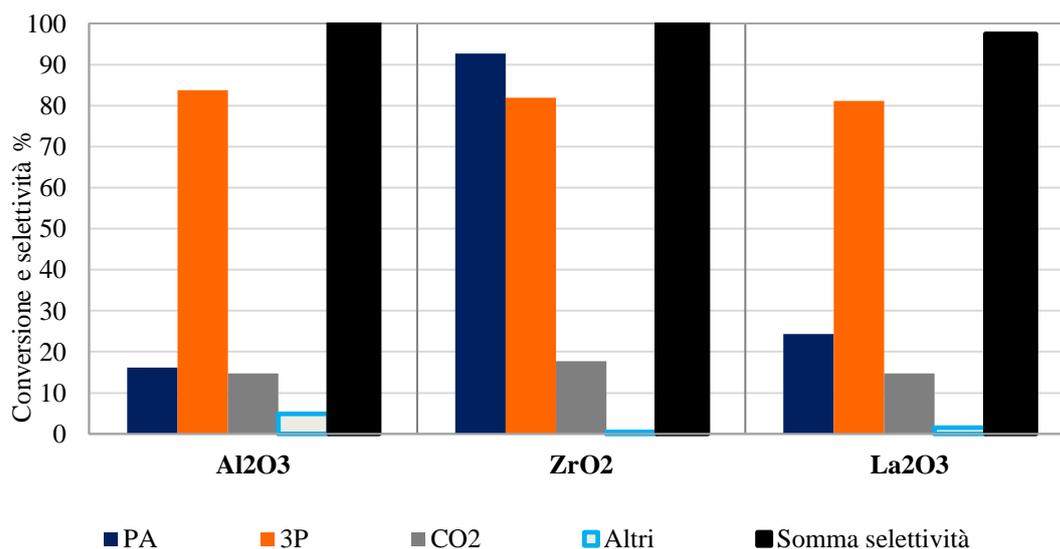


Grafico 5. Screening su catalizzatori di ossidi metallici per la reazione di chetonizzazione dell'acido propionico. Condizioni operative: temperatura 350°C; time factor = 0,4 s*g/mL; % di PA in azoto = 6%.

4.2 Chetonizzazione su fosfati metallici

Lo screening a 350°C è stato ripetuto con il time factor di 1,6 s*g/mL sui fosfati di La, Zr e Al per indagare quale effetto potesse avere l'introduzione del fosforo sull'attività catalitica. In particolare si voleva indagare la possibilità di modificare le caratteristiche dell'ossido di lantanio introducendo il fosforo così da generare gruppi P-OH superficiali caratterizzati da acidità di tipo Brønsted. I risultati sono riportati nel grafico 6:

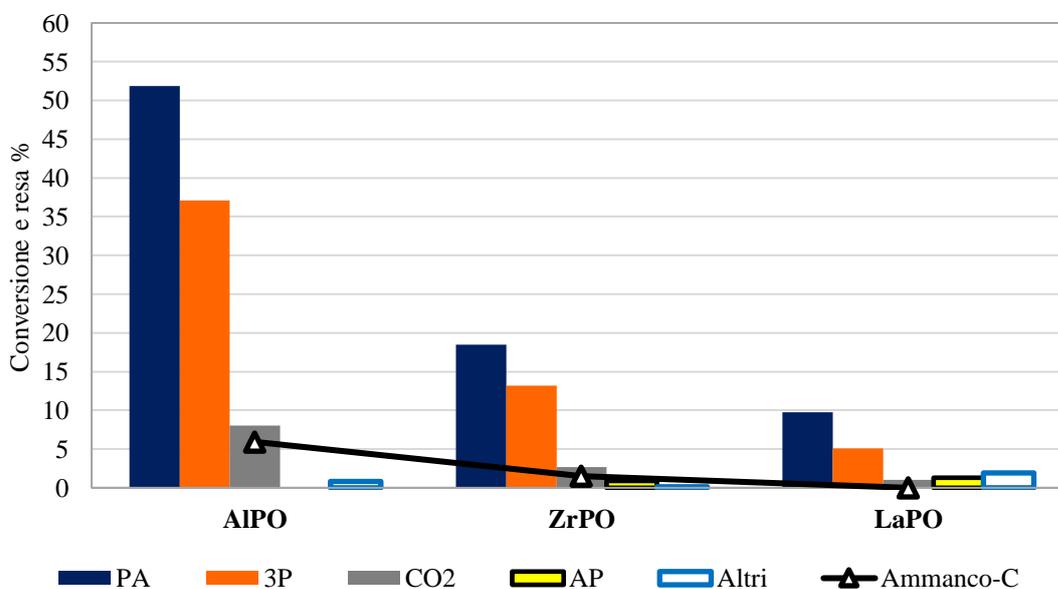


Grafico 6. Screening su catalizzatori di fosfati metallici per la reazione di chetonizzazione dell'acido propionico. Condizioni operative: temperatura 350°C; time factor = 1,6 s*g/mL; % di PA in azoto = 6%.

Contrariamente a quanto accade per gli ossidi, l'attività dei fosfati diminuisce nell'ordine $Al > Zr > La$, anche tenendo conto della diversa area superficiale dei tre catalizzatori. Il fosforo ha un leggero effetto attivante sull'alluminio, mentre ZrPO e LaPO sono meno attivi dei rispettivi ossidi. Inoltre, la selettività della reazione è minore: su LaPO e ZrPO si formano AP, etilene e CO in tracce. Il bilancio al carbonio è tanto peggiore quanto più aumenta l'acidità del catione metallico. Questo fatto è dovuto alla formazione di prodotti pesanti che si depositano sul catalizzatore e sulle pareti del fondo del reattore. A 350 °C tuttavia il rapporto stechiometrico tra 3-P e CO₂ è molto vicino a quello teorico di 5 e questo sembra indicare che i prodotti pesanti si formino in seguito a reazioni che coinvolgono gli intermedi di reazione piuttosto che il 3-P. La presenza di AP suggerisce che il PA possa disidratarsi formando metil-chetene, il quale è estremamente reattivo e può condensare con l'acido producendo l'anidride, decomporre in CO ed etilene e reagire con sé stesso dando luogo alla formazione di prodotti pesanti. Per mostrare meglio tale effetto si riportano nel grafico seguente i risultati in termini di selettività:

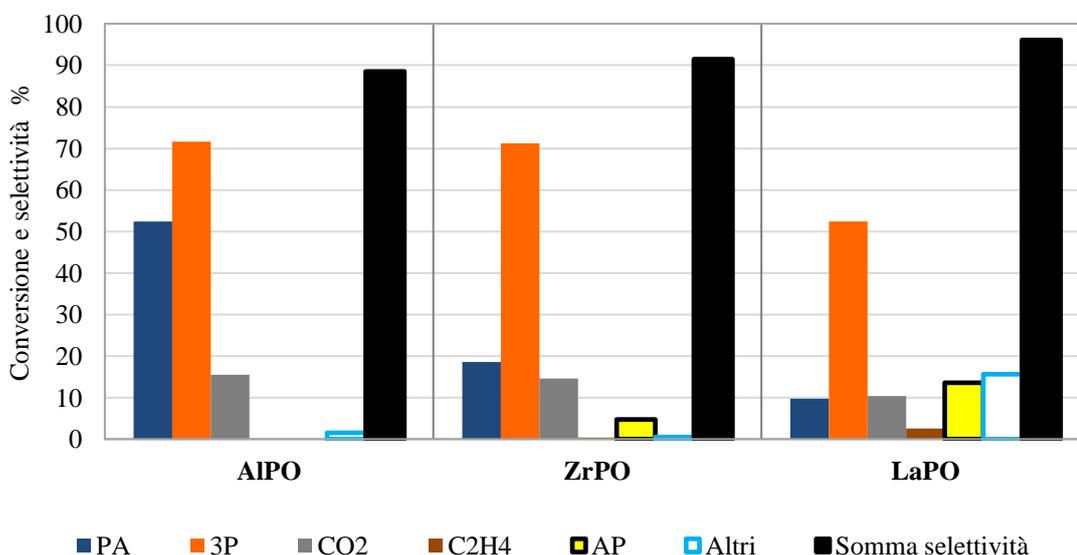


Grafico 7. Screening su catalizzatori di fosfati metallici per la reazione di chetonizzazione dell'acido propionico. Condizioni operative: temperatura 350°C; time factor = 1,6 s*g/mL; % di PA in azoto = 6%.

Nel caso dei fosfati, quello di lantanio è il meno selettivo a 350 °C.

4.2.1 Studio in funzione della temperatura

Partendo da questi risultati la reazione è stata indagata in funzione della temperatura per determinare come essa influisca sulla selettività in 3-P. Nel caso di AlPO si è partiti da 325°C in modo da valutare risultati a basse conversioni, fino ad arrivare a 400°C, dove la conversione raggiunge il 97% (grafico 8).

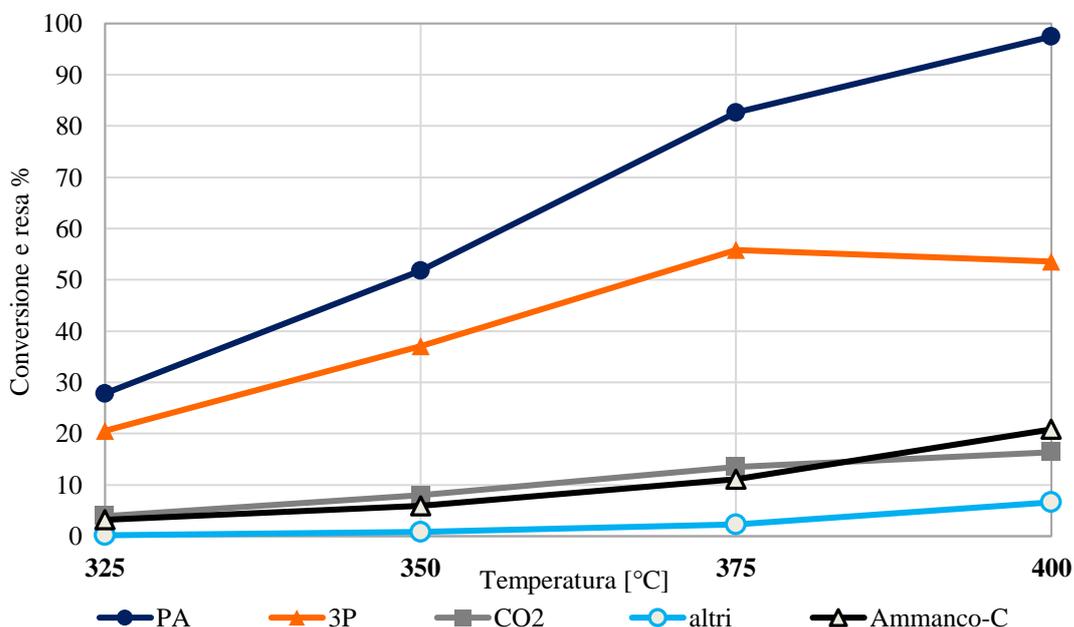


Grafico 8. Trend per la chetonizzazione dell'acido propionico su AlPO in funzione della temperatura.
Condizioni operative: time factor = 1,6 s*g/mL; % di PA in azoto = 6%.

La massima resa in 3-P si ottiene alla temperatura di 375°C: un ulteriore aumento porta ad una consistente diminuzione nella sua selettività, mentre la resa in CO₂ segue l'andamento della conversione, continuando ad aumentare fino al 16 %, un valore molto vicino al massimo teorico. Questo indica che a partire dai 375°C il 3-P inizia a subire reazioni consecutive che portano alla formazione di prodotti pesanti, come suggerito dal peggioramento del bilancio al carbonio. Questo fatto è più evidente nel grafico successivo, dove è possibile notare un brusco calo in selettività a 400°C.

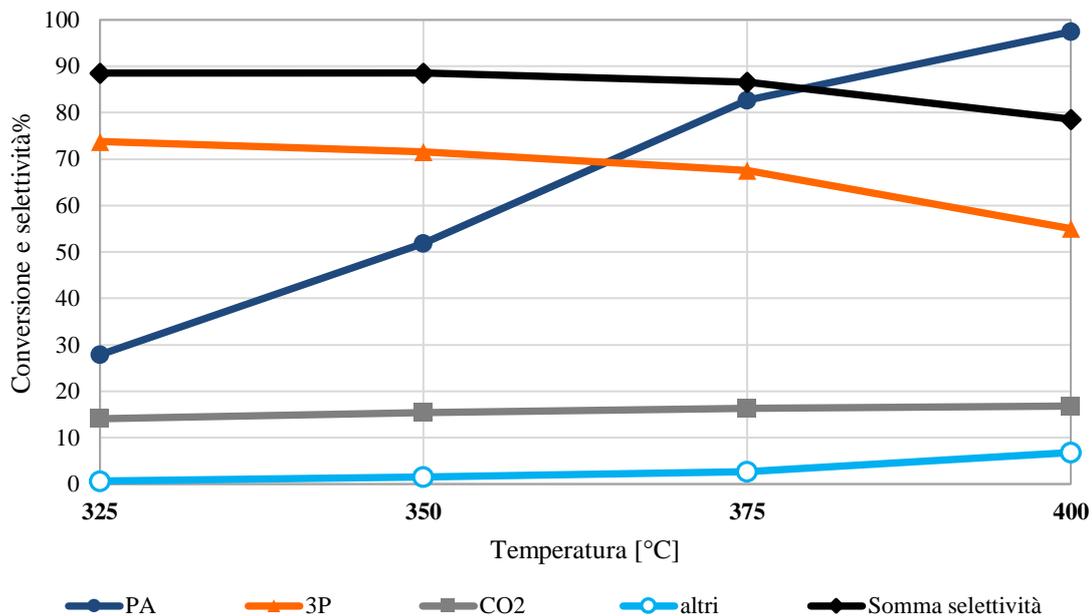


Grafico 9. Trend per la chetonizzazione dell'acido propionico su AlPO in funzione della temperatura. Condizioni operative: time factor = 1,6 s*g/mL; % di PA in azoto = 6%.

A causa della sua minor attività, la temperatura di partenza scelta per ZrPO è stata 350 °C. I risultati sono riportati nel grafico 10.

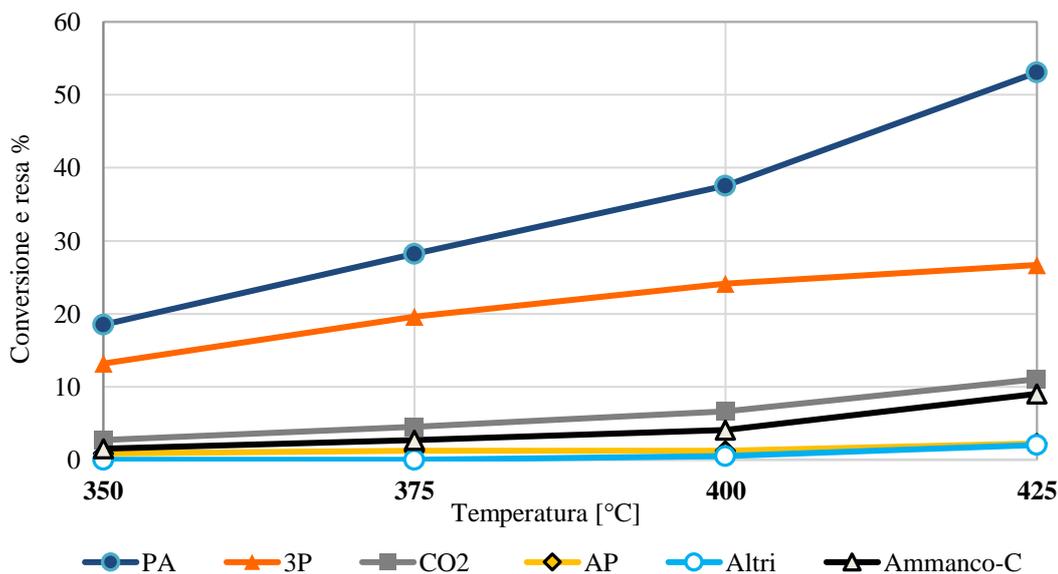


Grafico 10. Trend per la chetonizzazione dell'acido propionico su ZrPO in funzione della temperatura. Condizioni operative: time factor = 1,6 s*g/mL; % di PA in azoto = 6%.

La resa in 3-P tra 350°C e 425°C passa dal 13% al 27% mentre la conversione dal 19 % passa al 53%; inoltre, le reazioni consecutive fanno sì che il rapporto 3-P/CO₂ sia minore di quello teorico già a 375 °C. Contrariamente a quanto visto su AlPO, con questo fosfato vengono prodotti anche AP, etilene e CO. Quest'ultimo viene prodotto al di sopra dei

400°C e raggiunge il 2% di resa a 425°C. Nel grafico successivo si riportano tali risultati in termini di selettività.

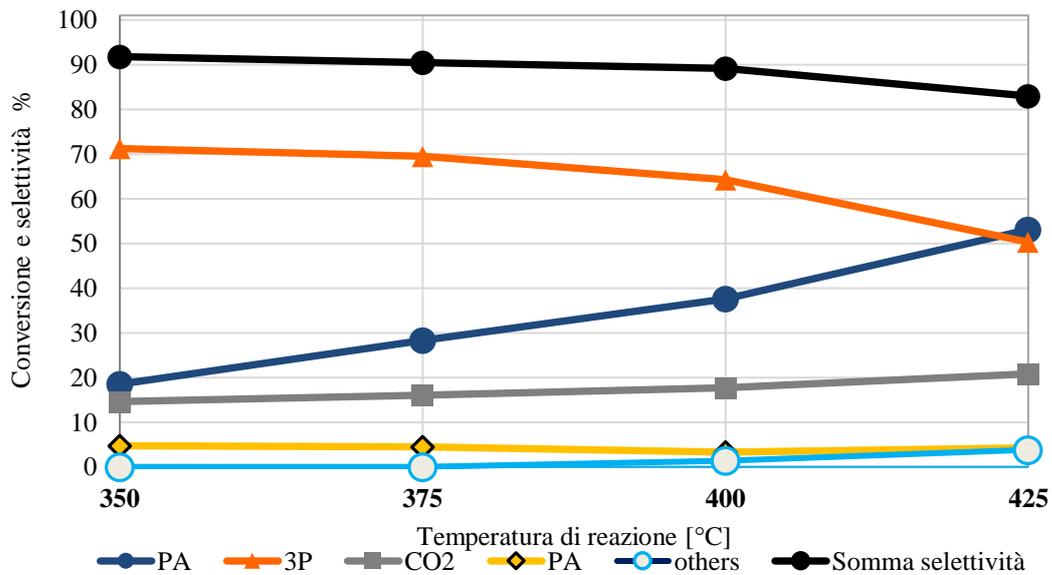


Grafico 11. Trend per la chetonizzazione dell'acido propionico su ZrPO in funzione della temperatura. Condizioni operative: time factor = 1,6 s*g/mL; % di PA in azoto = 6%.

La chetonizzazione sul fosfato di lantanio (grafico 12), come nel caso precedente, è stata studiata a partire da 350°C fino ad arrivare a 450 °C.

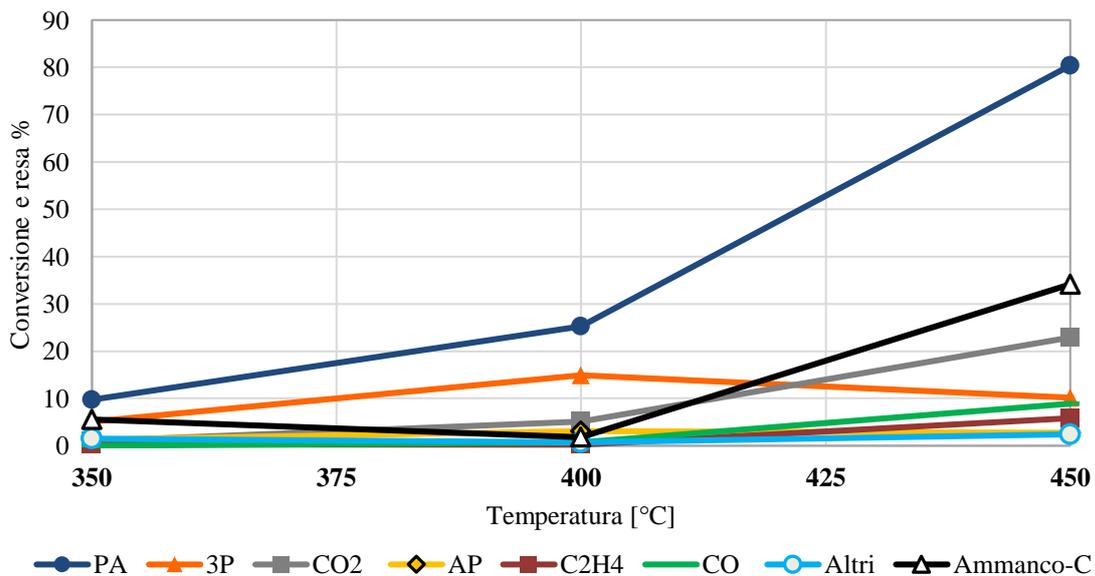


Grafico 12. Trend per la chetonizzazione dell'acido propionico su LaPO in funzione della temperatura. Condizioni operative: time factor = 1,6 s*g/mL; % di PA in azoto = 6%.

L'andamento di rese e conversioni è analogo a quello ottenuto su ZrPO fino a 400 °C. Oltre questa temperatura la conversione aumenta bruscamente fino al 74%, mentre le rese in 3-

P e AP si abbassano in favore di quelle dei prodotti gassosi, che a 450 °C aumentano in modo consistente.

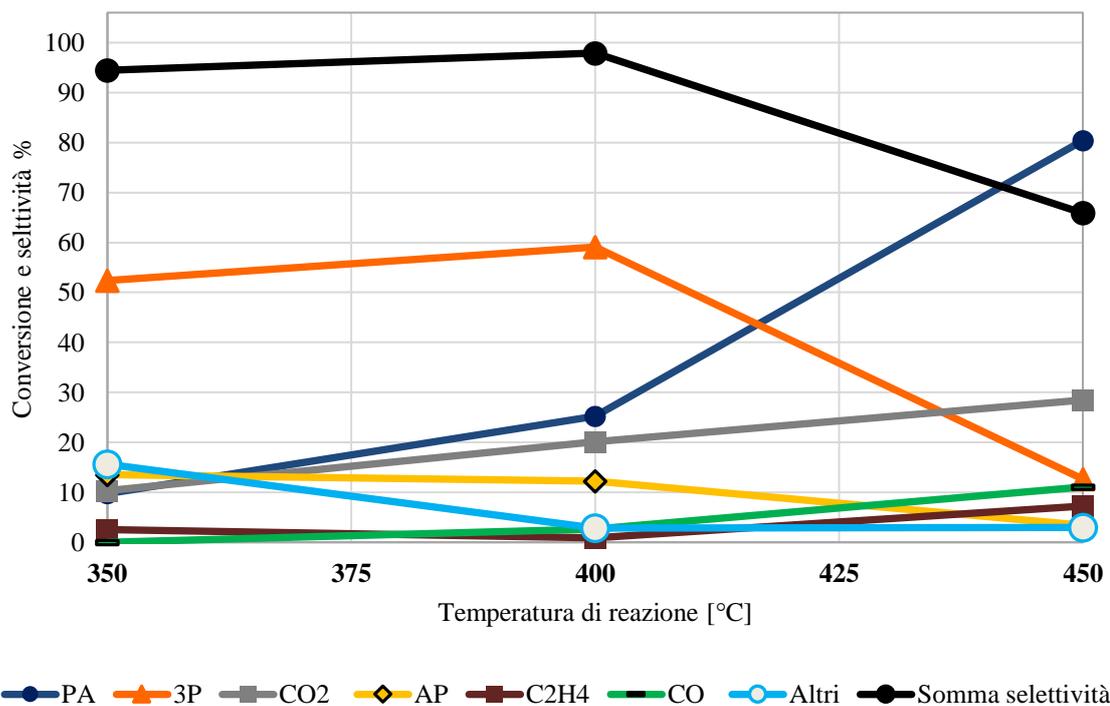


Grafico 13. Trend per la chetonizzazione dell'acido propionico su LaPO in funzione della temperatura. Condizioni operative: time factor = 1,6 s*g/mL; % di PA in azoto = 6%.

Dal grafico in termini di selettività si osserva come le rese di tutti i prodotti non gassosi si abbassano mentre solo CO₂, CO e etilene aumentano. Le ultime due specie potrebbero essere dovute alla decomposizione del chetene. La loro formazione è avvenuta in particolar modo sugli ultimi due catalizzatori studiati e questo suggerisce che la loro formazione sia legata alla presenza di siti acidi di Brønsted (P-OH) e cationi scarsamente acidi.

4.3 Analisi XRD su catalizzatori scaricati

L'analisi XRD è stata ripetuta sui catalizzatori scaricati dopo la reazione per determinare se fosse avvenuto un cambiamento strutturale. In tutti i casi il diffrattogramma dello scaricato era pressoché uguale a quello del catalizzatore fresco, con l'eccezione della lantania. In questo caso infatti è possibile osservare alcuni picchi riconducibili a La₂O₂CO₃, indicanti la segregazione di una nuova fase cristallina. Questo XRD è stato acquisito sul campione scaricato dopo la reazione a 350 °C. Questo risultato è in accordo con la letteratura²² e dimostrano che il meccanismo della chetonizzazione dell'acido propionico su La₂O₃ avviene con il meccanismo bulk. Il rispettivo fosfato invece dopo la prova di reattività non ha subito alcuna modifica strutturale; è ragionevole

supporre quindi che il fosfato ($\Delta_f H^\circ \approx -1950 \text{Kj/mol}$) sia più stabile dell'ossido ($\Delta_f H^\circ \approx -1750 \text{Kj/mol}$) e che per questo motivo il meccanismo di reazione passi da bulk a superficiale.

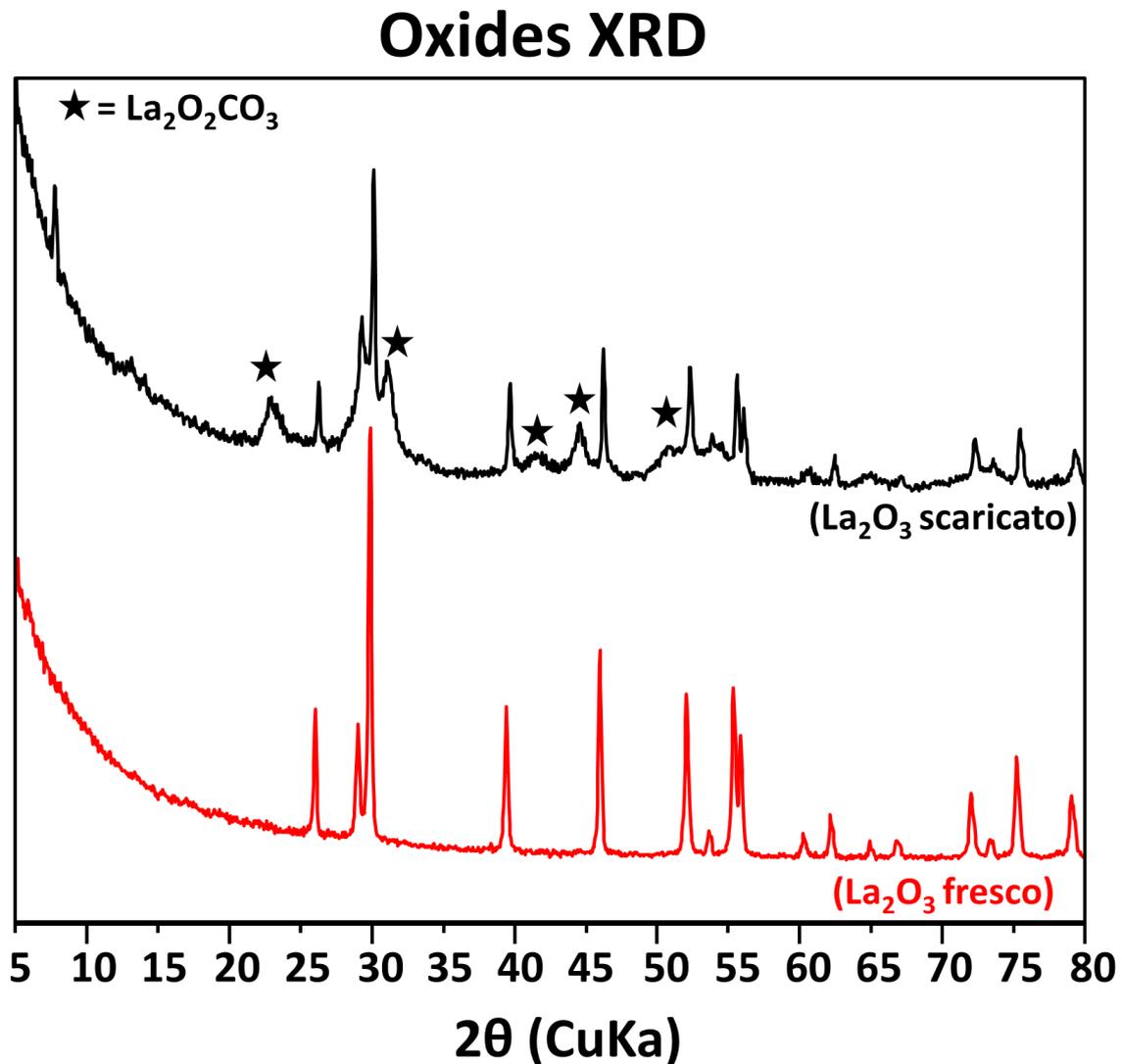


Figura 15. Confronto tra due spettri XRD del catalizzatore La_2O_3 prima e dopo la reazione di chetonizzazione, scaricato dopo la reazione a 350°C .

4.4 Chetonizzazione dell'AA su AlPO

In letteratura è riportato che gli acidi carbossilici con maggiore numero di α -idrogeni acidi sono più reattivi di quelli più sostituiti. Per investigare tale proprietà degli acidi meno sostituiti si è deciso di studiare la chetonizzazione dell'acido acetico su AlPO. Nei grafici a seguire si riportano i risultati di questa prova.

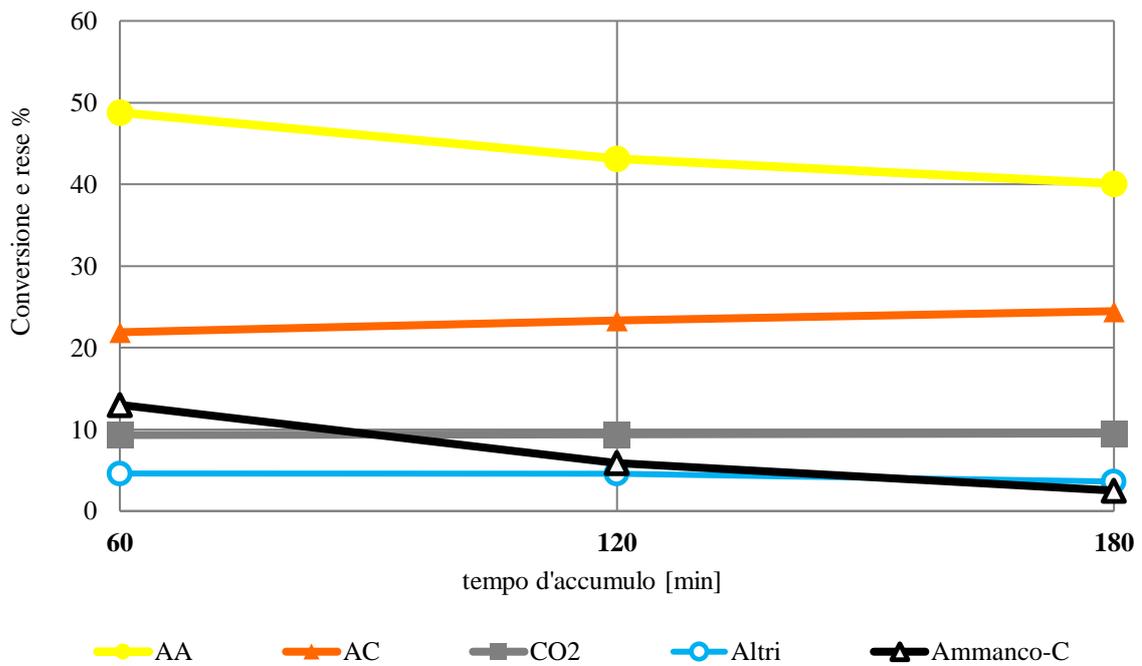


Grafico 14. Trend per la chetonizzazione dell'acido acetico su AlPO per tre reazioni in funzione del tempo. Condizioni operative: time factor = 1,6 s*g/mL; % di AA in azoto = 6%.

Contrariamente a quanto riportato in letteratura²² l'acido acetico non si è mostrato sensibilmente più reattivo del propionico. La conversione infatti è inferiore rispetto a quella dell'acido propionico nelle medesime condizioni; inoltre la quantità di prodotti incogniti ottenuta in questo caso è superiore.

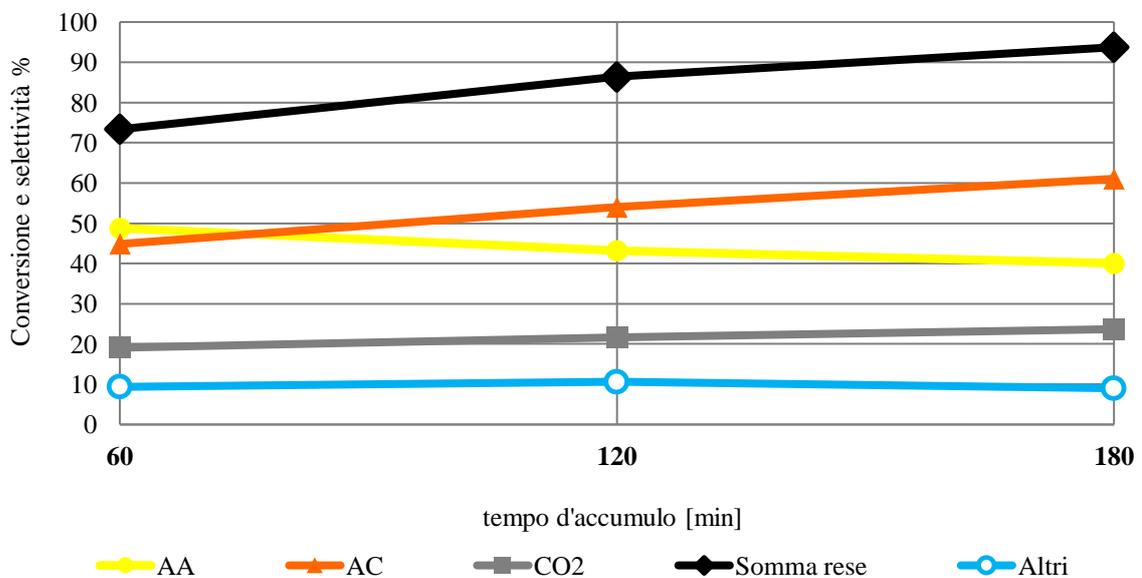


Grafico 15. Trend per la chetonizzazione dell'acido acetico su AlPO per tre reazioni in funzione del tempo. Condizioni operative: time factor = 1,6 s*g/mL; % di AA in azoto = 6%.

4.5 Chetonizzazione incrociata su AlPO

Lo studio sul fosfato di alluminio è proseguito alimentando sia l'AA che l'AP in modo da ottenere un rapporto AA/PA/N₂ pari a 6/6/88. Con questo esperimento di chetonizzazione incrociata si voleva determinare quale chetone venisse prodotto in maggiore quantità tra i tre possibili (AC, 2-B, 3-P).

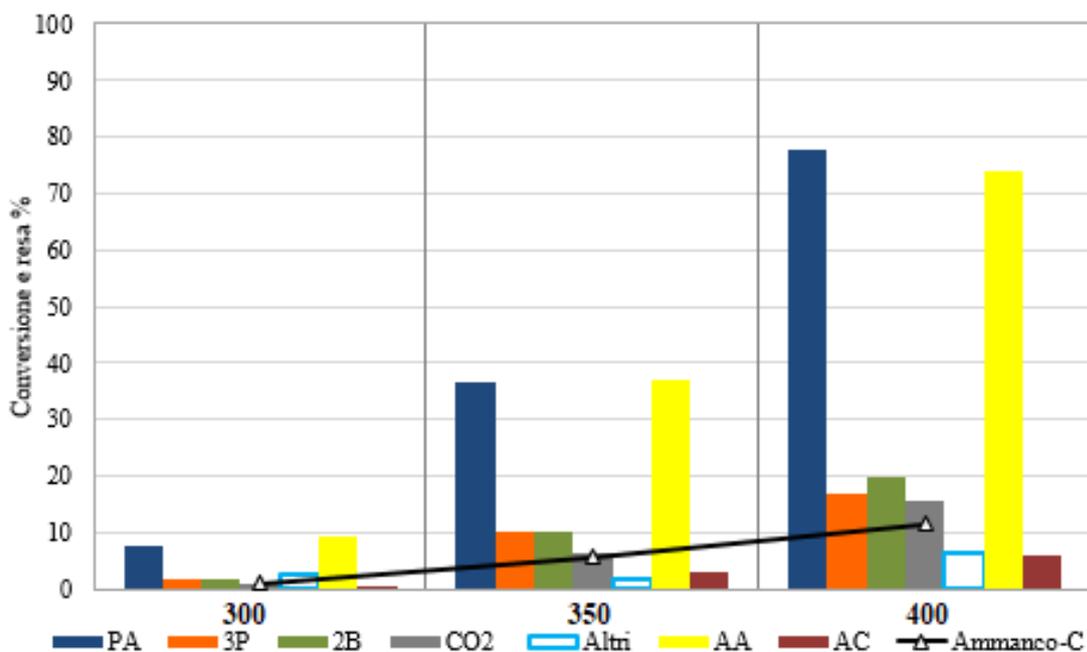


Grafico 16. Screening di temperature per la chetonizzazione di AA e di AP su AlPO. Condizioni operative: time factor su AP = 1,6 s*g/mL; % molare di alimentazione di PA/AA/N₂ = 6/6/88

Dai grafici riportati nella tabella soprastante non si osserva una spiccata differenza tra la conversione di AA e quella di PA. Il prodotto ottenuto in maggior resa è quello derivante dalla chetonizzazione incrociata, il 2-B. L'ammacco al carbonio è superiore a quello ottenuto nelle prove di chetonizzazione del solo P. Dal momento che le conversioni di AA e di PA sono molto simili, ci si è chiesti perché le rese in acetone e 3-P siano così diverse tra loro. Nella tabella successiva è riportata la % di AC, 2-B e 3-P rispetto al totale dei tre chetoni.

<i>T</i>	<i>300</i>	<i>350</i>	<i>400</i>
<i>PA conversione</i>	8	37	78
<i>AA conversione</i>	9	37	74
<i>Moli % di 3-P/chetoni formati</i>	35	37	33
<i>Moli % di 2-B/ chetoni formati</i>	47	46	48
<i>Moli % di acetone/chetoni formati</i>	18	17	19

Tabella 6. Conversione per l'esperimento di cross chetonizzazione e percentuali di chetone ottenute sul totale di chetone formati (mol/mol)

Il rapporto tra i chetoni formati sembra non essere influenzato dalla temperatura. Tuttavia, il maggiore ammanco al carbonio rispetto alle prove condotte alimentando il solo PA e la minore resa in acetone rispetto a quelle degli altri chetoni potrebbero indicare la presenza di reazioni parassite che consumano principalmente l'acetone portando alla formazione di pesanti. Quest'ipotesi è avvalorata dalla maggiore reattività dell'acetone rispetto agli altri due chetoni, che sono più ingombrati stericamente ed hanno meno idrogeni in α .

5. Conclusioni

Tra gli ossidi metallici studiati, il più attivo è quello con il maggior carattere anfotero (ZrO_2). Perché un ossido metallico sia un buon catalizzatore per la chetonizzazione occorre che i suoi siti attivi siano costituiti da coppie acido-base di Lewis, dove, uno ione O^{2-} nucleofilo agisce sinergicamente con un centro metallico acido.

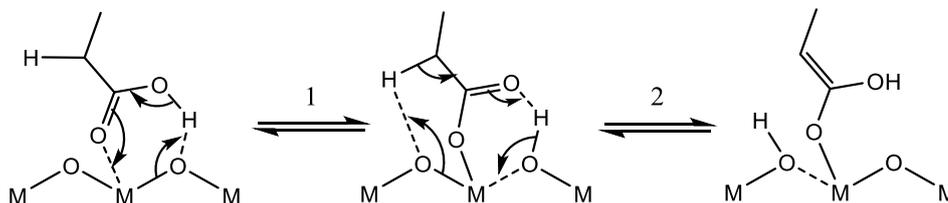


Figura 16. Primi due step per la chetonizzazione di PA su ossidi metallici con meccanismo via β -chetoacido: 1) chemisorbimento dissociativo di PA favorito da una coppia acido base (M-O); 2) estrazione dell'idrogeno in posizione α da parte di un ossigeno nucleofilo vicinale

L'estrazione del secondo protone è probabilmente lo step di reazione più lento sui catalizzatori acidi con ossigeni scarsamente nucleofili: infatti, in assenza di un sito basico in grado di estrarre il protone, l'1-idrossi-enolo potrebbe formarsi dall'anione carbossilato solo in virtù di una tautomeria cheto-enolica abbastanza sfavorita.

Gli ossidi da noi studiati con caratteristiche marcatamente acide (Al_2O_3) o basiche (La_2O_3) sono risultati essere meno attivi rispetto a quello anfotero (ZrO_2); quello basico è più attivo di quello acido, e quello acido di Brønsted (SiO_2) meno attivo di quello di Lewis (Al_2O_3). La presenza del fosforo va a ridurre la nucleofilicità degli atomi di ossigeno; per la stessa ragione, l'ossigeno, che è più scarico, va ad aumentare l'acidità del catione a cui è legato. Dal momento che entrambi gli effetti dovrebbero avvenire su tutti e tre i catalizzatori a base di metallo fosfati è possibile dedurre che l'attività catalitica della zirconia e della lantania sia dovuta principalmente alla nucleofilicità dei loro atomi di ossigeno, la cui diminuzione, dovuta all'introduzione del fosforo, porta ad un drastico calo nella conversione di PA nei relativi fosfati; al contrario l'attività dell'alluminio è dovuta principalmente alla sua acidità di Lewis, che aumentando porta ad un lieve aumento nella conversione del PA.

La presenza del fosforo ha anche un effetto deleterio sulla selettività della reazione che porta alla formazione di una quantità consistente di prodotti pesanti, tanto maggiore quanto più aumenta l'acidità del catione ($Al > Zr > La$). Le rese in AP, C_2H_4 e CO, viceversa, aumentano al diminuire dell'acidità del catione e avvengono in presenza di siti acidi di Brønsted. Il bilancio al carbonio sui fosfati metallici peggiora all'aumentare della temperatura poiché quest'ultima favorisce la formazione di prodotti pesanti. La formazione

di questi prodotti a basse temperature è imputabile alla condensazione degli intermedi di reazione, che sono più reattivi del 3-P, mentre sono richieste maggiori temperature perché anch'esso subisca reazioni consecutive di trasformazione. L'analisi XRD sui catalizzatori scaricati dopo la reazione ha dimostrato che l'ossido di lantanio viene parzialmente trasformato in $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Questo fatto è stato considerato una prova del fatto che la chetonizzazione avviene con meccanismo bulk per la lantania. Il fosfato di lantanio al contrario non viene modificato durante la reazione.

Nel caso della chetonizzazione dell'acido acetico su AlPO non si è osservata una conversione sensibilmente maggiore rispetto a quella dell'acido propionico nonostante il maggior numero di α -idrogeni acidi. La chetonizzazione incrociata di PA e AA porta a conversioni molto simili per i due acidi ed il prodotto ottenuto in quantità maggiore è il 2-B, seguito da 3-P.

6. Bibliografia

- 1 The portal for bio-based economy & industrial biotechnology, <http://news.bio-based.eu/renewable-chemicals-market-worth-83-4-billion-by-2018/>.
- 2 Renewable raw materials in the EU chemical industry Dr. Jörg Roethermel, Frankfurt am Main, 18 June 2015
- 3 F. Cavani, G. Centi, S. Perathoner and F. Trifirò, *Sustainable Industrial Chemistry: Principles, Tools and Industrial Examples*, John Wiley & Sons, 2009.
- 4 Z. Sebestyén, E. Barta-Rajnai, J. Bozi, M. Blazsó, E. Jakab, N. Miskolczi and Z. Czégény, *Energy Procedia*, 2017, 105, 718–723.
- 5 S. Czernik and A. V. Bridgwater, *Energy Fuels*, 2004, 18, 590–598.
- 6 F. L. P. Resende, *Catalysis Today*, 2016, 269, 148–155.
- 7 *Characterization of Bio-oils Produced from Fast Pyrolysis of Corn Stalks in an Auger Reactor - Energy & Fuels* (ACS Publications),
- 8 Snell R. W., Iowa State University.
- 9 J. Clayden, N. Greeves and S. Warren, *Organic Chemistry*, OUP Oxford, 2012.
- 10 K. Nagai, *Applied Catalysis A: General*, 2001, 221, 367–377.
- 11 L. Hou, Q. Cai, B. Lu, X. Li, X. Xiao, Y. Han and S. Cui, *Catal Lett*, 2006, 111, 153–157.
- 12 J. Lazonby, *Propanone (Acetone)*, <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/propanone.html>
- 13 H. Siegel and M. Eggensdorfer, *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Ketones*, John Wiley & Sons, 2014.
- 14 M. Weber, *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Acetone*, John Wiley & Sons, 2014.
- 15 D. Hoell, T. Mensing, R. Roggenbuck, M. Sakuth, E. Sperlich, T. Urban, W. Neier and G. Strehlke, *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, 2-butanone*, John Wiley & Sons, 2014.
- 16 Butanone - Wikipedia, <https://en.wikipedia.org/wiki/Butanone#Production>, (accessed 29 August 2017).
- 17 M. T. Musser, *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Cyclohexanol and Cyclohexanone*, John Wiley & Sons, 2014.
- 18 K. K. Sakimoto *Cyborg bacteria outperform plants when turning sunlight into useful compounds*, <https://phys.org/news/2017-08-cyborg-bacteria-outperform-sunlight-compounds.html>, (accessed 31 August 2017).
- 19 K. M. Parida, A. Samal and N. N. Das, *Applied Catalysis A: General*, 1998, 166, 201–205.
- 20 D. DellaPenna, *Trends in Plant Science*, 2005, 10, 574–579.
- 21 *Ketones - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry - Siegel - Wiley Online Library*, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a15_077/abstract, (accessed 1 September 2017).
- 22 T. N. Pham, T. Sooknoi, S. P. Crossley and D. E. Resasco, *ACS Catal.*, 2013, 3, 2456–2473.
- 23 I. Hermans, K. Janssen, B. Moens, A. Philippaerts, B. Van Berlo, J. Peeters, P. A. Jacobs and B. F. Sels, *Adv. Synth. Catal.*, 2007, 349, 1604–1608.
- 24 B. C. Gates, *Advances in Catalysis - Google Books*, https://books.google.it/books?id=cZ3TAAAAQBAJ&pg=PA287&lpg=PA287&dq=ch+iappero+2009+ketonization&source=bl&ots=m2w5dFYbfr&sig=f7IlohV9g-_v8Oh43CWhohOsZHs&hl=en&sa=X&ved=0ahUKEwjDtZ28wo7WAhWD2BoKHVwBAq0Q6AEIMzAD#v=onepage&q=fatty%20&f=false.

- 25 Y. Yamada, M. Segawa, F. Sato, T. Kojima and S. Sato, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 346, 79–86.
- 26 J. C. Kuriacose and S. S. Jewur, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1977, 9, 641–650.
- 27 F. González, G. Munuera and J. A. Prieto, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1978, 74, 1517–1529.
- 28 T. N. Pham, D. Shi and D. E. Resasco, *Top Catal*, 2014, 57, 706–714.
- 29 R. Pestman, R. M. Koster, A. van Duijne, J. A. Z. Pieterse and V. Ponec, *Journal of Catalysis*, 1997, 168, 265–272.
- 30 R. Martinez, M. C. Huff and M. A. Barteau, *J. CATAL.*, *J.CATALYSIS*, 2004, 222, 404–409.
- 31 A. Pulido, B. Oliver-Tomas, M. Renz, M. Boronat and A. Corma, *ChemSusChem*, 2013, 6, 141–151.
- 32 M. Gliński, J. Kijęński and A. Jakubowski, *Applied Catalysis A: General*, 1995, 128, 209–217.
- 33 Structure and composition requirements for deoxygenation, dehydration, and ketonization reactions of carboxylic acids on TiO₂(001) single-crystal surfaces - ScienceDirect, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951790903098>, (accessed 5 September 2017).
- 34 C. A. Gaertner, J. C. Serrano-Ruiz, D. J. Braden and J. A. Dumesic, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49, 6027–6033.
- 35 Martin, D.; Duprez, D. J. *Phys. Chem.* 1996, 100, 9429
- 36 A. D. Murkute, J. E. Jackson and D. J. Miller, *J. CATAL.*, *J.CATALYSIS*, 2011, 278, 189–199.
- 37 M. I. Zaki, M. A. Hasan and L. Pasupulety, *Langmuir*, 2001, 17, 768–774.
- 38 Characterisation of Pt/Ceria Catalysts by One-Pass TPD Analysis | SpringerLink, <https://link.springer.com/article/10.1023/B:CATL.0000023717.83341.78>, (accessed 5 September 2017).
- 39 Kuriacose, J. C.; Swaminathan, R. J. *Catal.* 1969, 14, 348.
- 40 T. N. Pham, T. Sooknoi, S. P. Crossley and D. E. Resasco, *ACS Catal.*, 2013, 3, 2456–2473.
- 41 C. A. Gaertner, J. C. Serrano-Ruiz, D. J. Braden and J. A. Dumesic, *Journal of Catalysis*, 2009, 266, 71–78.
- 42 D. J. Titheridge, M. A. Barteau and H. Idriss, *Langmuir*, 2001, 17, 2120–2128.
- 43 Martin, C.; Rives, V. J. *Mol. Catal.* 1992, 73, 51
- 44 C. Lun Pang, R. Lindsay and G. Thornton, *Chem Soc Rev*, 2008, 37, 2328–2353.
- 45 Martin, C and Rivers, V, *Mol. Catal.*, 1992, 73 51.
- 46 Z.-F. Pei and V. Ponec, *Applied Surface Science*, 1996, 103, 171–182.
- 47 Structure and composition requirements for deoxygenation, dehydration, and ketonization reactions of carboxylic acids on TiO₂(001) single-crystal surfaces - ScienceDirect, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951790903098>, (accessed 5 September 2017).
- 48 O. Nagashima, S. Sato, R. Takahashi and T. Sodesawa, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 227, 231–239.
- 49 D. Martin and D. Duprez, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 9429–9438.
- 50 Fally, F.; Perrichon, V.; Vidal, H.; Kaspar, J.; Blanco, G.; Pintado, J. M.; Bernal, S.; Colon, G.; Daturi, M.; Lavalley, J. C. *Catal. Today* 2000, 59, 373
- 51 A. A. Shutilov, M. N. Simonov, Y. A. Zaytseva, G. A. Zenkovets and I. L. Simakova, *Kinet Catal*, 2013, 54, 184–192.
- 52 Acid-catalyzed ketonization of mixtures of low carbon number carboxylic acids on zeolite H-T - ScienceDirect,

- <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299108633625>, (accessed 5 September 2017).
- 53 A. Blanco, J. M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. M. Marinas and A. A. Romero, *ChemInform*, 1992, 23, no-no.
- 54 Ogata K., *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*.
- 55 L. Zhang, A. Bögershausen and H. Eckert, *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88, 897–902.
- 56 U. Costantino, F. Marmottini, M. Curini and O. Rosati, *Catal Lett*, 1993, 22, 333–336.
- 57 Wikipedia, 2017.
- 58 A. Clearfield and G. D. Smith, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 431–436.
- 59 Zirconium and Zirconium Compounds - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry - Nielsen - Wiley Online Library,
- 60 V. L. Sushkevich, V. V. Ordonsky and I. I. Ivanova, *Applied Catalysis A: General*, 2012, 441, 21–29.
- 61 Gervasini A. and Auroux A., *Journal of Catalysis*, 1991, 131, 190–198.
- 62 M. Gliński, G. Zalewski, E. Burno and A. Jerzak, *Applied Catalysis A: General*, 2014, 470, 278–284.