

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

**Dimetiladipato: una via di sintesi alternativa  
da chetoni e carbonati organici**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Gabriele Galletti

**RELATORE**

Dott. Tommaso Tabanelli

**CORRELATORE**

Chiar.mo Prof. Fabrizio Cavani

## ABSTRACT

In questo progetto è stata studiata la reazione tra dimetilcarbonato e ciclopentanone come possibile alternativa sostenibile per la produzione di dimetiladipato, composto di notevole interesse industriale. Lo studio si è basato su reazioni in fase liquida con catalizzatori eterogenei (commerciali e di sintesi), sia in condizioni batch che soprattutto continue, mai riportate in letteratura, per le quali un apposito reattore a letto fisso è stato progettato e messo a punto. I parametri indagati sono il tempo di contatto, il rapporto di alimentazione dei due reagenti ed il catalizzatore utilizzato, osservando anche l'andamento di grandezze quali rese e conversioni nel tempo. Sono state inoltre effettuate delle prove per approfondire il meccanismo e lo schema di reazione. Per il processo continuo è risultato come un maggior tempo di contatto porti a maggiori conversioni e rese, mentre per quanto riguarda il rapporto molare di alimentazione, il rapporto ottimale tra dimetilcarbonato e ciclopentanone è sembrato essere 15:1, sia come resa di dimetiladipato che come compromesso tra reazioni parassite dovute all'eccesso di dimetilcarbonato e reazioni di autocondensazione del ciclopentanone. Tra i catalizzatori testati, i più efficienti nella conversione dei reagenti e nella formazione del prodotto sono risultati essere quelli con caratteristiche basiche come MgO e CeO<sub>2</sub>, rispetto ad un catalizzatore meno basico come ZrO<sub>2</sub>.

In this project, the reaction between dimethylcarbonate and cyclopentanone has been studied as a viable, sustainable, and alternative route to produce dimethyl adipate, an important industrial intermediate. This research is based on liquid phase reactions with heterogeneous catalysts (commercially available or synthesized in the laboratory), both in batch and, mainly, in continuous conditions, which have never been reported before, for which a new miniplant has been set up. The main parameters that has been investigated are the contact time, the molar ratio between the reagents in the feed and the catalyst used, analysing the trend of yields and conversions according to the time on stream. The reaction mechanism and path have been studied through some specific tests. In continuous conditions, it has been found that a longer contact time gives higher conversions and yields, while the best molar ratio between dimethylcarbonate and cyclopentanone seems to be 15:1, both for the yield in dimethyl adipate, and as a good trade-off between undesired reactions. Regarding the catalyst, the most efficient in the conversion of the reagents and in the formation of the product are the ones which feature basic properties, MgO e CeO<sub>2</sub>, more than ZrO<sub>2</sub>, which is less basic.

## Sommario

<b>1 INTRODUZIONE</b>	1
<b>1.1 Green Chemistry</b>	1
<b>1.2 Bioraffinerie</b>	3
<b>1.3 Ciclopentanone</b>	6
1.3.1 <i>Produzione del CPO</i>	6
<b>1.4 Carbonati organici come reagenti innovativi</b>	8
1.4.1 <i>Sintesi dei carbonati organici</i>	9
1.4.2 <i>Reattività dei carbonati</i>	12
<b>1.5 Reazione tra chetoni e carbonati organici</b>	13
<b>1.6 Acido adipico e dimetiladipato</b>	16
1.6.1 <i>Produzione di acido adipico e dimetiladipato</i>	16
1.6.1.1 <i>Sintesi a partire da fonti fossili</i>	16
1.6.1.2 <i>Sintesi a partire da fonti rinnovabili</i>	18
1.6.2 <i>Reazione in esame</i>	20
<b>2 OBIETTIVO DELLA TESI</b>	22
<b>3 PARTE SPERIMENTALE</b>	23
<b>3.1 Impianto continuo</b>	23
<b>3.2 Impianto discontinuo</b>	24
<b>3.3 Quantificazione e identificazione di reagenti e prodotti</b>	25
3.3.1 <i>Gas Cromatografia</i>	26
3.3.2 <i>GC-MS</i>	27
3.3.3 <i>ESI-MS</i>	27
<b>3.4 Procedura standard per le prove in condizioni continue</b>	27
<b>3.5 Catalizzatori impiegati</b>	28
3.5.1 <i>Ceria commerciale 'Ceria 90'</i>	28
3.5.2 <i>Ceria di sintesi</i>	29
3.5.3 <i>Zirconia di sintesi</i>	31
3.5.4 <i>Ossido di magnesio</i>	33
<b>3.6 Caratterizzazione dei catalizzatori</b>	33
3.6.1 <i>Diffrazione di raggi-X (XRD)</i>	33
3.6.2 <i>Analisi dell'area superficiale specifica: BET</i>	33
3.6.3 <i>Analisi termogravimetrica (TGA)</i>	33
<b>4 RISULTATI E DISCUSSIONE</b>	35
<b>4.1 Lista abbreviazioni</b>	35
<b>4.2 Set up dell'impianto</b>	36

<b>4.3 Test preliminari in batch</b> .....	36
<b>4.4 Prove in continuo</b> .....	38
4.4.1 <i>Effetto del tempo di contatto</i> .....	38
<b>4.5 Effetto del rapporto di alimentazione</b> .....	41
4.5.1 <i>Bilancio al carbonio e studio dei prodotti pesanti</i> .....	43
<b>4.6 Confronto tra catalizzatori</b> .....	47
<b>4.7 Prove sul meccanismo</b> .....	51
4.7.1 <i>Reazione tra carbossimetilciclopentan-2-one e metanolo</i> .....	51
4.7.2 <i>Reazioni inverse e consecutive sul dimetiladipato</i> .....	52
4.7.3 <i>Reazione tra 2-metil ciclopentanone e dimetilcarbonato</i> .....	55
4.7.4 <i>Verifica dell'assenza di un meccanismo alternativo con decarbonilazione</i> .....	55
<b>5 CONCLUSIONI</b> .....	57
<b>6 BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA</b> .....	59

# 1 INTRODUZIONE

## 1.1 Green Chemistry

Il continuo avanzamento tecnologico, la crescita costante della popolazione mondiale e la progressiva crescita economica ed industriale dei paesi in via di sviluppo sono tra i protagonisti dello scenario mondiale degli ultimi decenni. Strettamente connessi a questi fenomeni sono l'aumento costante della richiesta di risorse e di energia e le correlate problematiche ambientali, legate sia alla gestione delle materie prime del nostro pianeta che al tema dell'inquinamento e le sue conseguenze, argomento molto discusso al giorno d'oggi. In questo scenario, già a partire dagli anni '90 del secolo scorso, l'industria chimica, spesso indicata tra i maggiori responsabili dell'inquinamento ambientale, ha intrapreso un cammino di cambiamento verso prodotti e processi più sicuri e meno inquinanti. I concetti che stanno alla base di questo percorso di transizione sono racchiusi nel termine "Green Chemistry" e sono delineati in 12 principi elencati di seguito:<sup>1</sup>

- 1) Prevenzione: è meglio evitare di produrre rifiuti che trattarli o smaltirli dopo averli prodotti;
- 2) Economia atomica: è bene progettare sintesi che massimizzino l'incorporazione nel prodotto finale di tutti i materiali utilizzati nel processo;
- 3) Sintesi più sicure: quando possibile, le sintesi devono prevedere l'uso e la formazione di sostanze lievemente o per nulla tossiche per la salute umana e l'ambiente;
- 4) Progettazione di prodotti più sicuri: i prodotti chimici dovrebbero essere progettati in modo da preservare l'efficacia nella loro funzione riducendo la tossicità;
- 5) Utilizzo di solventi ed ausiliari più sicuri: l'uso di sostanze ausiliarie (solventi, agenti di separazione etc.) dovrebbe essere reso superfluo quando possibile ed innocuo quando necessario;
- 6) Efficienza energetica: le richieste energetiche dovrebbero essere riconosciute per il loro impatto economico ed ambientale e dovrebbero essere minimizzate. Idealmente, le sintesi dovrebbero essere svolte a temperatura ambiente e pressione atmosferica o comunque vanno preferite le sintesi che avvengono in condizioni blande;

- 7) Utilizzo di materie prime rinnovabili: le materie prime dovrebbero essere rinnovabili piuttosto che esauribili, quando tecnicamente ed economicamente possibile;
- 8) Riduzione di derivatizzazioni: le derivatizzazioni superflue (utilizzo di gruppi protettori, modificazioni temporanee etc.) dovrebbero essere minimizzate o evitate se possibile, perché tali step richiedono ulteriori reagenti e/o solventi e portano ad una minore efficienza del processo;
- 9) Sviluppo di processi catalitici e non stechiometrici: reagenti in quantità catalitiche (più selettivi possibile) sono preferibili a reagenti stechiometrici;
- 10) Progettazione in funzione della degradazione: i prodotti chimici dovrebbero essere progettati in modo che al termine della loro funzione si frammentino in prodotti di degradazione innocui e non persistano nell'ambiente;
- 11) Analisi in tempo reale per prevenire l'inquinamento: metodologie analitiche devono essere sviluppate per permettere il monitoraggio in tempo reale direttamente sul processo, e controllare a priori la formazione di sostanze pericolose;
- 12) Sviluppo di processi intrinsecamente sicuri per prevenire incidenti: le sostanze e la forma in cui si trovano dovrebbero essere scelte per minimizzare il rischio di incidenti chimici, inclusi rilasci, esplosioni ed incendi.

Sotto l'impulso di norme sempre più stringenti a livello ambientale e di salute e sicurezza dei lavoratori e grazie a grossi contributi dalla ricerca, anche da parte del mondo accademico, sono stati sviluppati numerosi processi basati sui principi elencati sopra. Negli ultimi anni il concetto di green chemistry è stato però superato e sempre più sostituito con quello di sostenibilità: oltre che sull'inquinamento e la sicurezza, il focus viene oggi posto anche sugli aspetti sociali e soprattutto economici. Non è sufficiente, infatti, che un processo o un prodotto sia 'green', deve anche essere praticabile tecnologicamente ed economicamente su scala industriale. Un ulteriore sviluppo riguarda anche la valutazione dell'impatto sia ambientale che economico non soltanto di reagenti, prodotti e della trasformazione principale, ma dell'intero processo produttivo, dall'estrazione delle materie prime allo smaltimento del prodotto una volta finito il suo ciclo di vita, attraverso un'analisi detta Life Cycle Assessment (LCA).

Nonostante gli importanti sviluppi degli ultimi anni, il mondo industriale e quello accademico stanno facendo tutt'ora enormi sforzi nel cercare di scoprire nuovi processi che siano sostenibili, nella concezione più ampia di questo termine.

## **1.2 Bioraffinerie**

Tra gli ambiti in cui si sviluppa la ricerca di nuovi percorsi industriali sostenibili, uno dei principali è sicuramente rappresentato dalle bioraffinerie. Si tratta di un concetto moderno di industria che prevede l'utilizzo di biomasse come materie prime e come fonti di energia al posto di quelle 'classiche' di origine fossile quali carbone, gas naturale e petrolio.

Con il termine biomasse si intende qualsiasi materiale derivato dalla crescita e dallo sviluppo di piante, animali o microorganismi. Le fonti da cui è possibile ottenere biomasse sono quindi molteplici ed una prima distinzione può essere fatta tra biomasse di prima e seconda generazione. Le prime comprendono prodotti agricoli ricchi di carboidrati quali la canna da zucchero, il grano e la barbabietola, mentre le seconde includono principalmente scarti del settore agricolo, segatura proveniente dalla lavorazione del legno e così via, con il duplice vantaggio di non competere con l'industria alimentare (principale svantaggio delle biomasse di prima generazione) ed impiegare sostanze che sarebbero altrimenti considerati rifiuti da smaltire, con risparmi sia in termini ambientali che economici. A queste due categorie è spesso aggiunta una terza generazione, che coinvolge l'uso di alghe o direttamente di anidride carbonica. Le bioraffinerie, potenzialmente, permetterebbero quindi di produrre combustibili, energia e sostanze chimiche a partire da risorse rinnovabili, in un unico sito, integrando il processo chimico con la produzione dell'energia necessaria. Anche dal punto di vista ambientale, l'utilizzo di biomasse permetterebbe, in prima approssimazione, di 'chiudere il ciclo' della CO<sub>2</sub>: utilizzando i combustibili ottenuti dalla biomassa, la CO<sub>2</sub> prodotta si potrebbe infatti considerare come già assimilata in partenza dalla sorgente organica utilizzata.

A fronte dei vantaggi appena elencati, sono però presenti anche diversi limiti che ne rendono più difficoltoso l'impiego. Il principale tra questi limiti riguarda la loro variabilità e complessità di composizione. La vasta gamma di materiali di partenza implica infatti una spiccata differenziazione nel tipo di trattamenti necessari e nei prodotti ottenibili, rendendo poco generali i processi e meno uniformi i prodotti, diversi a seconda della zona di produzione e della provenienza della biomassa utilizzata. Si aggiunge inoltre

una variabilità temporale nella disponibilità delle materie prime: essendo molte colture di tipo stagionale, a meno di stabilizzazione e stoccaggio in magazzini, che costituirebbero una eventuale complicazione, non sarebbe possibile garantire un apporto costante e continuo di materie prime nell'arco dell'anno.

La lavorazione delle biomasse procede in genere secondo due diversi approcci principali, a seconda del tipo di materiale di partenza ed in base ai prodotti desiderati. La via più generica, principalmente applicata a materie prime di tipo lignocellulosico, più resistenti a trattamenti chimici, procede attraverso degradazioni della biomassa con step termochimici quali gassificazione e pirolisi. Questo approccio permette la produzione, rispettivamente, di syngas ( $H_2$  e  $CO$ ), impiegabile nella sintesi di idrocarburi attraverso il processo Fisher-Tropsch, e bio-olio (miscela di acqua e molecole organiche ossigenate a catena corta), utilizzabile sia in ambito fuels che nell'industria chimica.

L'alternativa riguarda invece l'impiego di step chimici e biochimici, ad esempio l'idrolisi di polisaccaridi quali amido o cellulosa per ottenere zuccheri, la transesterificazione di trigliceridi per ottenere glicerolo ed esteri di acidi grassi (FAME) impiegabili per produrre biodiesel, oppure la fermentazione della biomassa tal quale o opportunamente pretrattata. Per questa strada è quindi possibile ottenere molecole piattaforma di origine rinnovabile, cioè strutture con un discreto grado di complessità, utilizzabili come intermedi da cui è possibile ottenere un grande numero di derivati di interesse industriale. Tra le molecole piattaforma, molto interessanti vi sono i composti furanici, in particolare l'idrossimetilfurfurale (HMF) e la furfurale, dai quali è possibile ricavare un alto numero di derivati come acido levulinico,  $\epsilon$ -caprolattame, 1,6-esandiolo ed acido 2,5-furandicarbossilico dalla prima e  $\gamma$ -valerolattone, ciclopentanone, furano e tetraidropirano dalla seconda, applicabili in tantissimi campi. Queste due molecole possono essere ottenute rispettivamente a partire da cellulosa ed emicellulosa, che insieme alla lignina costituiscono i componenti principali delle biomasse lignocellulosiche. La sintesi dell'idrossimetilfurfurale viene svolta principalmente per disidratazione di zuccheri esosi, principalmente glucosio, ottenibile in maniera sostenibile dall'idrolisi (enzimatica o acido catalizzata) della cellulosa (Figura 1).<sup>2</sup>

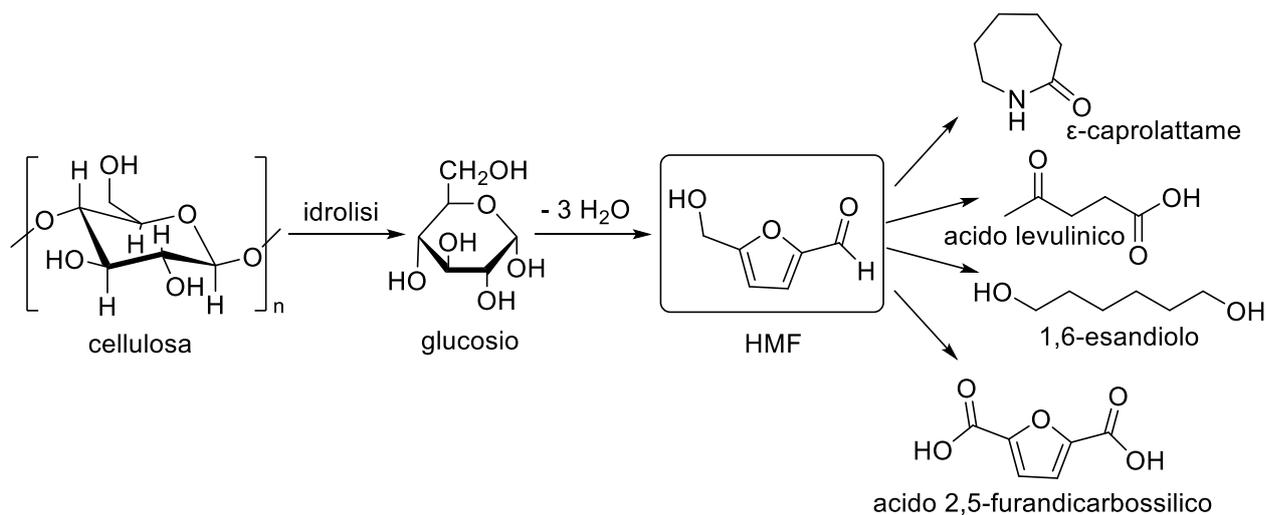


Figura 1 - Sintesi dell'HMF dalla cellulosa e possibili derivati

La furfurale viene invece prodotta dalla disidratazione di carboidrati pentosi, presenti nell'emicellulosa, come lo xilosio (Figura 2).<sup>3</sup>

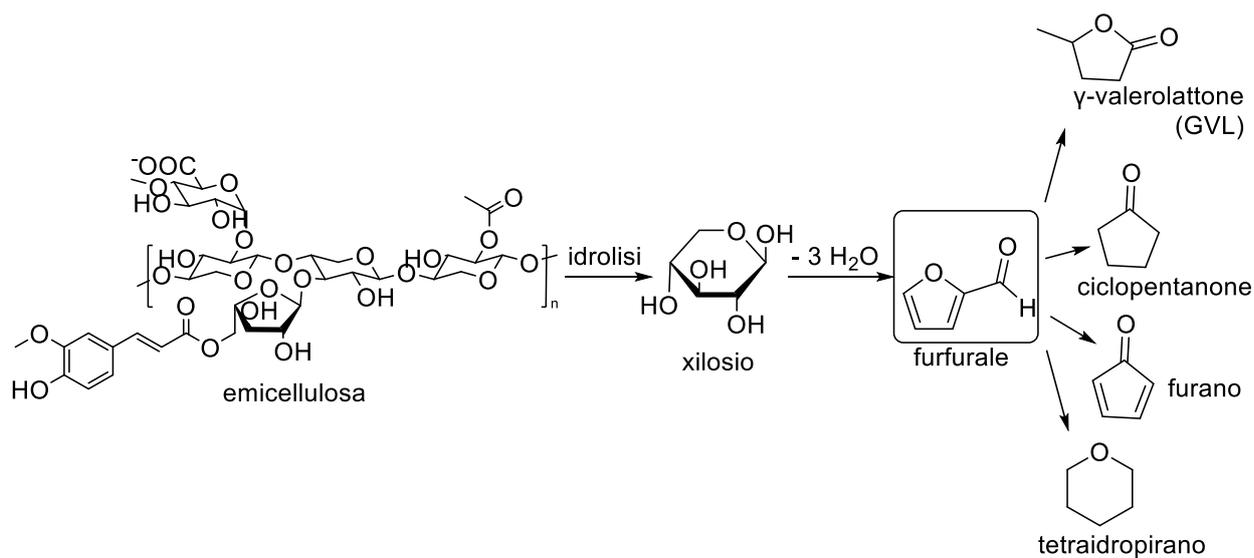
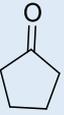


Figura 2 - Sintesi della furfurale da emicellulosa e possibili derivati

### 1.3 Ciclopentanone

Un intermedio molto importante in ambito industriale ottenibile dalla furfurale è, come accennato in precedenza, il ciclopentanone (CPO). Si tratta di una molecola organica ciclica con 5 atomi di carbonio, appartenente alla classe dei chetoni e, a temperatura ambiente, si presenta come un liquido incolore infiammabile ed irritante (Tabella 1).

Tabella 1 - Struttura e proprietà principali del ciclopentanone.

Struttura	Formula	CAS	Peso molecolare	Densità	T <sub>f</sub>	T <sub>eb</sub>	Pittogrammi
	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	120-92-3	84,12 g/mol	0,95 g/mL	- 58 °C	131 °C	 H226  H315 H319

Viene applicato in diversi campi quali la sintesi del metil diidrojasmonato, applicato nel campo degli aromi, dell'1,1'-bicyclopentile, impiegato nel campo dei fuel, di eteri quali metil ed etil ciclopentil etere, utilizzati come solventi, oltre che per la sintesi di fungicidi, in processi per la produzione di polimeri o anche in ambito farmaceutico nella preparazione di intermedi (Figura 3).<sup>4</sup>

#### 1.3.1 Produzione del CPO

Attualmente il ciclopentanone viene prodotto in gran parte mediante la ciclizzazione di acido adipico o suoi esteri.<sup>5,6</sup> Altre vie di sintesi comprendono la ciclizzazione dell'1,6-esandiolo in fase gas, sempre in catalisi basica<sup>7</sup> e l'ossidazione di ciclopentene con N<sub>2</sub>O.<sup>8</sup> Le alternative appena citate presentano diversi limiti e svantaggi, primo fra tutti il fatto di sfruttare reagenti derivati da fonti fossili non rinnovabili. Nell'ultimo decennio, soprattutto grazie alla transizione verso processi sostenibili, sono state condotte numerose ricerche che hanno portato ad interessanti sviluppi anche nella produzione di ciclopentanone. Sono infatti state scoperte ed approfondite sintesi del CPO a partire dalla furfurale<sup>9</sup>, che, come già accennato in precedenza, è una molecola piattaforma ottenibile a partire dallo xilosio, uno dei principali componenti dell'emicellulosa (Figura 3).

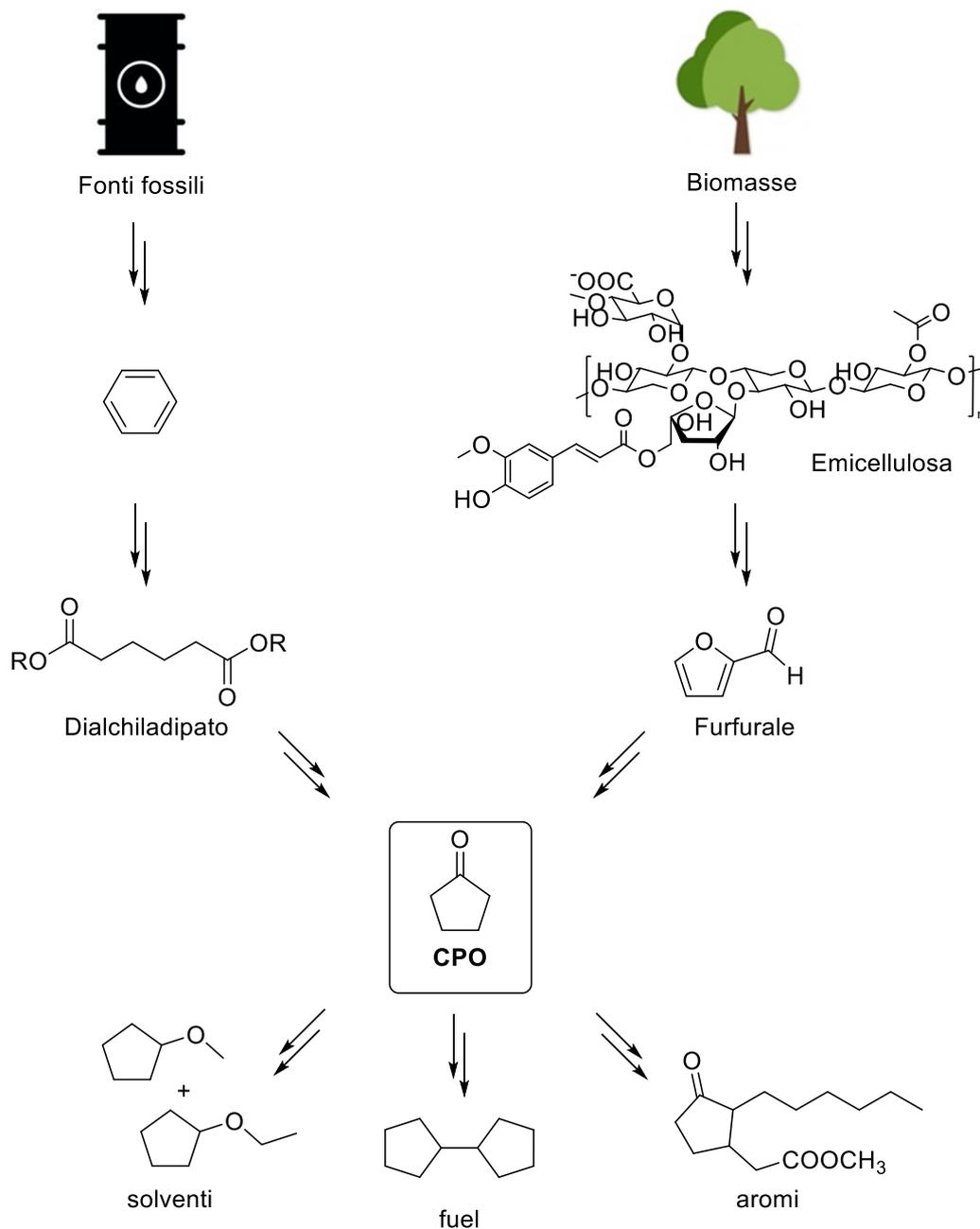


Figura 3 - Principali vie di sintesi ed alcune possibili applicazioni del ciclopentanone.

La sintesi a partire da acido adipico o suoi derivati (principalmente il corrispondente diestere metilico) è nota da tempo e prevede una catalisi basica, ad esempio con idrossido di bario. La reazione procede attraverso una condensazione di Dieckmann seguita da decarbossilazione del betachetoestere prodotto (Figura 4).<sup>10</sup>

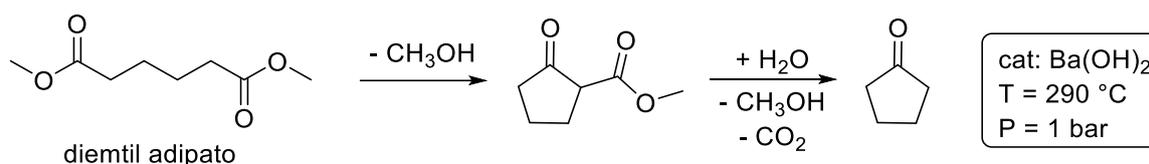


Figura 4 – Sintesi del ciclopentanone dal dimetiladipato.

La via a partire da furfurale prevede invece una iniziale idrogenazione a furfuril alcol e, attraverso successivi riarrangiamenti, disidratazioni ed idrogenazioni, l'ottenimento di ciclopentanone, verso il quale la selettività può essere aumentata ottimizzando la quantità di idrogeno ed il catalizzatore utilizzati nel processo (Figura 5). I catalizzatori studiati per questa reazione sono a base di metalli, sia bulk che supportati, come Ni (sia bulk, che supportato su carbone o silice, anche in combinazione con Cu)<sup>11,12</sup>, Pd-Cu su carbone<sup>13</sup>, o Au supportato (ad esempio su SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>).<sup>14</sup> Viste le buone selettività raggiunte e l'utilizzo di acqua come solvente, la produzione di ciclopentanone da furfurale è quindi una reazione molto interessante che permetterebbe di produrre un reagente dai molteplici utilizzi non più a partire da fonti fossili, ma da risorse rinnovabili caratterizzate da uno altrimenti scarso interesse industriale.

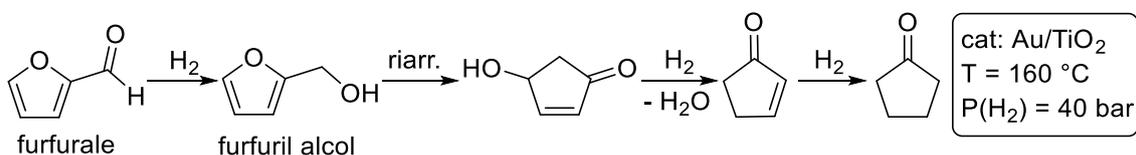


Figura 5 - Sintesi del ciclopentanone da furfurale.

#### 1.4 Carbonati organici come reagenti innovativi

Nel contesto dei processi sostenibili, i carbonati organici, molecole caratterizzate dalla presenza del gruppo funzionale R-O-C(O)-O-R', si presentano come una promettente classe di composti. Presentano infatti diverse caratteristiche interessanti quali una bassa tossicità, una buona biodegradabilità ed alte temperature di ebollizione, limitando quindi l'emissione di composti organici volatili (VOC) nell'atmosfera. Inoltre, presentano una buona reattività e risultano validi solventi polari aprotici che trovano utilizzo in diversi campi quali l'industria farmaceutica e cosmetica. Queste caratteristiche li rendono adatti a sostituire reagenti pericolosi in diverse classi di reazione: i carbonati organici si candidano infatti a sostituire sostanze quali dimetil

solcato (DMS) o metil alogenuri come reagenti metilanti o il fosgene per reazioni di carbonilazione.<sup>15</sup>

#### 1.4.1 Sintesi dei carbonati organici

I carbonati organici possono essere visti come il risultato dell'esterificazione dell'acido carbonico con un alcol (Figura 6):



Figura 6 - Esterificazione dell'acido carbonico.

Industrialmente sono presenti numerose vie di sintesi dei carbonati organici. Una delle principali prevede la reazione di un alcol (o un diolo, per ottenere carbonati ciclici) con il fosgene,  $\text{COCl}_2$ . Il processo viene svolto in presenza di un eccesso di piridina, che attiva il fosgene formando un addotto reattivo e neutralizza l'HCl coprodotto.<sup>16</sup> Nonostante questa sintesi permetta di produrre praticamente tutti i carbonati organici con buone rese, sono presenti diversi aspetti che la rendono poco aderente ai principi della green chemistry ed in generale appetibile da un punto di vista industriale. Oltre al fatto di impiegare reagenti tossici quali piridina e fosgene, la reazione coproduce infatti sali in quantità stechiometrica, da smaltire insieme ai reflui acquosi dei lavaggi, passaggio che rappresenta un drastico abbassamento dell'efficienza atomica del processo ed un costo aggiuntivo per la separazione e lo smaltimento.

Un processo alternativo, impiegato da ENI a partire dagli anni '80, prevede invece la carbonilazione ossidativa di alcoli (in particolare metanolo per la sintesi di dimetilcarbonato, DMC). In questo sistema, un alcol viene fatto reagire con monossido di carbonio (CO) in presenza di ossigeno, con catalisi generalmente a base di  $\text{CuCl}$ .<sup>17</sup> Questo processo, per quanto formi unicamente acqua come coprodotto ed eviti reagenti pericolosi quali  $\text{COCl}_2$  e piridina, impiega lo stesso un reagente non ideale dal punto di vista della sicurezza come il CO oltre che alla formazione di miscele potenzialmente esplosive di CO, ossigeno e reagente organico. Inoltre, si è scoperto come la coproduzione di acqua abbia un effetto deleterio sulla reazione, competendo ad alte concentrazioni con il metanolo sul catalizzatore e rendendo quindi necessaria una continua rimozione attraverso setacci molecolari o distillazione.

Processi validi per la produzione di carbonati organici comprendono inoltre l'alcolisi dell'urea<sup>18</sup> e la reazione tra carbonati inorganici ed alogenuri alchilici.<sup>19</sup>

La scoperta negli ultimi anni di vie di sintesi di carbonati organici a partire da CO<sub>2</sub>, oltre alle tradizionali vie accennate in precedenza, ha reso questa classe di molecole sempre più interessante. L'anidride carbonica rappresenta infatti un'abbondante materia prima rinnovabile, il cui limite principale è legato all'elevata stabilità termodinamica, che spesso rende necessarie condizioni di reazione drastiche.

Con sistemi catalitici e strategie sintetiche oculate è però possibile riciclare la CO<sub>2</sub> all'interno dei sistemi produttivi, come nel caso della produzione di carbonati. Questa può seguire due strade principali, che sono la cicloaddizione con epossidi o la condensazione diretta di alcol o dioli con CO<sub>2</sub>.

Nel primo caso si sfrutta l'elevata reattività di composti quali ossirani ed ossetani, caratterizzati da un'alta tensione d'anello, per formare carbonati ciclici a 5 o 6 membri (Figura 7).<sup>20</sup> Sono riportati numerosi esempi di sistemi catalitici attivi in questa reazione, sia omogenei che eterogenei. Tra i primi si trovano complessi di metalli quali Al<sup>21</sup>, Cr<sup>22</sup> o Zn<sup>23</sup>, sali alogenati (KI, ZnBr<sub>2</sub>)<sup>24</sup> e liquidi ionici<sup>25</sup>, mentre tra gli eterogenei sono compresi sali alogenati supportati<sup>26</sup>, ossidi di metalli ed ossidi misti come MgO<sup>27</sup> e Al-MgO<sup>28</sup>, e zeoliti modificate<sup>29</sup>. L'attività catalitica può essere data sia da acidi che da basi di Lewis, con i primi che attivano l'eossido legandosi all'ossigeno, e le seconde che, agendo da nucleofili sulla CO<sub>2</sub>, la attivano piegandola e rendendola più disponibile alle successive trasformazioni.

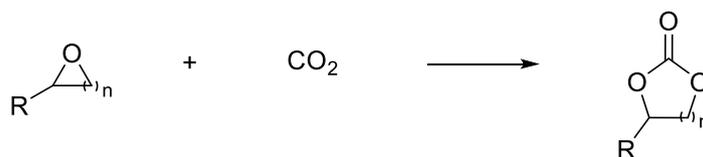


Figura 7 – Reazione di cicloaddizione di CO<sub>2</sub> su epossidi.

Sostituendo gli epossidi con alcol o dioli è possibile ottenere rispettivamente carbonati lineari e ciclici, evitando composti pericolosi come gli ossirani e derivati, spesso tossici ed esplosivi. Gli esempi più semplici sono rappresentati dalla reazione tra metanolo o glicole etilenico con CO<sub>2</sub>, con formazione di dimetilcarbonato (DMC) ed etilencarbonato (EC) (Figura 8):

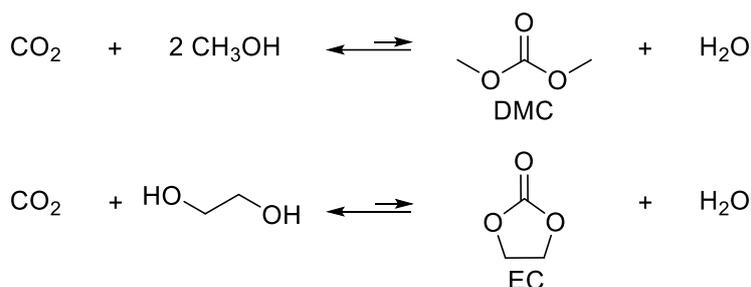


Figura 8 – Reazione di condensazione diretta tra alcoli o dioli con CO<sub>2</sub>.

Sfortunatamente questa reazione presenta alcune difficoltà legate principalmente a due aspetti: in primo luogo, la minor reattività degli alcoli rispetto agli epossidi rende necessario mettere a punto sistemi catalitici altamente efficienti per attivare adeguatamente le molecole di partenza; in secondo luogo, sono presenti forti limiti termodinamici, in quanto l'equilibrio di reazione risulta essere decisamente spostato verso i reagenti, rendendo necessario operare ad alte pressioni parziali di CO<sub>2</sub> oppure progettare validi sistemi di rimozione dell'acqua, coprodotto della reazione, per spostare in continuo l'equilibrio verso la formazione dei prodotti ed ottenere rese soddisfacenti di carbonato.

Per quanto riguarda i catalizzatori, sono riportati diversi esempi, sia omogenei che eterogenei. Tra i primi sono presenti complessi di metalli quali titanio, cobalto e nichel<sup>30</sup> e basi organiche come triazabicyclodecene<sup>31</sup>, ma i più studiati sono basati su alcossidi di stagno, in particolare [Bu<sub>2</sub>Sn(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>32</sup>. Tra gli eterogenei sono riportati principalmente ossidi quali ZrO<sub>2</sub><sup>33</sup>, CeO<sub>2</sub><sup>34</sup> ed ossidi di vanadio<sup>35</sup>, con questi ultimi applicati in fase gas. Tuttavia, senza la presenza di un agente disidratante, le rese massime si attestano soltanto su qualche punto percentuale. Il punto chiave della reazione risiede quindi nell'impostare un efficace sistema di disidratazione, che rimuovendo l'acqua sposti l'equilibrio verso la formazione del carbonato.

A questo scopo sono state studiate diverse soluzioni, ad esempio l'impiego di setacci molecolari o sali inorganici come il solfato di sodio, i quali sono facilmente separabili e rigenerabili, ma poco efficienti nel rimuovere acqua alle alte temperature della reazione. Per questo motivo sono stati progettati diversi sistemi per effettuare la disidratazione in una zona diversa da quella della reazione, a temperature più basse, e facendo ricircolare continuamente la miscela di reazione tra i due stadi.<sup>24</sup> Un'alternativa è altrimenti rappresentata dall'aggiunta di molecole organiche, ad esempio nitrili<sup>36</sup>, che reagiscono immediatamente con l'acqua appena si forma, rimuovendola dall'equilibrio, integrando quindi due reazioni in un unico processo.

Partendo da carbonati organici già formati, è inoltre possibile ottenere altri carbonati attraverso reazioni di carbonate interchange reaction (CIR), con le quali è possibile cambiare i gruppi legati agli ossigeni facendoli reagire con appropriati alcol o alcossidi (Figura 9):<sup>37</sup>

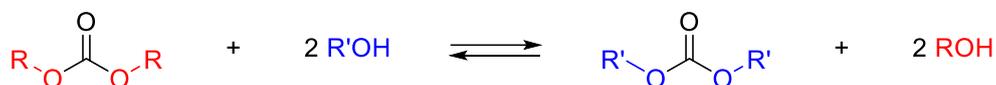


Figura 9 - Carbonate Interchange Reaction (CIR).

L'equilibrio di queste reazioni è solitamente spostato verso la sostituzione dei composti meno nucleofili con quelli più nucleofili e verso la sostituzione di porzioni leggere (più facilmente rimuovibili per distillazione) con frammenti più pesanti.

In generale, la produzione di carbonati impiegando anidride carbonica ed il loro utilizzo in processi industriali rappresenta una via di grande interesse economico nella valorizzazione della CO<sub>2</sub>, considerata solitamente uno scarto ed un costo, ed anche dal punto di vista ambientale, in un'ottica di economia circolare, con la 'chiusura del ciclo' del carbonio. I carbonati organici si presentano quindi come reagenti innovativi meritevoli di grande interesse.

#### 1.4.2 Reattività dei carbonati

Data la presenza di siti elettrofili, i carbonati organici reagiscono generalmente con nucleofili in presenza di una base in quantità catalitiche. In generale, sono presenti due tipi diversi di siti elettrofili: prendendo in esame l'esempio del dimetilcarbonato (DMC) si può individuare un sito elettrofilo hard in corrispondenza del carbonio carbonilico, a causa della polarizzazione del doppio legame con l'ossigeno, e due siti soft sui due carboni metilici (Figura 10).

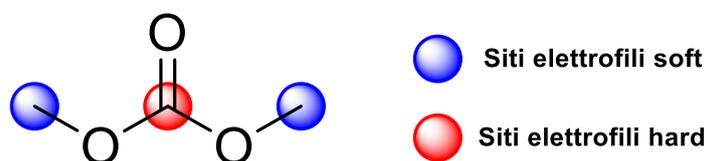


Figura 10 - Diversi siti elettrofili nella molecola di DMC.

Di conseguenza, nucleofili "soft" andranno ad attaccare preferenzialmente sui carboni metilici sp<sup>3</sup>, mentre nucleofili "hard" reagiranno maggiormente sul carbonio carbonilico sp<sup>2</sup>.<sup>38</sup> È stato inoltre osservato come la reattività del DMC dipenda anche dalla temperatura: a temperature relativamente basse, intorno alla temperatura di riflusso

(90 °C), si è notato come la reazione avvenga prevalentemente mediante l'attacco al carbonile (metossicarbonilazione), mentre a temperature più elevate (160 °C o superiori) il dimetilcarbonato agisca principalmente da agente metilante, reagendo quindi in corrispondenza dei siti più soft.<sup>15</sup> Un esempio di reazione al sito hard è quella con ammine primarie o secondarie, che porta alla formazione in prima battuta di uretani e, successivamente, di uree (Figura 11):<sup>39</sup>

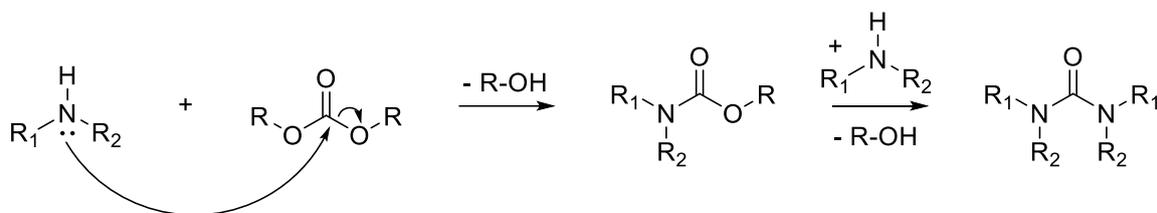


Figura 11 - Reazione tra una generica ammina alifatica ed un carbonato organico lineare.

Nel caso di nucleofili soft, come accennato in precedenza, la reazione principale è quella di alchilazione, ad esempio nel caso della reazione tra fenolo e dimetilcarbonato con formazione di anisolo (o metil-fenil etere), illustrata in seguito (Figura 12). Nonostante i nucleofili all'ossigeno siano generalmente hard, data la concentrazione della carica su un atomo piccolo come l'ossigeno, il fenolo si comporta infatti da nucleofilo soft perché, delocalizzando la carica sull'anello aromatico, diminuisce la densità di carica sull'ossigeno. La formazione di un prodotto come l'estere metilico dell'acido carbonico, soggetto a successiva decomposizione a metanolo ed anidride carbonica, rende ancora più efficienti queste reazioni spostando eventuali equilibri presenti verso i prodotti.<sup>15</sup>

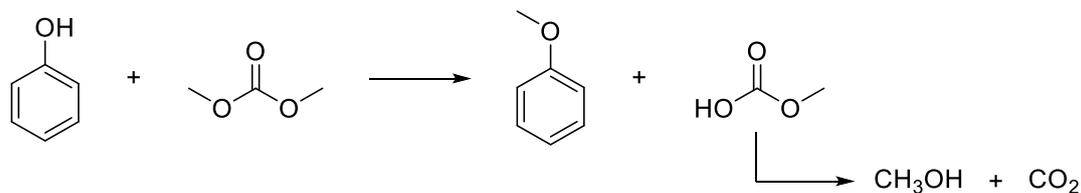


Figura 12 - Reazione di alchilazione del fenolo con DMC.

### 1.5 Reazione tra chetoni e carbonati organici

La reazione tra le due ultime classi di composti illustrate, rispettivamente chetoni e carbonati organici, è, ad oggi, di notevole interesse data la natura rinnovabile di queste molecole. Questa reazione è in realtà studiata da tempo, già a partire dagli anni '40 era nota infatti la possibilità di ottenere  $\beta$ -chetoesteri facendo reagire questi composti

in presenza di un catalizzatore basico.<sup>40</sup> Alzando invece la temperatura fin sopra a 200 °C il  $\beta$ -chetoestere reagisce ulteriormente con l'alcol (più precisamente l'anione corrispondente) formatosi dal primo step, rompendo la molecola e formando due esteri (Figura 13):<sup>41</sup>

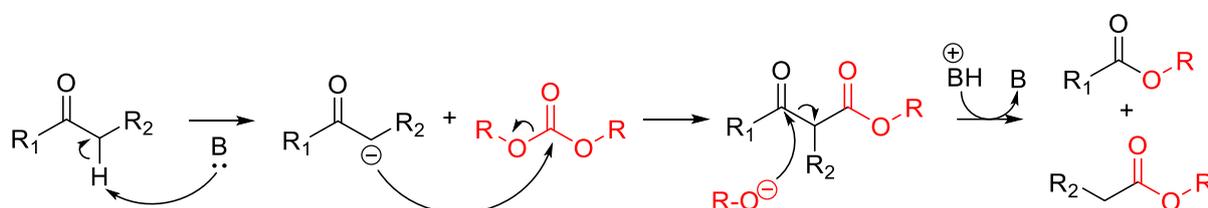


Figura 13 - Reazione tra un generico chetone ed un carbonato organico.

Questa reazione per certi versi può essere considerata come la reazione inversa della reazione di chetonizzazione, una reazione di notevole interesse in ambito industriale in quanto consiste nell'accoppiamento di due molecole di acido carbossilico (o estere) con intermedia produzione di un  $\beta$ -chetoacido, e successiva decarbossilazione con formazione di un chetone,  $\text{CO}_2$  ed acqua (o alcol). Questo approccio può essere ad esempio impiegato per diminuire la quantità di composti acidi all'interno degli olii di pirolisi. La reazione di chetonizzazione è illustrata in Figura 14.



Figura 14 – Reazione di chetonizzazione di acidi carbossilici.

I catalizzatori più studiati sono ossidi di metalli, in particolare i più attivi risultano essere  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ .<sup>42</sup> A rendere più interessante e versatile questo tipo di reazione è il fatto che sia possibile effettuare non solo omo-chetonizzazioni, ottenendo chetoni simmetrici, e reazioni incrociate con formazione di chetoni asimmetrici, ma soprattutto nel caso di acidi dicarbossilici sufficientemente lunghi (almeno 5 atomi di carbonio) è possibile inoltre far avvenire una chetonizzazione intramolecolare, con formazione di chetoni ciclici. Un esempio significativo a livello industriale è la chetonizzazione del dimetiladipato a ciclopentanone, già citata in precedenza, che procede attraverso una iniziale condensazione di Dieckmann, con formazione di metanolo e carbossimetil-2-ciclopentanone e successiva decarbossilazione a ciclopentanone (Figura 15):<sup>42</sup>

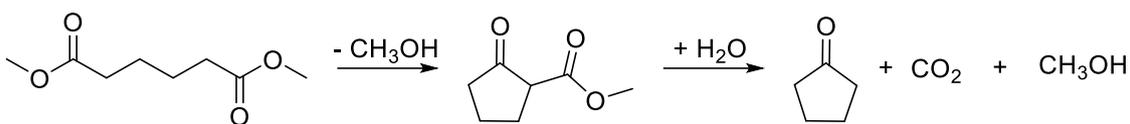


Figura 15 - Chetonizzazione del dimetiladipato a ciclopentanone, CO<sub>2</sub> e metanolo.

La reazione tra un chetone ed un carbonato organico può essere quindi considerata a tutti gli effetti il processo inverso della chetonizzazione, con i carbonati che rappresentano una forma attivata della CO<sub>2</sub>. I substrati su cui la ricerca scientifica si è maggiormente concentrata sono chetoni ciclici a 5 o più membri e dimetilcarbonato. Per quanto riguarda i catalizzatori, basici, inizialmente sono stati indagati principalmente catalizzatori omogenei quali K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>41,43</sup>, ammine organiche come NH<sub>3</sub> e CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub><sup>44</sup> ed alcossidi quali CH<sub>3</sub>OK, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OK<sup>45</sup>.

Soltanto negli ultimi anni ci si è invece concentrati su catalizzatori eterogenei, più facilmente separabili e recuperabili, meno corrosivi e progettabili ad hoc per ottenere la massima efficienza. Una comparazione tra diversi catalizzatori ha innanzitutto confermato la necessità di caratteristiche basiche per favorire la reazione di estrazione dell'idrogeno in posizione alfa rispetto al carbonile, la cui presenza è risultata essere allo stesso modo indispensabile. Prove con cicloesanoone e DMC in assenza di catalizzatore o con catalizzatori acidi quali Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hanno infatti mostrato la mancata formazione del diestere dopo 5 ore a 260 °C e pressione autogena.

Dal confronto tra catalizzatori basici nelle stesse condizioni è emerso invece come i più efficienti siano quelli con moderata basicità, ad esempio MgO, mentre catalizzatori poco basici come ZrO<sub>2</sub> o molto basici come CaO risultano leggermente meno attivi, i primi perché deprotonano in misura minore il chetone in posizione alfa, i secondi perché il catione metallico è troppo poco acido per stabilizzare il carbanione formatosi dopo la deprotonazione, attivando quindi in misura minore il chetone.<sup>46</sup>

La quasi totalità degli esempi riportati in letteratura è basata su prove in condizioni batch (discontinue). L'unico esempio presente in letteratura della formazione di esteri di acidi α,ω-dicarbossilici in reattori continui riguarda la reazione di chetoni ciclici con un numero compreso tra 8 e 20 membri con DMC, riportato da Koehler et al. nel 1998. Si tratta di un complesso sistema a due stadi: nel primo si miscelano a 80 °C e pressione atmosferica il chetone, DMC e una base (un alcossido) in quantità substechiometriche per ottenere il β-chetoestere, distillando continuamente i leggeri formati (principalmente metanolo). Nel secondo stadio viene poi aggiunto un alcol per favorire la formazione del diestere a 100 °C e pressione atmosferica.<sup>45</sup>

Come accennato in precedenza, le maggiori ricerche per quanto riguarda questa reazione, sono state condotte su ciclopentanone e cicloesanonone, con formazione rispettivamente di dimetiladipato e dimetilpimelato (Figura 16), due composti di grande interesse industriale, il primo dei quali verrà ulteriormente approfondito nel prossimo paragrafo.

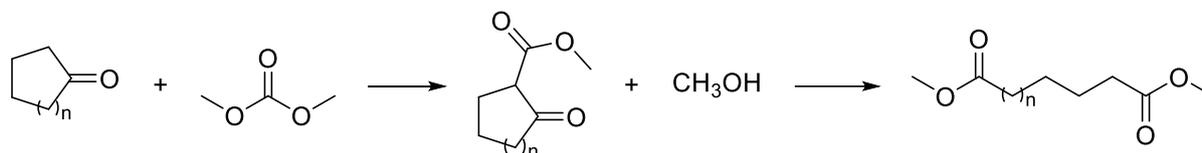


Figura 16 - Sintesi di dimetiladipato ( $n = 1$ ) e dimetilpimelato ( $n = 2$ ) da chetoni ciclici e DMC.

## 1.6 Acido adipico e dimetiladipato

L'acido adipico è un acido di-carbossilico lineare a sei atomi di carbonio, si presenta come un solido cristallino incolore e rappresenta il più importante diacido alifatico a livello industriale. Il corrispondente diestere metilico, il dimetiladipato, si presenta invece come un liquido incolore oleoso ed è spesso utilizzato al posto dell'acido sia perché i gruppi funzionali sono in una forma 'protetta', sia perché, essendo liquido, è più facilmente gestibile. Le applicazioni di queste molecole sono in grandissima parte legate alla produzione di nylon<sup>47</sup>, alla quale si aggiungono diversi altri impieghi, ad esempio come plastificante, o in campo alimentare come gelificante o correttore di acidità (nella forma acida).<sup>48</sup> In natura si trova in scarse quantità, ad esempio nel succo di barbabietole da zucchero e rape o come intermedio nei processi metabolici di alcuni batteri, anche se in quantità e velocità di produzione poco interessanti dal punto di vista industriale.<sup>49</sup>

### 1.6.1 Produzione di acido adipico e dimetiladipato

#### 1.6.1.1 Sintesi a partire da fonti fossili

I processi più impiegati per la produzione di acido adipico e dimetiladipato prevedono l'impiego di benzene come reagente di partenza, anche se sono possibili diversi percorsi per arrivare allo stesso prodotto. In Italia si sfrutta principalmente la formazione di fenolo via idroperossido di cumene, con coproduzione di acetone, ottenendo poi, con un successivo step di riduzione, cicloesanonone e cicloesanolone. Questa miscela, indicata spesso con il termine KA oil, può essere ottenuta anche per

altre vie, ad esempio riducendo il benzene a cicloesano e poi ossidandolo con aria o  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Un'alternativa per la produzione di cicloesanololo è data inoltre dall'idratazione del cicloesene, ottenibile attraverso una difficile idrogenazione selettiva del benzene. Una volta ottenuto il cicloesanololo o il KA oil, si procede poi con una successiva ossidazione con acido nitrico catalizzata da rame o vanadio per generare l'acido adipico (Figura 17).<sup>50</sup>

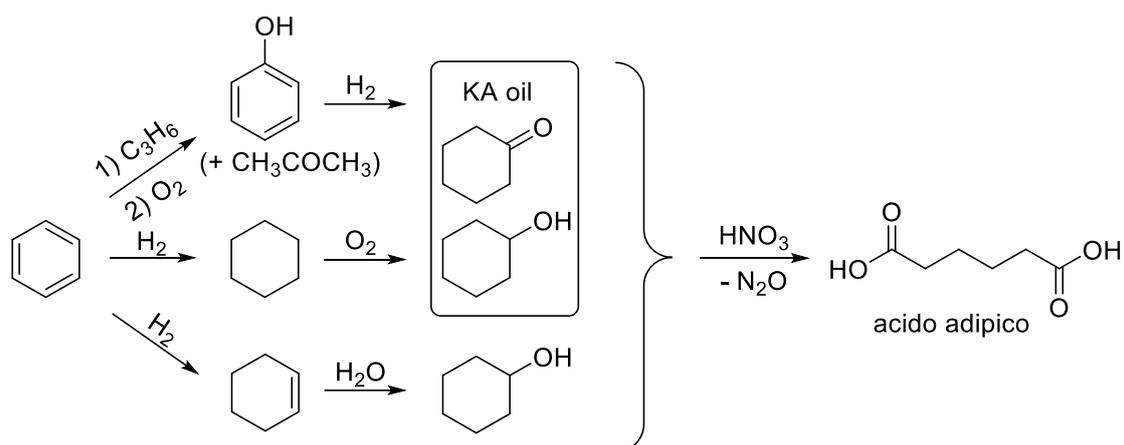


Figura 17 - Principali vie di sintesi dell'acido adipico da benzene.

Nonostante i processi appena illustrati siano quelli attualmente più applicati, l'ultimo step presenta diversi punti di attenzione che varrebbe la pena risolvere: in primo luogo, l'utilizzo di acido nitrico, corrosivo e dannoso per la salute dell'uomo e per l'ambiente, rende necessari provvedimenti a livello di sicurezza e gestione del reagente che complicano il processo, oltre a rappresentare un potenziale pericolo. Inoltre, la coproduzione di  $\text{N}_2\text{O}$  ed  $\text{NO}_x$  in generale rende il processo poco favorevole sia da un punto di vista dell'economia atomica, dato che vengono persi atomi che non vengono incorporati nei prodotti, che dal punto di vista ambientale, essendo gli ossidi di azoto tra i responsabili sia dell'effetto serra che del buco dell'ozono.<sup>51</sup>

Per evitare l'impiego dell'acido nitrico nell'ultimo step sono state proposte alcune alternative: partendo da cicloesano o da cicloesene è possibile effettuare l'ossidazione finale con  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30% e catalizzatori a base di rame e tungsteno, con formazione di acido adipico, eliminando così sia i problemi legati alla pericolosità dell'acido nitrico che quelli legati alla produzione di  $\text{NO}_x$ . L'impiego di perossido di idrogeno implica però problematiche relative alla gestione del reagente alle elevate concentrazioni richieste ed anche all'elevato prezzo dell'ossidante stesso, che fa aumentare sensibilmente il prezzo del prodotto finale.<sup>19,52</sup>

Sempre a partire da cicloesano sono state studiate anche ossidazioni direttamente con O<sub>2</sub> su catalizzatori a base di cobalto e magnesio, che però hanno mostrato alcuni limiti che ne riducono la convenienza, ad esempio il dover trovare uno scomodo compromesso tra conversione e selettività. All'aumentare della prima, si perde infatti nella seconda, e viceversa, per avere buone selettività occorre fermarsi a basse conversioni. Infine, la coproduzione di acido acetico in questo processo lo rende poco vantaggioso, dovendo ricorrere a complesse e costose cristallizzazioni per separarlo dall'acido adipico.<sup>53</sup>

Un'ulteriore alternativa è l'ossidazione del cicloesano con ozono e raggi UV che forma direttamente acido adipico con discrete rese e selettività, anche se alcuni aspetti quali la produttività ridotta non sono molto competitivi e vanno ancora perfezionati.<sup>54</sup>

Sono riportate anche numerose vie di sintesi a partire da 1,3-butadiene, che permettono di svincolarsi dall'utilizzo di benzene. Un approccio molto studiato prevede l'idroformilazione, cioè la reazione del butadiene con CO e H<sub>2</sub>O per formare l'acido adipico, o la carbonilazione (reazione con CO) in presenza di un alcol per formare il rispettivo estere adipico. Nonostante il costo dei reagenti sia ridotto (butadiene e CO sono bulk chemicals prodotti in grandissimi volumi) e le rese e le selettività siano generalmente più che soddisfacenti, questi metodi presentano anche alcuni svantaggi legati perlopiù alle condizioni di reazione necessarie abbastanza spinte soprattutto per quel che riguarda la pressione di CO, e ai catalizzatori (ad esempio palladio complessato con leganti e cobalto carbonile), costosi ed omogenei, quindi difficilmente recuperabili e riciclabili.<sup>55,56,57</sup>

Partendo da butadiene viene riportata anche la reazione diretta con CO<sub>2</sub> catalizzata da nichel metallico stabilizzato con leganti organici con formazione di acido adipico.<sup>57,58</sup> Con gli stessi reagenti sono stati studiati anche processi elettrochimici<sup>59,60</sup>, che dal punto di vista industriale risultano però poco interessanti data la scarsa efficienza (si stima circa il 50% di perdite energetiche).<sup>57</sup> Viene infine riportata come possibilità anche l'idrocianazione dell'1,3-butadiene ad adiponitrile, con successiva idrolisi ad acido adipico.<sup>61</sup>

#### *1.6.1.2 Sintesi a partire da fonti rinnovabili*

Tutti i processi illustrati finora, sebbene comprendano quelli più impiegati attualmente nella produzione di acido adipico e derivati e presentino soluzioni a diverse problematiche quali l'uso di HNO<sub>3</sub>, hanno in comune il fatto di utilizzare materie prime

ricavate da fonti fossili, principalmente dal petrolio. Nell'ottica di una transizione verso sintesi più sostenibili vale la pena quindi approfondire processi che sfruttino risorse rinnovabili. Alcuni studi riportano inoltre un vantaggio economico del 20-30% nel lungo periodo, a seconda delle materie prime utilizzate, della produzione basata su fonti rinnovabili rispetto a quella che sfrutta materie prime di tipo petrolchimico.<sup>62</sup> Un approccio possibile prevede la biosintesi di acido adipico attraverso processi biotecnologici, risultati però ancora poco appetibili industrialmente. Si è rivelata invece più interessante una strategia 'mista', che prevede una prima fase fermentativa ed un ultimo step chimico.<sup>63</sup> L'esempio più promettente riguarda la fermentazione di *D*-glucosio (ottenibile ad esempio dall'idrolisi acida della cellulosa) con formazione di un intermedio che può essere, a seconda dei batteri impiegati, acido *cis,cis*-muconico oppure acido glucarico (il quale si può generare dal glucosio anche tramite passaggi chimici, come la reazione di ossidazione) e la successiva idrogenazione catalizzata da palladio o renio supportati, con produzione di acido adipico (Figura 18).<sup>63,64, 65</sup>

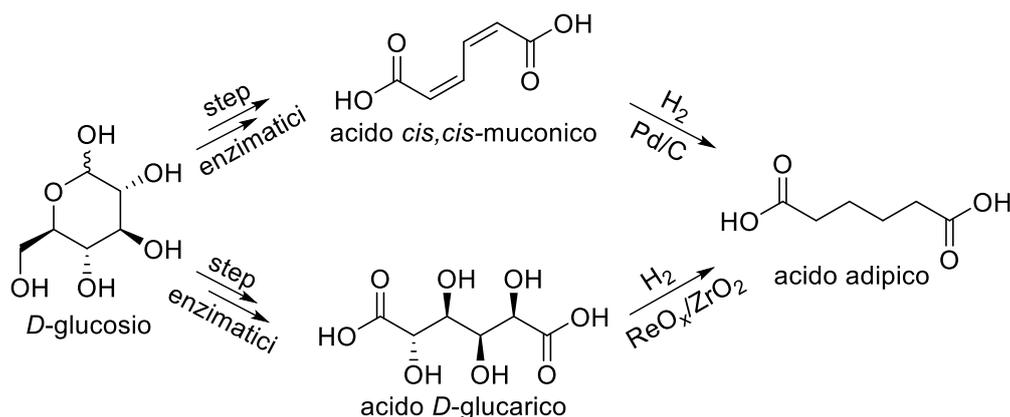


Figura 18 - Produzione di acido adipico con processo 'misto' biochimico e chimico.

Un'altra possibilità riguarda invece la produzione di acido adipico a partire dall'idrossimetilfurfurale (HMF), molecola piattaforma già citata in precedenza, attraverso una prima ossidazione ad acido furandicarbossilico (FDCA) ed una successiva idrogenazione dei doppi legami ed apertura dell'anello (Figura 19).<sup>2</sup>

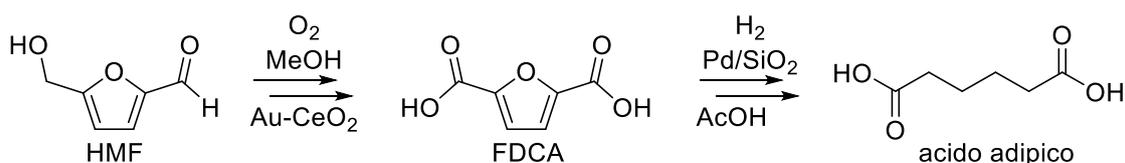


Figura 19 - Sintesi dell'acido adipico a partire da HMF.

### 1.6.2 Reazione in esame

Un'interessante alternativa per la produzione di dimetiladipato già presentata in precedenza è la reazione tra ciclopentanone (CPO) e carbonati organici come il dimetilcarbonato (DMC). Data la buona miscibilità dei due reagenti, spesso usati come solventi, è possibile effettuare la reazione 'in massa', cioè in assenza di solventi; in più, l'assenza di coprodotti conferisce un'utilizzo atomico sulla carta totale (Figura 20).

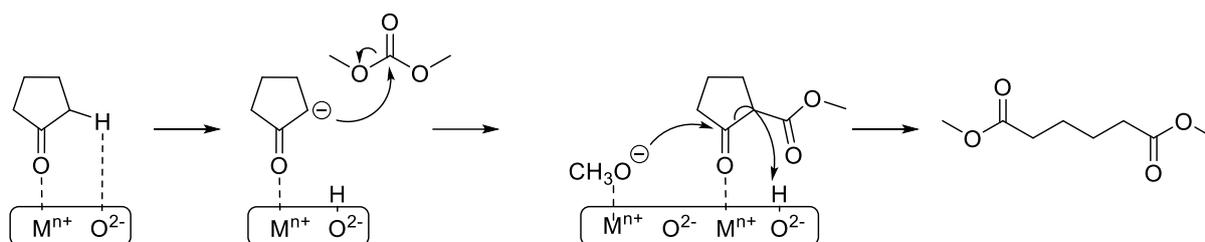


Figura 20 - Meccanismo di reazione tra CPO e DMC sulla superficie del catalizzatore.

Infine, visti i recenti sviluppi nella sintesi di CPO da biomasse e le promettenti caratteristiche dei carbonati organici, illustrate in precedenza, questa reazione risulta essere estremamente interessante dal punto di vista della sostenibilità. Come anticipato, gli studi su questa reazione sono riportati soltanto su processi discontinui, sia con catalisi omogenea che eterogenea. I principali risultati sono riportati nella Tabella 2:

Tabella 2 - Dati principali per la reazione tra DMC e CPO.

#	Catalizzatore (wt%)	T (°C)	t (h)	X <sub>CPO</sub> (%)	Y <sub>DMA</sub> (%)	CPO: DMC
1 <sup>41</sup>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (3)	200	4	80	11	1: 20
2 <sup>66</sup>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1,5)	260	5	67	17	1: 4
3 <sup>66</sup>	CaO (1,5)	260	5	76	40	1: 4
4 <sup>66</sup>	MgO (1,5)	260	5	85	44	1: 4
5 <sup>66</sup>	ZrO <sub>2</sub> (1,5)	260	5	50	5	1: 4
6 <sup>67</sup>	CeO <sub>2</sub> -nanorods (20)	260	3	76	63	1: 40

X<sub>CPO</sub>: conversione del ciclopentanone; Y<sub>DMA</sub>: resa del dimetiladipato.

Per quanto riguarda il meccanismo, l'ipotesi principale prevede l'iniziale deprotonazione del chetone ed il successivo attacco nucleofilo sul carbonato, con formazione dell'intermedio carbossimetil ciclopentan-2-one e la successiva apertura data dall'attacco al carbonile da parte dell'alcolossido appena liberato, con formazione

del prodotto (Figura 20). Questa ipotesi è avvalorata anche da test svolti facendo reagire direttamente l'intermedio con metanolo in catalisi basica.<sup>43</sup>

I sottoprodotti principali della reazione (2-metil dimetiladipato e 2-ciclopentilidene-ciclopentan-1-one) provengono da reazioni sia parallele che consecutive, dovute in gran parte ad autocondensazioni aldoliche e metilazioni da parte del DMC ed in minor misura dalla reazione di H-transfer del metanolo (Figura 21):

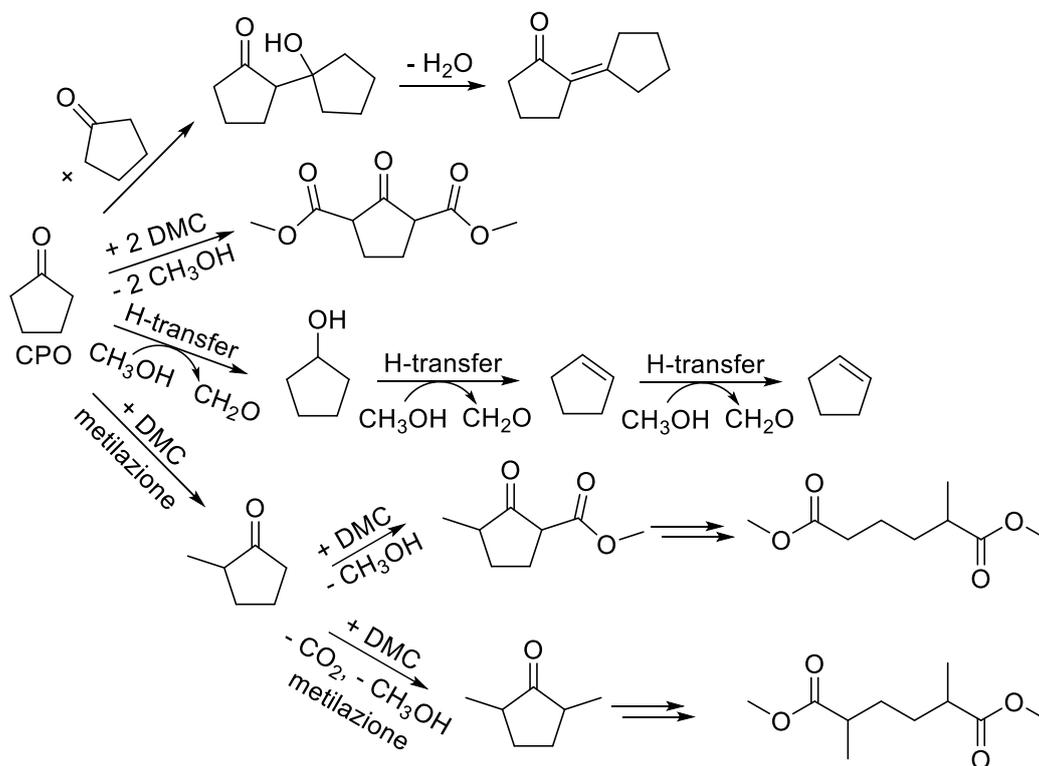


Figura 21 - Principali reazioni indesiderate e relativi sottoprodotti.

## **2 OBIETTIVO DELLA TESI**

L'obiettivo del progetto illustrato nel presente elaborato e svolto presso il laboratorio di sviluppo processi catalitici del Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" dell'Università di Bologna è stato quello di studiare la reazione tra dimetilcarbonato e ciclopentanone come possibile alternativa di interesse per la produzione di dimetiladipato.

In particolare, l'obiettivo è stato quello di approfondire la possibilità di utilizzare catalizzatori eterogenei (sia commerciali che di sintesi), ancora poco investigati per la reazione in esame, ed utilizzarli sia in un sistema batch (discontinuo) sia mettendo a punto un reattore a letto fisso in grado di operare in continuo in fase liquida.

A tal fine ci si è concentrati sullo studio dell'effetto che alcuni parametri quali il rapporto di alimentazione dei reagenti ed il tempo di contatto sul catalizzatore hanno sulla distribuzione dei prodotti ottenibile. Il meccanismo di reazione è stato investigato facendo prove mirate alimentando reagenti e prodotti nelle condizioni di reazione. Infine ci si è posti l'obiettivo di confrontare i risultati ottenuti in flusso con quelli ottenibili con i più tradizionali sistemi batch, in modo da poterci meglio confrontare con i dati riportati nella letteratura scientifica.

## 3 PARTE SPERIMENTALE

### 3.1 Impianto continuo

L'impianto su cui è stato condotto il maggior numero delle prove, illustrato nella Figura 22, è un impianto operante in continuo in fase liquida, progettato e costruito ex-novo con linee e valvole fornite dall'azienda Swagelok®.

Questo reattore è in grado di operare ad alte temperature (fino a 260 °C) ed alte pressioni (fino a 60 bar). È composto da un recipiente (nello specifico un cilindro graduato) contenente la miscela di reagenti, dentro al quale pesca un capillare in teflon collegato ad una pompa HPLC che aspira i reagenti e li manda verso il reattore dentro una linea di acciaio del diametro di 1/16 di pollice, sulla quale è montata una valvola (V-1) di non ritorno per evitare danni alla pompa in caso di sbalzi di pressione o quando quest'ultima viene arrestata.

Prima della zona del reattore, grazie ad una connessione a "T", si innesta una linea collegata ad una bombola di azoto, utilizzata per mettere in pressione e nella fase di preriscaldamento dell'impianto, anch'essa dotata di valvola di non ritorno (V-2) per evitare che possa entrare del liquido dentro alla bombola in caso di sbalzi di pressione. Una fascia riscaldante, coperta esternamente da un isolante termico, avvolge l'impianto in modo da preriscaldare la miscela prima che arrivi al reattore e mantenere il reattore stesso alla temperatura desiderata.

All'interno del reattore a letto fisso, lungo 50 mm, dal diametro di 0,25 pollici e dal volume di 0,9 mL, è posto il catalizzatore sotto forma di pellet (mesh 30-60), delimitato da due strati di lana di quarzo e da due frit, filtri a maglie metalliche con dimensioni delle maglie di diverse misure possibili (nell'ordine di pochi micron), disponibili in commercio. Il flusso della miscela reagente è dal basso verso l'alto (upflow).

A valle del reattore si trova una valvola BPR (back pressure regulator), che serve a regolare la pressione all'interno dell'impianto. La miscela uscente è poi campionata ad intervalli regolari, per essere analizzata.

La temperatura è misurata da una termocoppia (TI) inserita all'interno dell'impianto leggermente sopra al letto catalitico ed è controllata da una termocoppia (TIC) avvolta esternamente al reattore che controlla la fascia riscaldante. La pressione è misurata da un manometro (PI) posto a monte del reattore e regolata dalla valvola BPR (V-3).

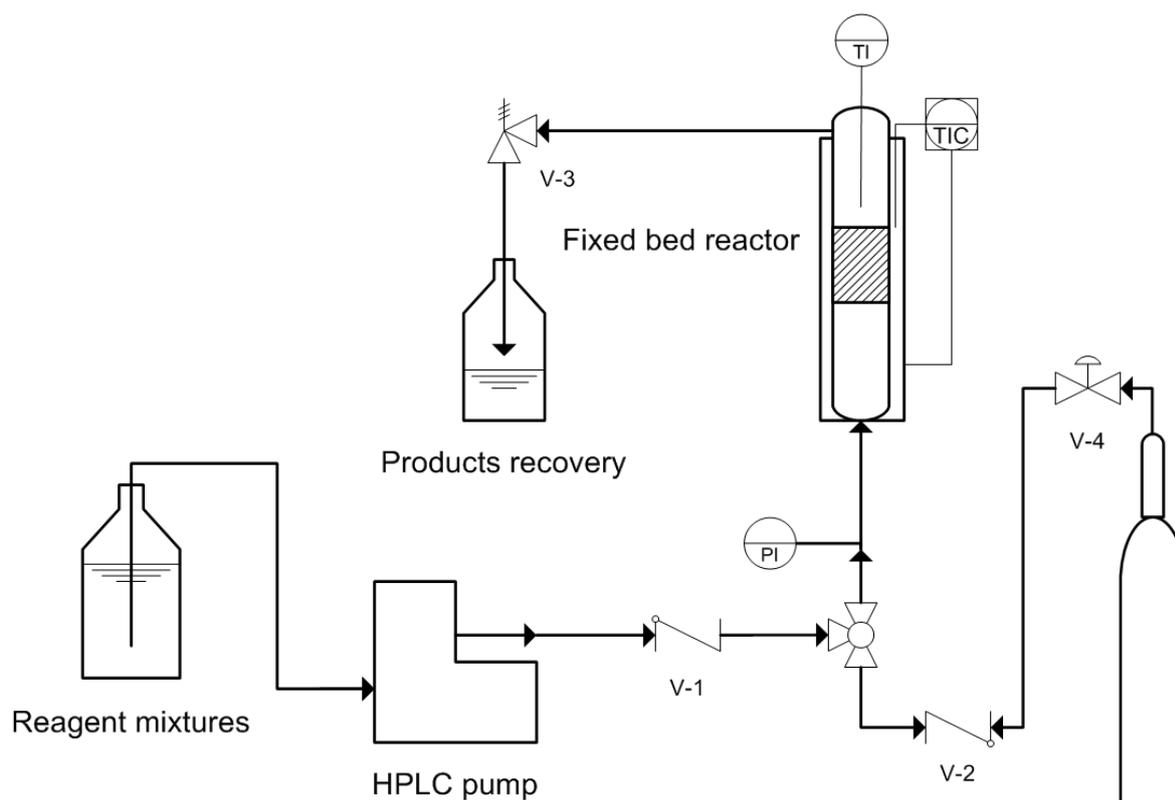


Figura 22 - Schema dell'impianto continuo:  
 V-1, V-2: valvole di non ritorno; V-3: valvola BPR; V-4: valvola di regolazione;  
 PI: indicatore di pressione; TI: indicatore di temperatura; TIC: controllore di temperatura.

### 3.2 Impianto discontinuo

Il reattore batch (Figura 23) è invece costituito da un'autoclave in acciaio. Sono presenti una linea di entrata per i gas, utilizzata per mettere in pressione l'autoclave e/o alimentare reagenti gassosi, sulla quale sono presenti una valvola di intercettazione (V1) ed una valvola di regolazione (V2), una linea di uscita, sempre per gas, collegata al vent, sulla quale è presente una valvola di regolazione (V3) ed una valvola di sicurezza (V4), che serve ad evitare che si sviluppino pressioni troppo elevate all'interno.

L'agitazione è effettuata grazie ad una girante (d) a velocità regolabile. La pressione è misurata da un manometro (PI-1), mentre la temperatura viene letta da una termocoppia (TI-1). Il riscaldamento è effettuato da un forno (b, c), attivato da un controllore di temperatura (TIC-1).

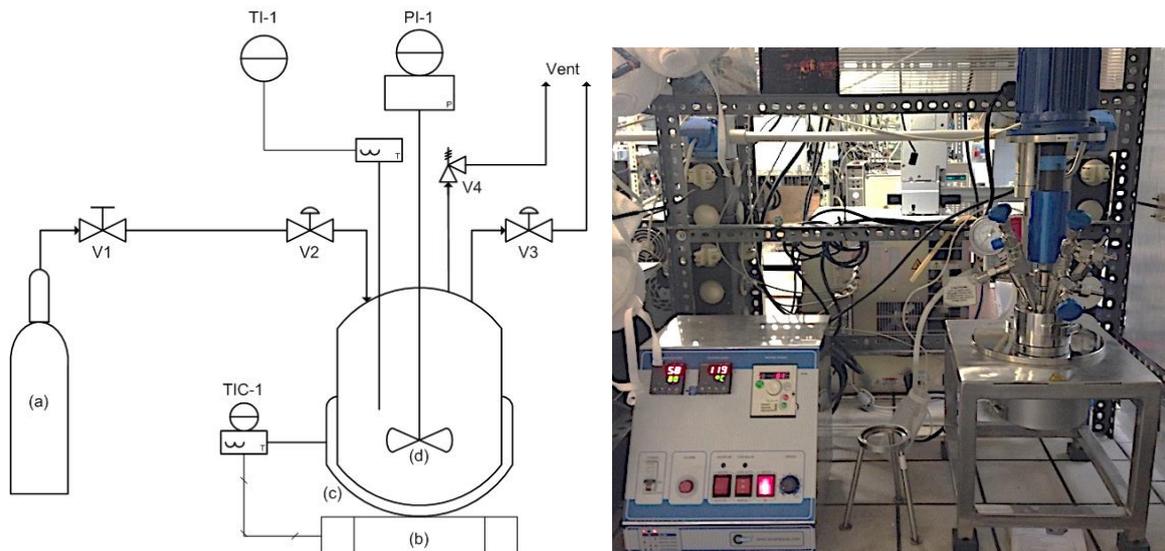


Figura 23 – Schema del reattore batch;

V1: valvola di intercettazione; V2, V3: valvole di regolazione; V4: valvola di sicurezza; PI-1: indicatore di pressione; TI-1: indicatore di temperatura; TIC-1: forno con controllore di temperatura.

### 3.3 Quantificazione e identificazione di reagenti e prodotti

I reagenti ed i prodotti in uscita dall'impianto sono stati raccolti facendo prelievi a diversi tempi, poi analizzati e quantificati con un gascromatografo. Noti il flusso di alimentazione dei reagenti (mol/min) e la durata di ciascun prelievo, le conversioni (X) dei reagenti, le rese (Y) e le selettività (S) dei prodotti sono stati calcolati attraverso le formule seguenti:

$$X_{reagente} = \frac{n_{reagente}^{in} - n_{reagente}^{out}}{n_{reagente}^{in}}$$

$$Y_{prodotto} = \frac{n_{prodotto}^{out}}{n_{reagente}^{in}}$$

$$S_{prodotto} = \frac{n_{prodotto}^{out}}{n_{reagente}^{in} - n_{reagente}^{out}}$$

Un altro parametro che risulta importante da valutare in un impianto continuo è il bilancio al carbonio, che permette di rilevare eventuali deposizioni di molecole pesanti all'interno dell'impianto o sulla superficie del catalizzatore. Formalmente consiste nel verificare se la somma degli atomi di carbonio uscenti corrisponde alla somma degli

atomi di carbonio entranti. Nella reazione studiata, visto l'impiego del DMC, che può decomporre facilmente formando composti volatili quali anidride carbonica e dimetil etere, il bilancio al carbonio calcolato come quello spiegato sopra risulterebbe pesantemente in difetto. Per superare questo problema si è deciso quindi di adottare un bilancio al carbonio basato sul confronto tra le moli convertite di CPO e le moli dei prodotti da esso derivati in uscita:

$$\text{Bilancio al C (\%)} = \frac{\sum(Y/\nu)_{\text{prodotto}}}{X_{\text{CPO}}} \cdot 100$$

Con  $Y$  resa,  $X$  conversione e  $\nu$  coefficiente stechiometrico del prodotto (posto uguale ad uno quello del CPO).

### 3.3.1 Gascromatografia

I reagenti ed i prodotti sono stati analizzati con un gascromatografo Thermo Focus GC equipaggiato con una colonna capillare Agilent HP-5 (5% fenil – 95% metilsilossano) di 25 m di lunghezza, diametro esterno 320  $\mu\text{m}$  e diametro interno 1,05  $\mu\text{m}$ , ed un detector a ionizzazione di fiamma (FID).

L'iniettore, mantenuto ad una temperatura di 280  $^{\circ}\text{C}$ , è stato impostato in modalità split (con split ratio 30:1); il volume della soluzione iniettata era pari a 0.5  $\mu\text{L}$ . Il gas carrier utilizzato è invece azoto.

Il metodo impiegato prevedeva una programmata di temperatura formata da una iniziale isoterma di 2 minuti a 50  $^{\circ}\text{C}$  ed una successiva rampa di 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  fino a 280  $^{\circ}\text{C}$ , con isoterma finale di 5 minuti.

Per ogni composto è stata fatta una taratura in un appropriato intervallo di concentrazioni al fine di ottenere i singoli fattori di risposta, utilizzando come standard interno decano, attraverso la seguente formula:

$$\frac{A}{A_{std}} = f \cdot \frac{n}{n_{std}}$$

In cui  $A$  è l'area del picco nel cromatogramma relativo alla singola sostanza,  $n$  è il numero di moli e  $f$  è un parametro detto fattore di risposta, mentre il pedice  $std$  indica il riferimento allo standard interno, in questo caso decano. Per le sostanze non disponibili in commercio, i fattori di risposta sono stati stimati partendo da quelli dei composti più simili (ad esempio isomeri strutturali) disponibili in commercio.

### 3.3.2 GC-MS

Per il riconoscimento delle specie incognite è stato sfruttato un gascromatografo Agilent Technologies 6890 GC, equipaggiato con una colonna non polare (5% fenil – 95% metilsilossano) con dimensioni 30 m x 250  $\mu\text{m}$  x 1,05  $\mu\text{m}$  ed accoppiato con uno spettrometro di massa Agilent Technologies 5973.

L'iniettore, funzionante in modalità split con split ratio di 50:1, era mantenuto ad una temperatura di 250 °C. Il volume di soluzione iniettato era pari a 0,5  $\mu\text{L}$ .

Il carrier impiegato è elio, con un flusso di 1 mL/min.

Il metodo impiegato prevedeva una programmata di temperatura analoga a quella impiegata per la quantificazione dei prodotti al GC, con una iniziale isoterma di 2 minuti a 50 °C ed una successiva rampa di 20 °C/min fino a 280 °C, con isoterma finale di 5 minuti.

### 3.3.3 ESI-MS

Per il riconoscimento di composti pesanti non volatili è stato sfruttato uno spettrometro di massa con ionizzazione ad elettrospray Water Micromass ZQ 4000.

## 3.4 Procedura standard per le prove in condizioni continue

La conduzione delle prove nell'impianto continuo necessita di diversi passaggi. Il primo step riguarda il montaggio del reattore, passaggio nel quale è necessario innanzitutto posizionare dei batuffoli di lana di quarzo in corrispondenza dei frit (filtri a maglie metalliche), in modo da immobilizzare il catalizzatore all'interno del reattore alle altezze desiderate, per poi procedere con il riempimento del reattore con il catalizzatore in pellet.

Una volta assemblato l'impianto, questo viene fasciato con una fascia riscaldante dalla zona precedente al reattore fino a quella successiva per garantire una temperatura adeguata e pressoché costante all'interno del reattore. La fascia viene poi avvolta con nastri in lana di quarzo che fungono da isolanti termici.

Prima di effettuare l'avviamento della reazione viene svolta una prova di tenuta pressurizzando l'impianto con azoto e chiudendo la BPR in modo da ottenere una pressione interna di 50 bar. Si considera l'impianto a tenuta se 30 minuti dopo aver pressurizzato ed isolato il sistema la pressione non è diminuita.

Successivamente si procede regolando la pressione a quella di esercizio (solitamente 40 bar) e riscaldando l'impianto fino a 150 °C in flusso di azoto. Dopo aver avviato la

pompa, si procede invece con il riscaldamento alla temperatura di reazione (solitamente 260 °C) alimentando un flusso di reagenti pari a 1,0 mL/min.

Raggiunta la temperatura prefissata si imposta sulla pompa il flusso al valore necessario per ottenere il tempo di contatto desiderato (solitamente 0,1 mL/min per ottenere un tempo di contatto di 9 minuti). Ad intervalli regolari, solitamente ogni 60 minuti, si raccolgono accumuli da 10 minuti l'uno, che poi vengono diluiti a 10 mL e, dopo l'aggiunta dello standard (20 µL di decano) sono pronti ad essere analizzati.

La procedura di arresto è svolta spegnendo il riscaldamento e mantenendo lo stesso flusso di reagenti utilizzato durante la prova. Quando la temperatura interna scende sotto i 200 °C si interrompe il flusso di reagenti e si continua il raffreddamento in flusso di azoto fino a temperatura ambiente.

### **3.5 Catalizzatori impiegati**

Sono stati impiegati 4 diversi catalizzatori, sui quali sono state svolte anche alcune caratterizzazioni.

#### *3.5.1 Ceria commerciale 'Ceria 90'*

Questo catalizzatore, disponibile in commercio, è stato acquistato da Evonik-Degussa. La misura dell'area superficiale specifica, determinata con il BET, è risultata essere pari a 81 m<sup>2</sup>/g.

Il diffrattogramma ottenuto dall'analisi XRD è riportato di seguito nella Figura 24; dal confronto con il database è stata riconosciuta la corrispondenza con una fase cubica pura (reference code: 00-043-1002):

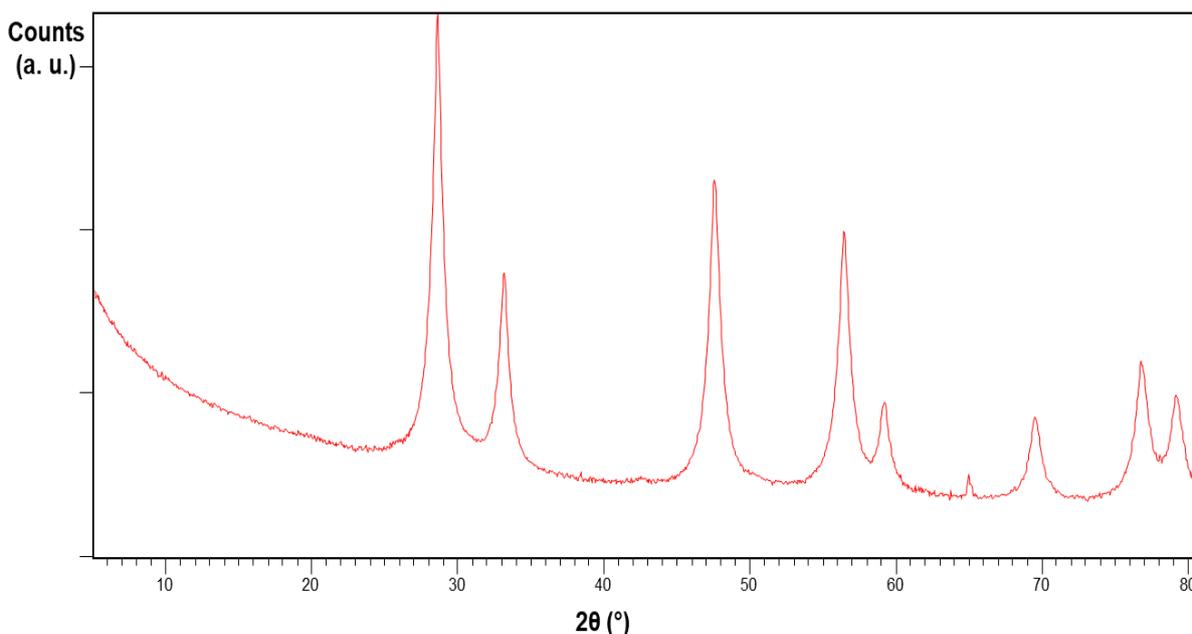


Figura 24 - Diffratogramma della ceria commerciale 'Cerium 90'.

### 3.5.2 Ceria di sintesi

In laboratorio è stata svolta anche la sintesi di  $\text{CeO}_2$  per precipitazione facendo sgocciolare 380 mL di una soluzione 0,15 M di  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in un ugual volume di una soluzione di carbonato d'ammonio 0,76 M mantenuta a 70 °C e sotto agitazione. Terminato lo sgocciolamento, il sistema è stato lasciato digerire a 70 °C per un'ora, poi la sospensione è stata filtrata ed asciugata in stufa. Il solido ottenuto è stato successivamente diviso in due porzioni, una calcinata a 400 °C e l'altra a 700 °C, scaldando a 10 °C/min e mantenendo la temperatura finale per 3 ore.

L'area superficiale specifica è risultata essere pari a 102  $\text{m}^2/\text{g}$  per la ceria calcinata a 400 °C e 28  $\text{m}^2/\text{g}$  per quella calcinata a 700 °C.

Di seguito sono riportati i diffratogrammi ottenuti dall'XRD delle polveri sia per il campione calcinato a 400 °C (Figura 25) che per quello calcinato a 700 °C (Figura 26). Entrambi sono risultati corrispondenti alla stessa fase cubica della ceria commerciale, segno della presenza di una fase cubica dello stesso tipo (reference code: 00-043-1002).

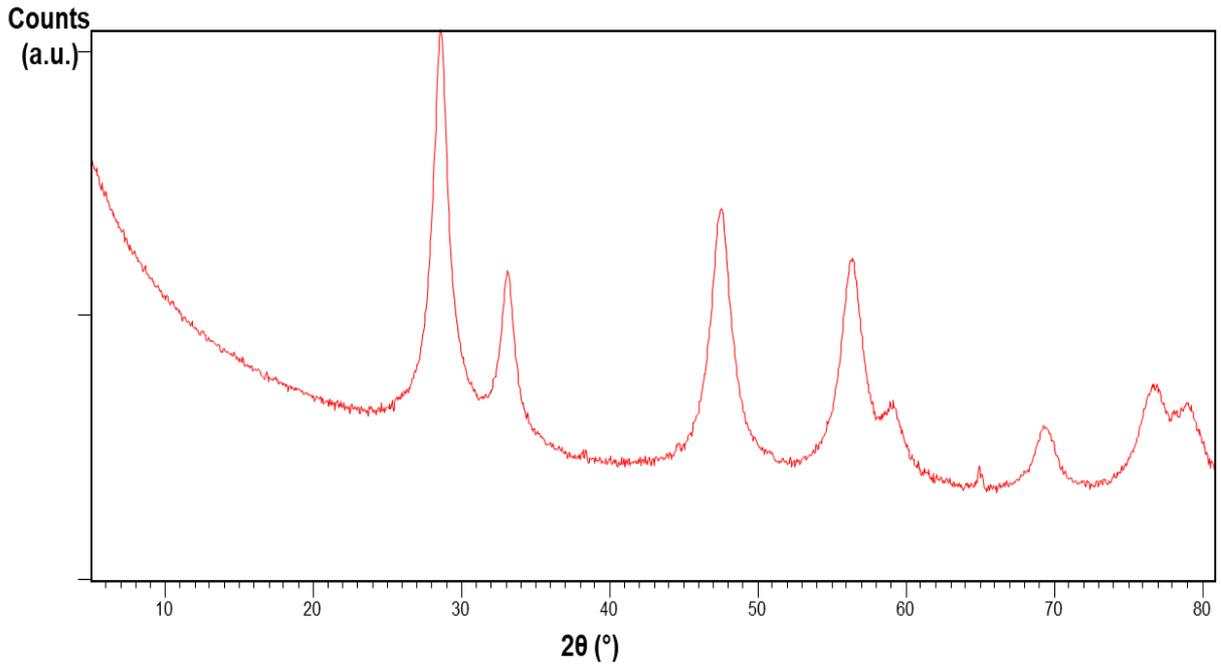


Figura 25 - Diffrattogramma della ceria di sintesi calcinata a 400 °C.

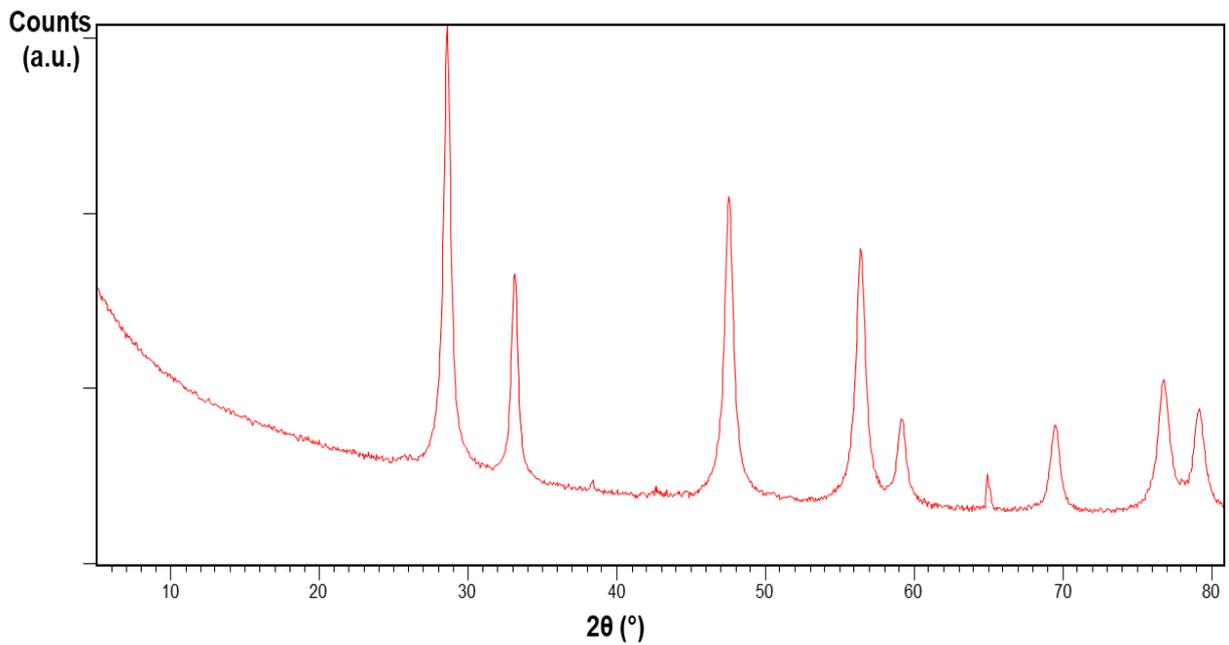


Figura 26 - Diffrattogramma della ceria di sintesi calcinata a 700 °C.

I due diffrattogrammi presentano gli stessi picchi, perciò si può concludere che sia presente la stessa fase cristallina. L'unica differenza sta nella dimensione dei cristalliti, più grandi nel caso della ceria calcinata a 700 °C, come si può notare dal fatto che i picchi appaiono più stretti rispetto al diffrattogramma della ceria calcinata a 400 °C.

Dal confronto tra i diffrattogrammi di tutti e tre gli ossidi di cerio (Figura 27) emerge il fatto che siano composti tutti dalla stessa fase, con sistema cristallino cubico avente lato della cella pari a 5,5112 Å.

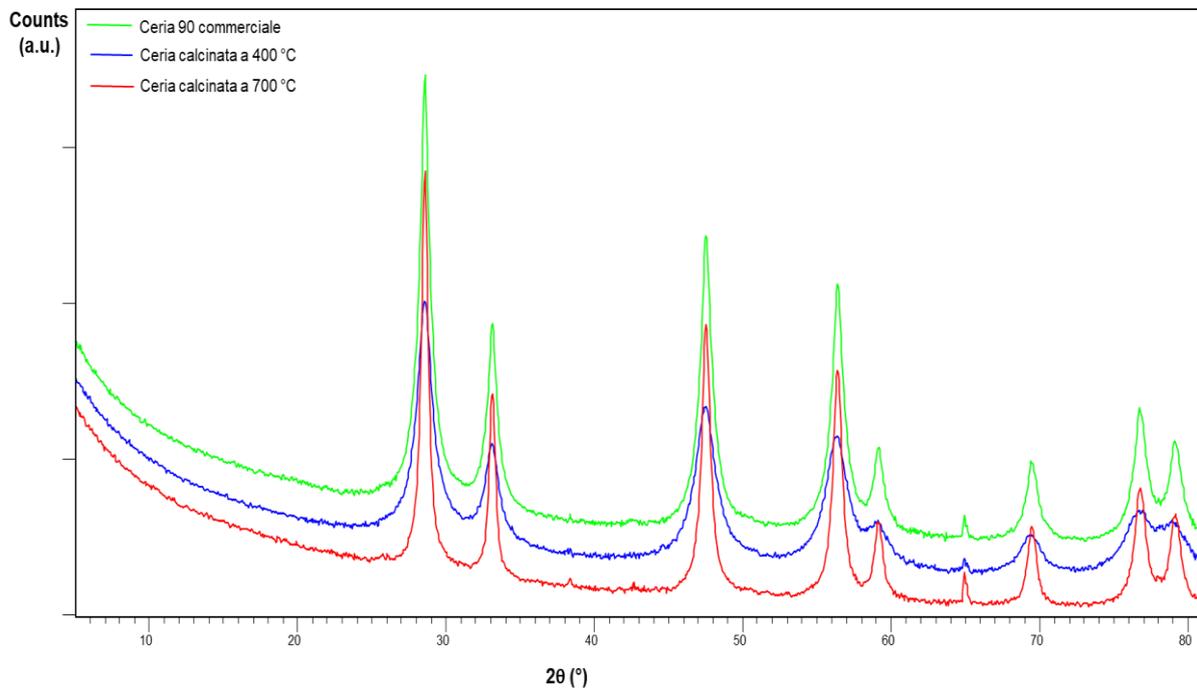


Figura 27 - Confronto tra i diffrattogrammi dei diversi ossidi di cerio analizzati.

### 3.5.3 Zirconia di sintesi

La zirconia è stata preparata in laboratorio seguendo una procedura che prevede lo sgocciolamento di una soluzione 0,3 M di  $ZrO(NO_3)_2$  in una soluzione 5 M di idrossido di ammonio di ugual volume e la successiva digestione a 100 °C per 20 ore, mantenendo il pH costantemente a 9 attraverso l'aggiunta in continuo di  $NH_4OH$  al 28% con pompa ad alta precisione. Successivamente il catalizzatore viene filtrato e lavato con acqua, poi essiccato in stufa a 100 °C per 16 ore ed infine calcinato a 500°C per 12 ore, salendo con una rampa di 5 °C/min.

Il diffrattogramma ottenuto dall'analisi XRD è riportato nella Figura 28:

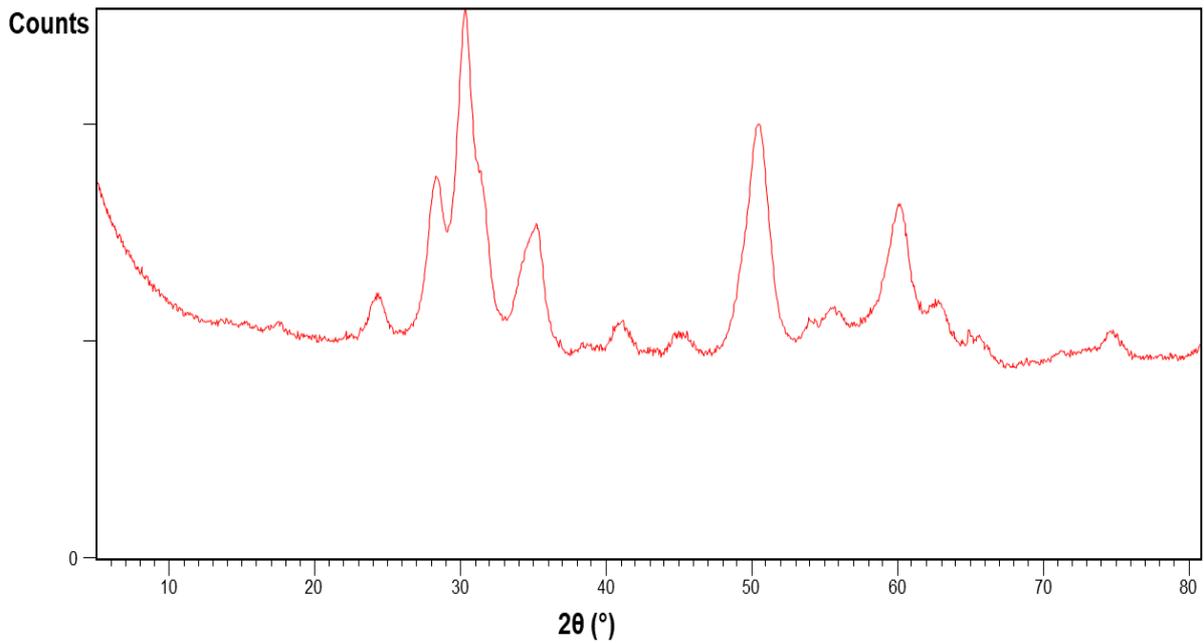


Figura 28 - Diffratogramma della zirconia di sintesi.

Dal confronto del diffratogramma ottenuto con quelli presenti nel database è emerso che sono presenti due diverse fasi cristalline nella zirconia sintetizzata, in particolare quella tetragonale e quella monoclinica. Nella Figura 29 sono riportati i riflessi di una e dell'altra fase presenti nel diffratogramma del catalizzatore sintetizzato.

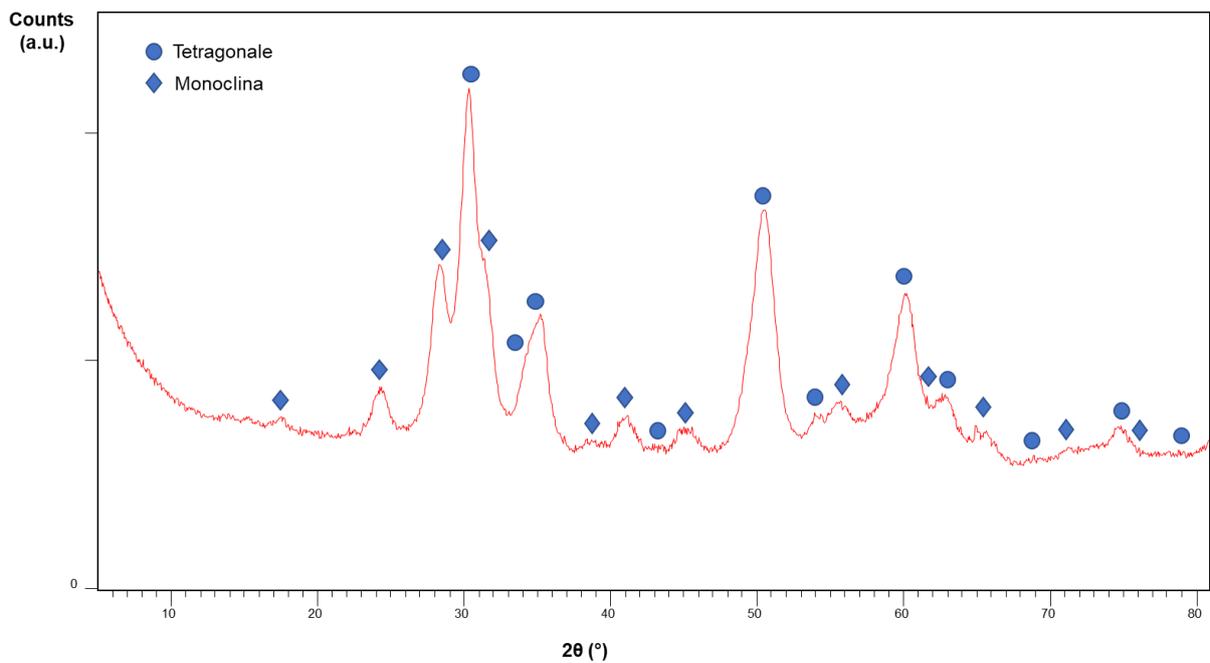


Figura 29 - Riflessi caratteristici della zirconia tetragonale e monoclinica presenti nel catalizzatore sintetizzato.

#### 3.5.4 Ossido di magnesio

L'ossido di magnesio, sintetizzato precedentemente all'interno del laboratorio, è risultato avere un'area superficiale specifica pari a 70 m<sup>2</sup>/g.

### 3.6 Caratterizzazione dei catalizzatori

#### 3.6.1 Diffrazione di raggi-X (XRD)

Le strutture cristalline dei catalizzatori sono state studiate attraverso l'analisi della diffrazione di raggi X (XRD) sulle polveri dei catalizzatori. Questa tecnica permette di calcolare le distanze tra i diversi piani cristallini presenti attraverso la legge di Bragg:

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

con n numero intero,  $\lambda$  lunghezza d'onda della sorgente di raggi X, d distanza tra i piani cristallografici e  $\theta$  l'angolo di incidenza dei raggi sul campione.

Attraverso lo studio dei pattern della diffrazione, per confronto con un database, è possibile inoltre ricavare informazioni sulla fase e sulla cristallinità del catalizzatore.

Lo strumento utilizzato è un diffrattometro verticale Philips X'Pert con sorgente di Cu K $\alpha$ , monocromatizzata da un filtro di nichel, la cui radiazione viene collimata sul campione in polvere, posizionato su un vetrino. Il rivelatore di raggi X rintraccia poi i raggi diffratti ai diversi angoli.

I diffrattogrammi risultanti presentano dei picchi in corrispondenza di determinati angoli di diffrazione riportati sulle ascisse (come  $2\theta$ ) e con intensità, misurata con l'altezza del picco, riportata sull'asse delle ordinate con unità di misura arbitrarie (a.u.).

#### 3.6.2 Analisi dell'area superficiale specifica: BET

L'area superficiale specifica dei catalizzatori utilizzati è stata determinata con un Sorpty 1750 Fisons, basato sul modello di adsorbimento BET (Brunauer, Emmet, Teller), pretrattando il catalizzatore a 150 °C per desorbire tutte le molecole presenti prima dell'adsorbimento dell'azoto finalizzato alla misura dell'area superficiale. La quantità di catalizzatore generalmente caricata era pari a circa 0,2 g.

#### 3.6.3 Analisi termogravimetrica (TGA)

È possibile ricavare alcune informazioni riguardo ai composti presenti sul catalizzatore scaricato effettuando un'analisi termogravimetrica (TGA), che permette di determinarne innanzitutto la quantità (in particolare la percentuale in massa rispetto al campione caricato) ed anche, in maniera qualitativa, la stabilità termica ed il grado di

adsorbimento sulla superficie del catalizzatore, attraverso la misura della perdita di peso del campione in funzione della temperatura o del tempo.

Lo strumento utilizzato, SDT Q 600, è formato da una fornace orizzontale dentro alla quale è sistemata una termobilancia che misura la temperatura e contemporaneamente registra il peso del campione caricato con una sensibilità che arriva al decimo di milligrammo. La termobilancia presenta due bracci orizzontali sui quali è possibile sistemare appositi pan di allumina, uno dei quali è utilizzato come riferimento, mentre l'altro è utilizzato come portacampione.

Tutte le analisi sono state effettuate in flusso di aria (100 mL/min) per facilitare la degradazione dei composti organici presenti, scaldando fino a 720 °C con una rampa di 10 °C/min.

## 4 RISULTATI E DISCUSSIONE

### 4.1 Lista abbreviazioni

Al fine di rendere più scorrevole la lettura della presente tesi, alcune sostanze e grandezze vengono denominate con sigle ed abbreviazioni. Di seguito è riportato un elenco delle abbreviazioni utilizzate:

- Gascromatografo: GC;
- Gascromatografo accoppiato con spettrometro di massa: GC-MS;
- Spettrometro di massa con ionizzazione ad elettrospray: ESI-MS;
- Analisi termogravimetrica: TGA;
- Ciclopentanone, abbreviato nel testo con la sigla CPO;
- Dimetilcarbonato, abbreviato nel testo con la sigla DMC;
- Acido 1,6-esandicarbossilico, indicato col nome comune di acido adipico;
- 1,6-dimetil esandioato, indicato come dimetiladipato e con la sigla DMA;
- 2-metil ciclopentanone, 2,5-dimetil ciclopentanone, 2,2,5-trimetil ciclopentanone indicati come 'metilati del ciclopentanone';
- 2-metil 1,6-dimetil esandioato e 2,3-dimetil 1,6-dimetil esandioato indicati come 'prodotti metilati del dimetiladipato';
- carbossimetilciclopentan-2-one, indicato come 'intermedio';
- carbossimetilciclopentan-2-one e 3-metil carbossimetilciclopentan-2-one indicati spesso come 'intermedio e suo derivato metilato';
- 2-ciclopentilideneciclopentan-1-one, indicato come 'dimero del ciclopentanone';
- Conversione, indicata con la lettera X;
- Resa, indicata con la lettera Y;
- Coefficiente stechiometrico, indicato con la lettera  $v$ ;

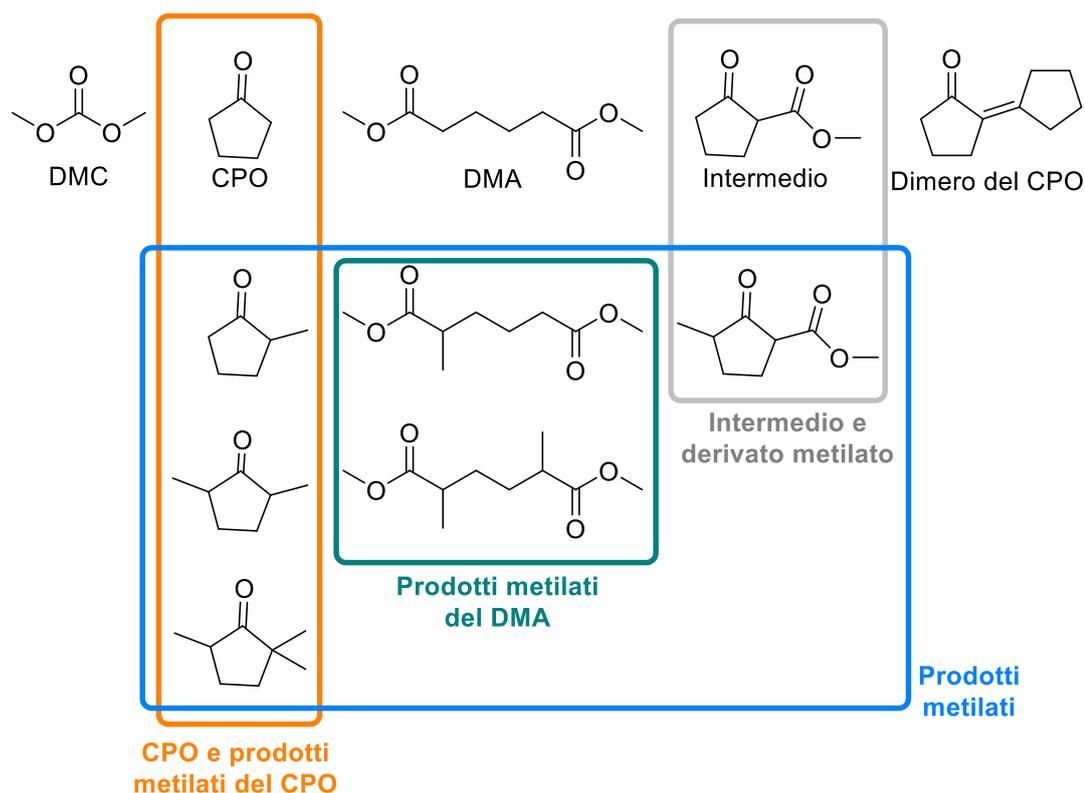


Figura 30 - Schema dei reagenti e prodotti principali ed accorpamenti fatti in seguito nel testo.

## 4.2 Set up dell'impianto

Come indicato in precedenza, le prove sono state svolte in fase liquida sia in un impianto operante in continuo che in uno discontinuo. L'impianto continuo, dettagliato nella parte sperimentale, è stato progettato e costruito ex-novo utilizzando pezzi Swagelok® disponibili in commercio ed ottimizzato per poter operare ad alte pressioni, fino a 50 bar, e a temperature fino a 260 °C. Le procedure di avviamento ed arresto dell'impianto sono state studiate cercando di ridurre possibili rischi legati ad alterazioni improvvise del sistema ed in modo da rendere il più agevole possibile lo scarico del catalizzatore e la pulizia dell'impianto.

## 4.3 Test preliminari in batch

Prima di studiare la reazione nell'impianto continuo sono stati svolti alcuni test in batch in fase liquida, in condizioni simili a quelle riportate in letteratura e senza l'impiego di solventi aggiuntivi. In particolare, Zhang et al<sup>14</sup> riporta come la ceria sia attiva nel catalizzare la reazione tra CPO e DMC per dare DMA. Tuttavia, queste reazioni vengono effettuate con un largo eccesso di DMC, pari circa a 40 volte. Per questo

motivo abbiamo deciso di testare una ceria commerciale (area superficiale specifica 81 m<sup>2</sup>/g) come catalizzatore, ma andando a ridurre sia il carico catalitico (20% in massa rispetto al CPO) che il rapporto molare DMC/CPO (pari a 15:1).<sup>67</sup>

L'atmosfera è stata resa inerte, pressurizzando l'autoclave con 5 bar di azoto a temperatura ambiente, questo ha permesso di limitare l'evaporazione del DMC durante il riscaldamento fino alla temperatura di reazione selezionata: 260 °C (in accordo con la letteratura). A questa temperatura la pressione ha raggiunto il valore di 40 bar.

Il test è stato ripetuto due volte, sempre nelle medesime condizioni, cambiando il tempo di reazione da 3 ore a 16 ore.

Dai risultati mostrati in Figura 31, si possono trarre diverse considerazioni. Innanzitutto, la conversione del ciclopentanone aumenta dal 49 al 99% aumentando il tempo di reazione da 3 a 16 ore rispettivamente. Per quanto riguarda le rese, quella del dimetiladipato (il prodotto di interesse) si è attestata al 13 % dopo 3 ore, fino ad arrivare al 34 % dopo 16 ore. Analogamente è cresciuta la somma delle rese dell'intermedio e del suo derivato metilato (carbossimetilciclopentan-2-one e 3-metil carbossimetilciclopentan-2-one), da 1 a 12%, mentre quella dei prodotti metilati del CPO (2-metil ciclopentanone, e 2,3-dimetil ciclopentanone) è rimasta pressoché costante e pari a circa l'1%. In leggero aumento la resa nei prodotti metilati del DMC, in particolare il 2-metil DMA, che passa da 0 al 2%. La resa nel prodotto di autocondensazione del ciclopentanone (2-ciclopentilideneciclopentan-1-one) crolla dal 12 allo 0 %. Questo risultato suggerisce come il prodotto condensato possa essere un intermedio per la formazione di altri composti incogniti ("others"), questi, infatti, aumentano la propria resa dall'8 al 26%, oppure di prodotti pesanti in grado di depositarsi sulla superficie del catalizzatore. Infatti, i bilanci molari sul CPO (così come descritto nella parte sperimentale di questo elaborato), sono in entrambi i casi compresi tra il 70 ed il 75%.

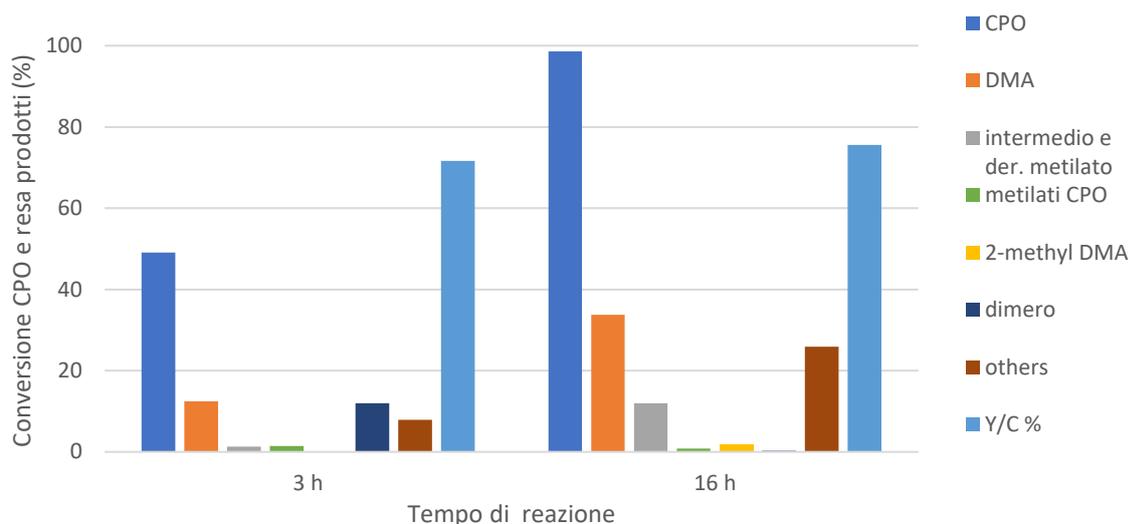


Figura 31 - Reazione tra dimetilcarbonato e ciclopentanone in batch;  
Condizioni: DMC:CPO = 15:1, catalizzatore CeO<sub>2</sub> (20%wt), T = 260 °C, P = 5 bar.

#### 4.4 Prove in continuo

Dopo l'iniziale verifica della fattibilità della reazione in condizioni batch, lo studio è proseguito sull'impianto operante in continuo in fase liquida. Per prima cosa è stata svolta una prova in bianco alimentando una miscela di dimetilcarbonato e ciclopentanone, in rapporto molare 10:1 in assenza di catalizzatore nelle condizioni di reazioni prefissate per tutti i test successivi (T = 260 °C, P = 40 bar). Il flusso è stato variato in modo da far permanere la miscela all'interno del reattore per un tempo tra 1 e 9 minuti (tempo di contatto sul catalizzatore).

Per entrambi i flussi si è evidenziata la mancata formazione del prodotto di interesse (dimetiladipato) ed una conversione pressoché nulla del ciclopentanone, permettendoci di escludere la presenza di importanti degradazioni termiche dei nostri reagenti all'interno del reattore.

##### 4.4.1 Effetto del tempo di contatto

Il primo parametro indagato è stato il tempo di contatto, che è stato variato agendo, a parità di volume di catalizzatore caricato nel reattore, sulla portata entrante di reagenti. Il test è stato svolto alimentando una soluzione DMC/CPO in rapporto molare 10:1 a 260 °C, utilizzando come catalizzatore una ceria commerciale con area superficiale specifica di 81 m<sup>2</sup>/g. I risultati, raccolti dopo aver lasciato stabilizzare il sistema per almeno 40 minuti a seguito delle variazioni di flusso, sono riportati facendo una media dei diversi accumuli analizzati per ciascun tempo di contatto (Figura 32). Questi

evidenziano innanzitutto la possibilità di ottenere DMA anche in condizioni continue. All'aumentare del tempo di contatto si osserva un progressivo aumento sia delle conversioni dei reagenti che nella resa in dimetiladipato ed in tutti gli altri prodotti (2-metil ciclopentanone, 2-metil dimetiladipato e 3-metil carbossimetilciclopentan-2-one, e nel dimero del ciclopentanone, il 2-ciclopentilidene-ciclopentan-1-one). Queste tuttavia risultano molto modeste, inferiori al 10%.

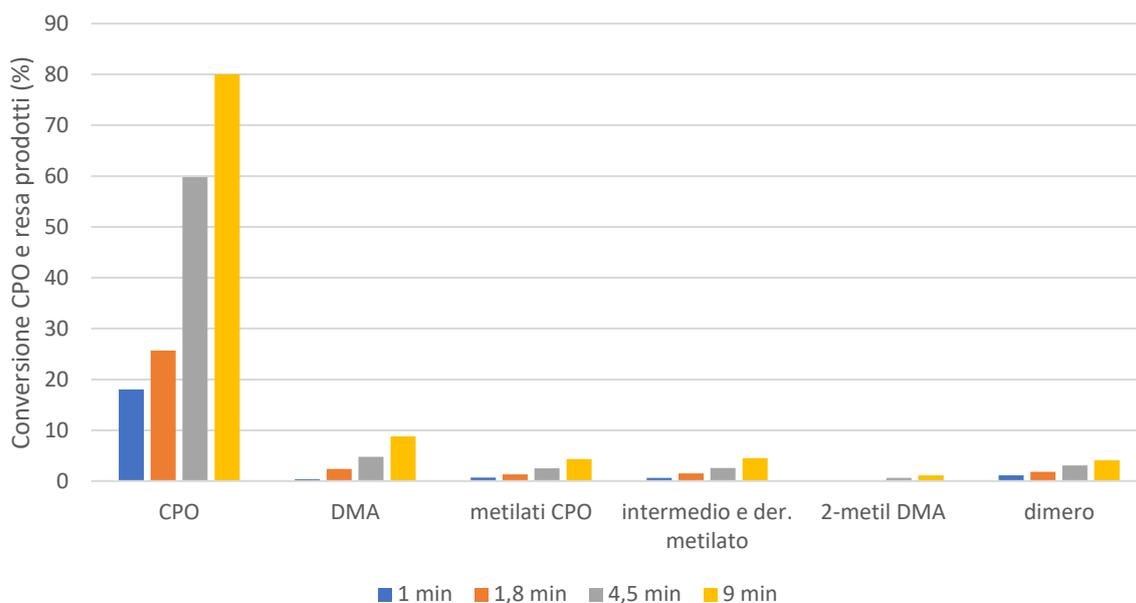


Figura 32 - Effetto del tempo di contatto sulla conversione del CPO e sulla resa di DMA; Condizioni: DMC:CPO = 10:1, catalizzatore  $\text{CeO}_2$  (81  $\text{m}^2/\text{g}$ ),  $T = 260$  °C,  $P_{\text{iniziale}} = 5$  bar.

Successivamente, mantenendo le condizioni della prova precedente (rapporto molare DMC/CPO pari a 10:1, temperatura di 260 °C, pressione di 40 bar e ceria commerciale da 81  $\text{m}^2/\text{g}$  come catalizzatore) è stata svolta una prova fissando il tempo di contatto a 9 minuti. La reazione è stata studiata per tempi lunghi al fine di evidenziare eventuali tendenze nella distribuzione dei prodotti dovute alla presenza di reazioni consecutive o disattivazioni del catalizzatore.

Come riportato nella Figura 33, con il protrarsi della reazione, dopo un assestamento iniziale, la conversione del ciclopentanone si assesta tra l'80 e 90 %. Tra i prodotti della reazione, il dimetiladipato risulta essere quello prodotto con la selettività più alta e mostra un andamento della resa crescente nel tempo.

Questo trend può essere spiegato in diversi modi: da un punto di vista della reazione il dimetiladipato può essere a sua volta intermedio di una reazione consecutiva, che con il tempo viene limitata dalla disattivazione del catalizzatore. Tuttavia, non

osserviamo il corrispettivo decremento in resa di altri prodotti analizzabili al gas-cromatografo, quindi questa ipotesi è, al momento, difficilmente verificabile. Un'altra spiegazione riguarda invece un possibile accumulo del dimetiladipato sulla superficie del catalizzatore o nelle linee dell'impianto, con il prodotto che viene progressivamente sempre più desorbito. A supporto di quest'ultima interpretazione, anche la resa del dimero del ciclopentanone (2-ciclopentilideneciclopentan-1-one) mostra un andamento crescente nel tempo. Questo potrebbe significare che DMA e dimero del ciclopentanone vengono maggiormente trattenuti sul catalizzatore e potrebbero essere i responsabili della formazione di prodotti pesanti che si depositano sia sul catalizzatore che nelle linee a valle del reattore, inficiando così i bilanci molari sul CPO (argomento che verrà approfondito di seguito).

D'altro canto, la somma delle rese dei prodotti metilati del ciclopentanone (2-metil ciclopentanone e 2,3-dimetil ciclopentanone), la somma delle rese dell'intermedio ed il suo derivato metilato (carbossimetilciclopentan-2-one e 3-metil carbossimetilciclopentan-2-one) e la resa in 2-metil dimetiladipato hanno un andamento costante nel tempo.

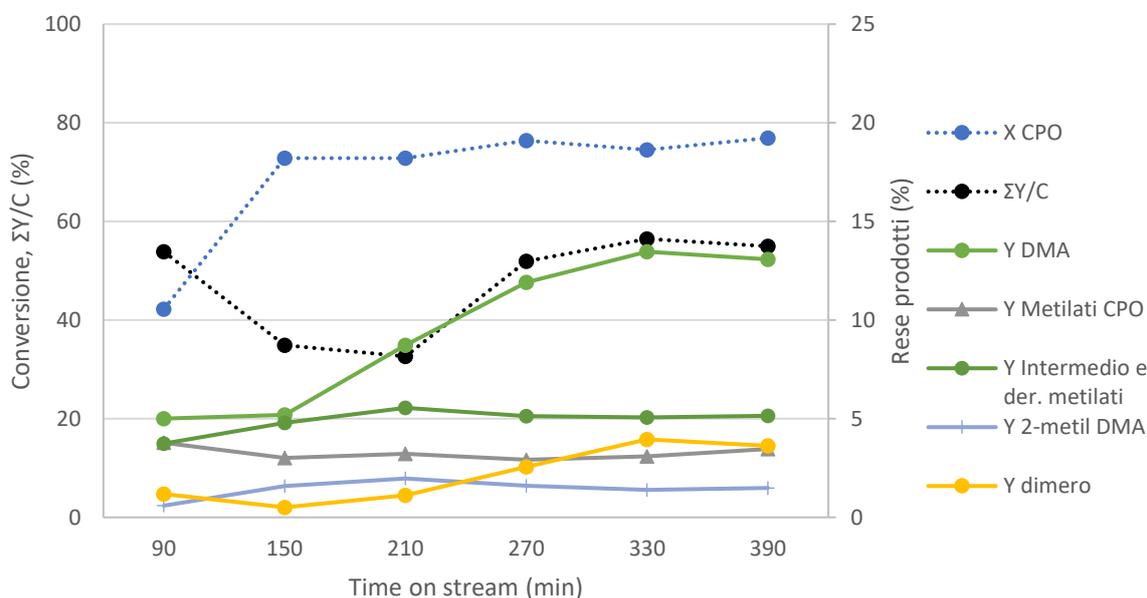


Figura 33 - Andamenti di conversione e rese nella reazione tra DMC e CPO a lunghi tempi;  
 Condizioni: DMC:CPO = 10:1, catalizzatore CeO<sub>2</sub> (81 m<sup>2</sup>/g), τ = 9 min, T = 260 °C, P = 5 bar  
 Nota: i valori delle rese sono da leggere sull'asse di destra, mentre la conversione ed il bilancio al carbonio, con linee tratteggiate, sono riportati sull'asse di sinistra.

Come anticipato in precedenza, diverse reazioni ed effetti contribuiscono ad intaccare il bilancio molare, valutato attraverso la somma delle rese dei prodotti derivati dal ciclopentanone divisa per la conversione di quest'ultimo, della nostra reazione. Questo si attesta tra il 40 ed il 50%, valori molto inferiori a quanto sperato. L'importante ammanco al bilancio può essere imputato a diversi effetti quali il già citato accumulo di prodotti (noti o pesanti) all'interno dell'impianto (sulla superficie del catalizzatore e sulle linee a valle del reattore) oppure alla formazione di prodotti pesanti in soluzione che, tuttavia, non vengono rintracciati dal sistema di analisi perché non vaporizzabili al GC o, infine, la formazione di prodotti leggeri e volatili che non vengono trattenuti nella miscela poi analizzata.

Per verificare quest'ultima ipotesi, la miscela uscente dall'impianto è stata fatta fluire in un pallone a due colli chiuso ermeticamente in cui vi era stata inserita una siringa da gas, utilizzata per campionare il gas in uscita, il quale è stato analizzato tramite un gascromatografo accoppiato ad uno spettrometro di massa. Questa analisi è stata utile perché ha mostrato la formazione di ciclopentene, non rilevato nella fase liquida, dimostrando, almeno in parte, come l'ammanco al bilancio sia legato anche alla formazione di questo prodotto. L'approfondimento degli ammanchi al bilancio è affrontato in seguito.

#### **4.5 Effetto del rapporto di alimentazione**

Una volta fissato il tempo di contatto, il secondo parametro studiato è stato l'effetto del rapporto di alimentazione dei reagenti sulla distribuzione dei prodotti. Con lo stesso catalizzatore impiegato nel test sui tempi di contatto sono state svolte tre prove distinte, con il rapporto molare dimetilcarbonato/ciclopentanone che è stato fatto variare da 10:1 a 15:1 ed infine 20:1. I risultati sono illustrati nella Figura 34, con alcune specie rappresentate aggregate per una maggior chiarezza.

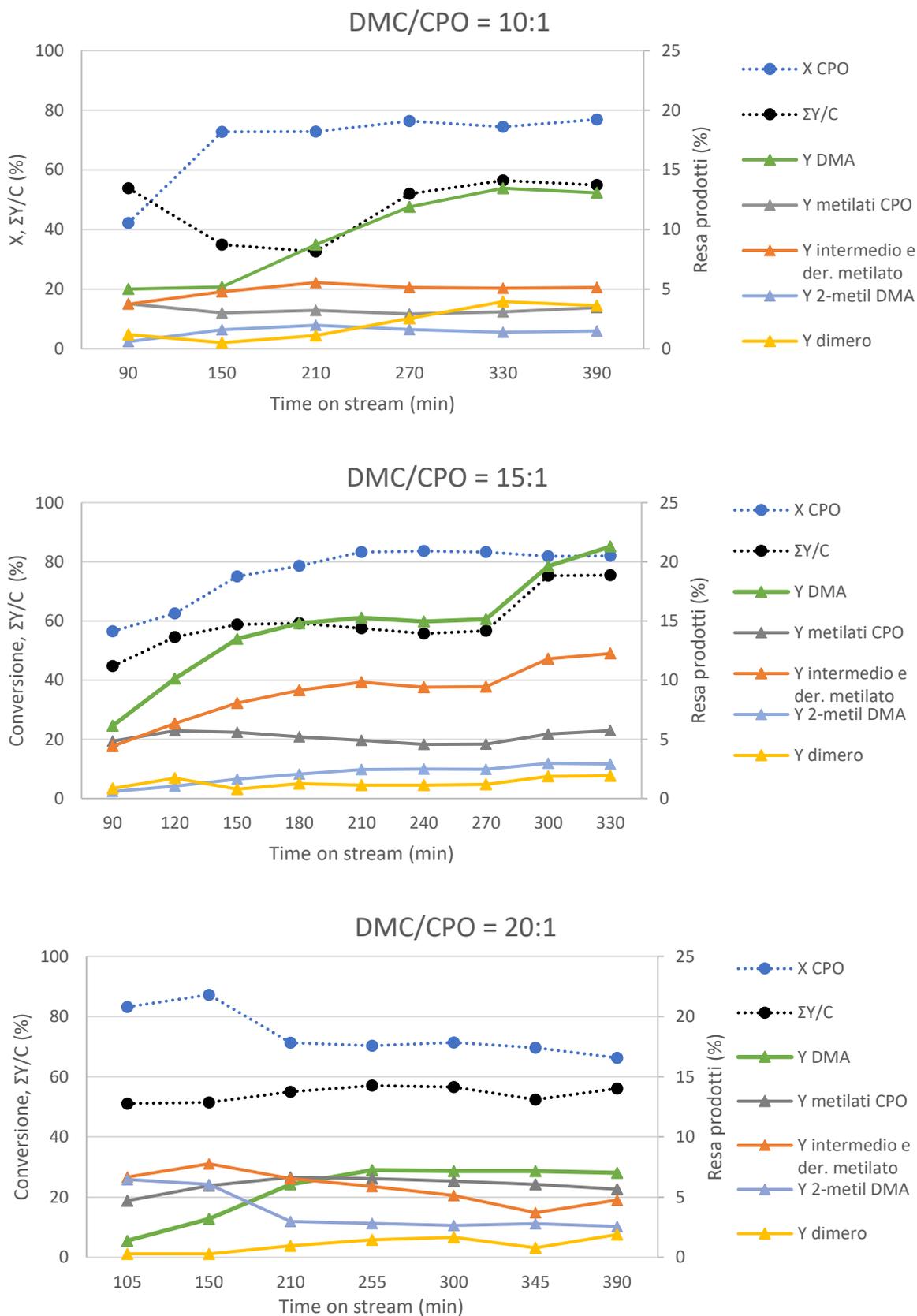


Figura 34 - Andamenti di conversione e rese nella reazione tra DMC e CPO a diversi rapporti molari; Condizioni: DMC:CPO = 10:1 (sopra), 15:1 (al centro), 20:1 (in basso), catalizzatore CeO<sub>2</sub> (81 m<sup>2</sup>/g), τ = 9 min, T = 260 °C, P = 5 bar  
Nota: i valori delle rese sono da leggere sull'asse di destra, mentre la conversione ed il bilancio al carbonio, con linee tratteggiate, sono riportati sull'asse di sinistra.

Osservando i risultati ottenuti si può notare come i valori di conversione del CPO sembrano non essere influenzati in maniera significativa dal diverso eccesso di DMC, fluttuando tra il 70 e l'85%. Questo potrebbe significare un effetto competitivo tra CPO e DMC per l'adsorbimento sui siti attivi del catalizzatore, ottenendo infatti il massimo dei valori di conversione per valori intermedi (rapporto molare alimentazione 1:15). Inoltre, l'andamento inizialmente crescente e poi stabile della resa in DMA è presente in tutte e tre le condizioni testate.

All'aumentare del rapporto molare tra DMC e CPO la quantità di prodotti metilati del ciclopentanone (2-metil ciclopentanone e 2,3-dimetil ciclopentanone) aumenta progressivamente, mentre la resa nel dimero del ciclopentanone (2-ciclopentilidene-ciclopentan-1-one), seppur sempre su percentuali minime, ha un andamento opposto. Questo risultato è in linea con quanto si poteva prevedere: aumentando infatti l'eccesso di dimetilcarbonato si aumenta la probabilità che agisca anche da agente metilante, al contrario, diminuendolo si aumenta la concentrazione del CPO in miscela, favorendone le reazioni di autocondensazione.

Viste le conversioni di ciclopentanone superiori all'80% e le rese in dimetiladipato leggermente più elevate (tra il 15 ed il 20%), è stato preso come riferimento per i confronti successivi il rapporto molare dimetilcarbonato/dimetiladipato 15:1.

#### 4.5.1 Bilancio al carbonio e studio dei prodotti pesanti

Nelle prove appena illustrate risulta un deficit nel bilancio molare del CPO che può essere attribuito, come già accennato, alla formazione sia di composti leggeri che non vengono trattenuti nella miscela analizzata, sia alla formazione di prodotti pesanti che non vengono volatilizzati e quindi non rilevati nelle analisi o che rimangono bloccati all'interno dell'impianto (nelle linee o sul catalizzatore), oppure ad una imprecisa valutazione dei fattori di risposta stimati per prodotti di cui non erano disponibili gli standard commerciali.

Per cercare di avvicinarsi ad una chiusura del bilancio sono state effettuate delle analisi termogravimetriche (TGA) sui catalizzatori scaricati (che si presentavano di un colore bruno, a differenza della colorazione chiara di partenza), al fine di valutare la quantità di pesanti adsorbiti. In questa analisi, una massa nota di campione viene riscaldata ad alte temperature, misurandone contemporaneamente le perdite di peso dovute al desorbimento o alla degradazione termica/ossidativa di eventuali sostanze presenti. In particolare, i campioni sono stati scaldati in aria fino a 720 °C con una rampa di

10 °C/min. Le perdite di peso che avvengono prima di 200 °C non vengono considerate nei calcoli relativi agli ammanchi al bilancio in quanto dovute principalmente a desorbimenti di sostanze leggere adsorbite sul catalizzatore quali acqua, dimetilcarbonato, metanolo etc.

Il termogravigramma ottenuto dall'analisi del catalizzatore impiegato nel test con rapporto dimetilcarbonato/ciclopentanone di 10:1 è riportato in Figura 35, nel quale sono riportati in blu anche i valori della derivata della curva ottenuta, per meglio evidenziare le temperature a cui la perdita di peso avviene più velocemente, cioè in corrispondenza dei massimi della derivata.

La presenza di due flessi nella curva, in corrispondenza dei massimi della derivata (rispettivamente a 300 e 420 °C), suggerisce che la degradazione dei prodotti pesanti, probabilmente derivati in gran parte da autocondensazioni del ciclopentanone, avvenga in due momenti distinti, con quelli meno fortemente adsorbiti, o semplicemente più soggetti a degradazione termica, che vengono rimossi a temperature più basse, e quelli più stabili (e probabilmente più pesanti e complessi) che vengono degradati ad una temperatura superiore. Anche se il primo flesso si trova ad una temperatura più elevata, si potrebbe ipotizzare che parte della prima perdita di peso sia dovuta all'ebollizione del dimetiladipato e del dimero del CPO, che hanno temperature di ebollizione tra i 220 ed i 240 °C.

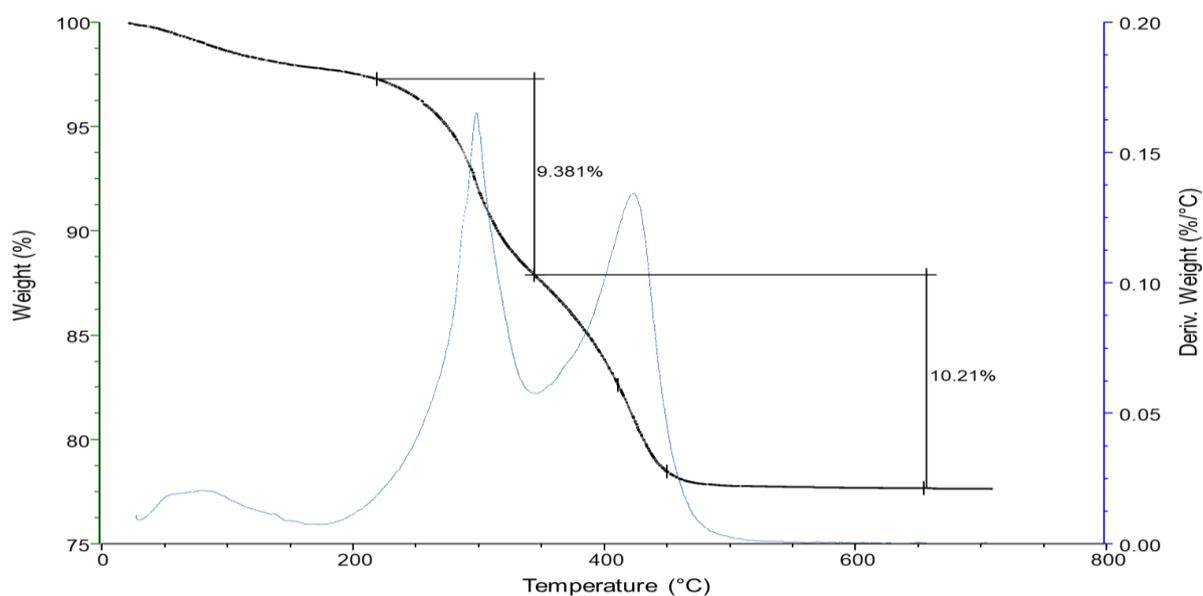


Figura 35 - Termogravigramma della ceria commerciale (area superficiale specifica 81 m<sup>2</sup>/g) impiegata nella prova con DMC/CPO = 10:1; In blu è riportato il valore della derivata.

Rapportando la perdita percentuale in massa alle moli di ciclopentanone alimentate in ciascuna prova (ipotizzando che la perdita in peso fosse interamente legata alla decomposizione di prodotti di condensazione del ciclopentanone), è stato possibile calcolare il contributo dei composti rimasti sul catalizzatore sugli ammanchi al bilancio molare sul CPO osservati nelle reazioni precedenti.

In Tabella 3 è riportato un resoconto riassuntivo sui bilanci al carbonio delle prove a diversi rapporti di alimentazione dei reagenti, riportati come valore medio, e dei contributi agli ammanchi dovuti alla deposizione di composti pesanti sui catalizzatori, calcolati con la TGA.

*Tabella 3 - Bilanci al carbonio medio e contributi all'ammacco misurati con la TGA.*

<b>DMC/CPO</b>	<b>ΣY/C medio</b>	<b>Perdita di peso misurata alla TGA</b>	<b>% CPO adsorbito (rispetto a quello alimentato)</b>	<b>ΣY/C medio + CPO adsorbito</b>
10:1	54%	20%	2,4%	56.4%
20:1	56%	15%	7,9%	63.9%

Dai risultati emerge come, in termini di deposizione di prodotti pesanti sul catalizzatore, i due estremi tra i rapporti di alimentazione provati non siano sostanzialmente diversi. Inoltre, è interessante notare come, considerando anche i pesanti quantificati con la TGA, i bilanci complessivi presentino ancora un ammanco circa del 40%.

Questo risultato sottolinea il fatto che una grossa parte di prodotti non venga rintracciata. Le ragioni possono essere molteplici, come la formazione di prodotti volatili, come il ciclopentene, che non sono trattenuti nel campione analizzato, oppure perché sono presenti molecole non analizzabili al GC perché non volatili, o ancora perché alcuni prodotti pesanti rimangono bloccati all'interno delle linee a valle del reattore a causa della scarsa solubilità nel DMC al diminuire della temperatura della miscela (infatti in uscita del reattore la miscela si raffredda fino a temperatura ambiente).

Ricordiamo inoltre che le reazioni vengono effettuate "in massa", con l'eccesso di DMC che si comporta sia come reagente che come solvente per le nostre reazioni. Emerge quindi la necessità di andare a modulare attentamente le caratteristiche del catalizzatore al fine di minimizzare la formazione di prodotti pesanti legati a reazioni di

condensazioni consecutive e di mettere a punto strategie che favoriscano l'uscita dei prodotti dall'impianto.

Durante le operazioni di arresto, depressurizzazione e pulizia dell'impianto è stata osservata la fuoriuscita di un solido sotto forma di precipitato molto fine di colore bruno. Al fine di approfondire la natura di tale solido, con tutta probabilità facente parte dei prodotti pesanti che si formano e si fermano all'interno dell'impianto e sulla superficie del catalizzatore, sono stati svolti alcuni test. Innanzitutto, è stata testata la solubilità del precipitato in alcuni solventi come acqua e toluene. Nel primo caso l'acqua non è risultata miscibile con la miscela uscente dal reattore e non è stata rilevata nessuna estrazione di componenti nella fase acquosa, mentre il toluene si è dimostrato efficace nel solubilizzare completamente il solido formato.

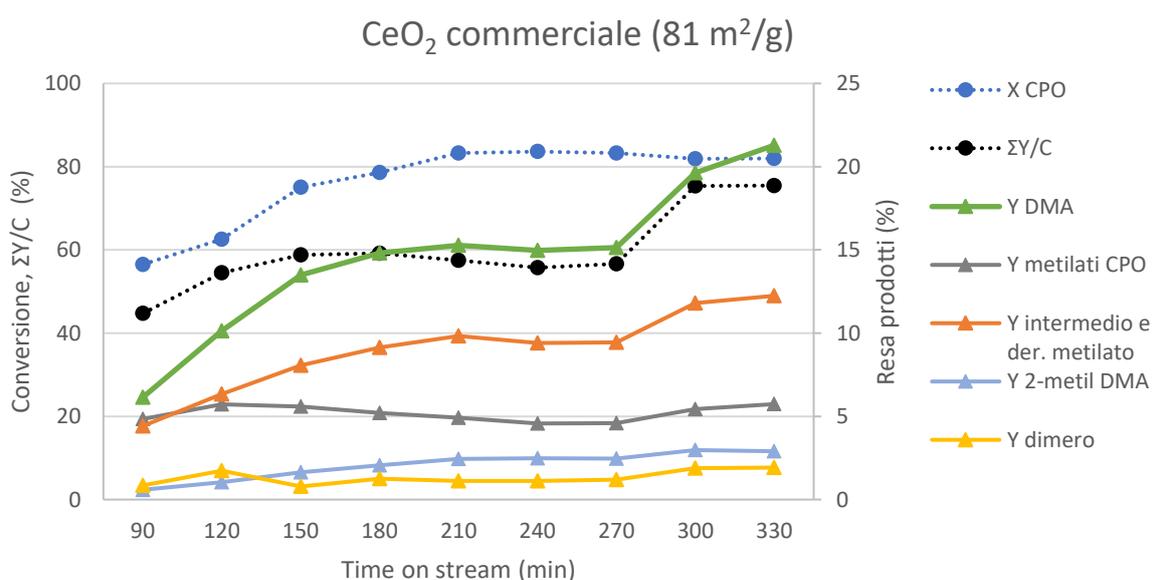
A seguito di tale osservazione, l'impianto è stato lavato con toluene a 50 °C per cercare di rimuovere quanto più solido possibile dalle linee. La soluzione ottenuta, di colore bruno, è stata iniettata allo spettrometro di massa. L'analisi ha mostrato grandi quantità dei prodotti della reazione, principalmente dimetiladipato ed il dimero del CPO, rivelando come la resa del prodotto di interesse sia in realtà maggiore di quella calcolata, ma venga apparentemente diminuita dall'accumulo del dimetiladipato all'interno delle linee dell'impianto. Il resto della soluzione di lavaggio ottenuta è stato poi tirato a secco per cercare di quantificare il solido rimosso dall'impianto e, con un calcolo analogo a quello sfruttato per la TGA, è stato possibile calcolare il contributo di tale solido sull'ammanto al bilancio al carbonio, che è risultato essere pari al 22,5%. Sommando il contributo della TGA e del lavaggio dell'impianto con toluene, al bilancio molare del CPO si raggiunge circa l'80% del bilancio, segno che una quota non trascurabile di prodotti non è ancora stata rintracciata. Una parte del solido ottenuto dalla soluzione di lavaggio è stata poi ridisciolta e sottoposta a spettrometria di massa con ionizzazione ad elettrospray (ESI-MS).

Questa analisi ha portato all'identificazione di prodotti con pesi molecolari pari a 174, 254, 320 e 346 g/mol. A parte il primo dato, con tutta probabilità relativo al dimetiladipato, le altre masse sono relative a prodotti pesanti che possono risultare da policondensazioni del ciclopentanone (policondensati a 4-5 anelli) o a composti pesanti formati attraverso reazioni consecutive sul prodotto. Questa analisi evidenzia prima di tutto il fatto che una parte del dimetiladipato formato viene trattenuta all'interno dell'impianto, ed in secondo luogo conferma la formazione di composti pesanti non rilevabili al GC.

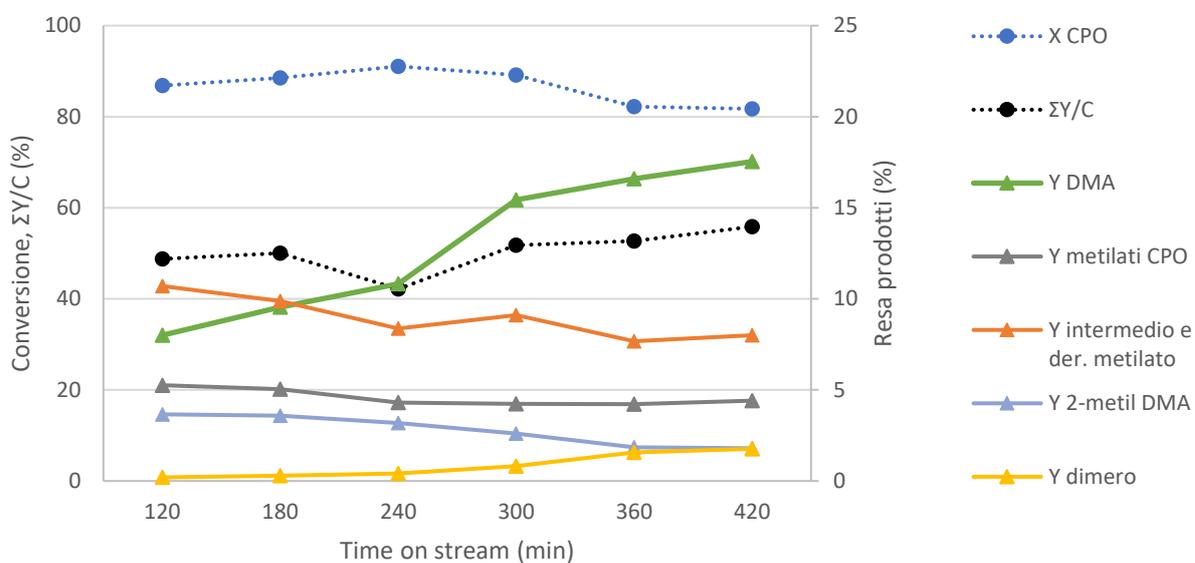
## 4.6 Confronto tra catalizzatori

Una volta fissato il rapporto di alimentazione ottimale, un ulteriore confronto è stato effettuato tra diversi catalizzatori. Oltre alla già testata ceria ( $\text{CeO}_2$ ) commerciale avente area superficiale specifica pari a  $81 \text{ m}^2/\text{g}$ , sono stati testati una ceria di sintesi (area superficiale specifica di  $102 \text{ m}^2/\text{g}$ ), una zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) di sintesi (area superficiale specifica di  $108 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ed infine un ossido di magnesio di sintesi (area superficiale specifica di  $70 \text{ m}^2/\text{g}$ ). I test sono stati svolti nelle medesime condizioni (rapporto molare dimetilcarbonato/ciclopentanone 15:1,  $\tau = 9 \text{ min}$ ,  $T = 260 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 40 \text{ bar}$ ), cambiando solo il catalizzatore.

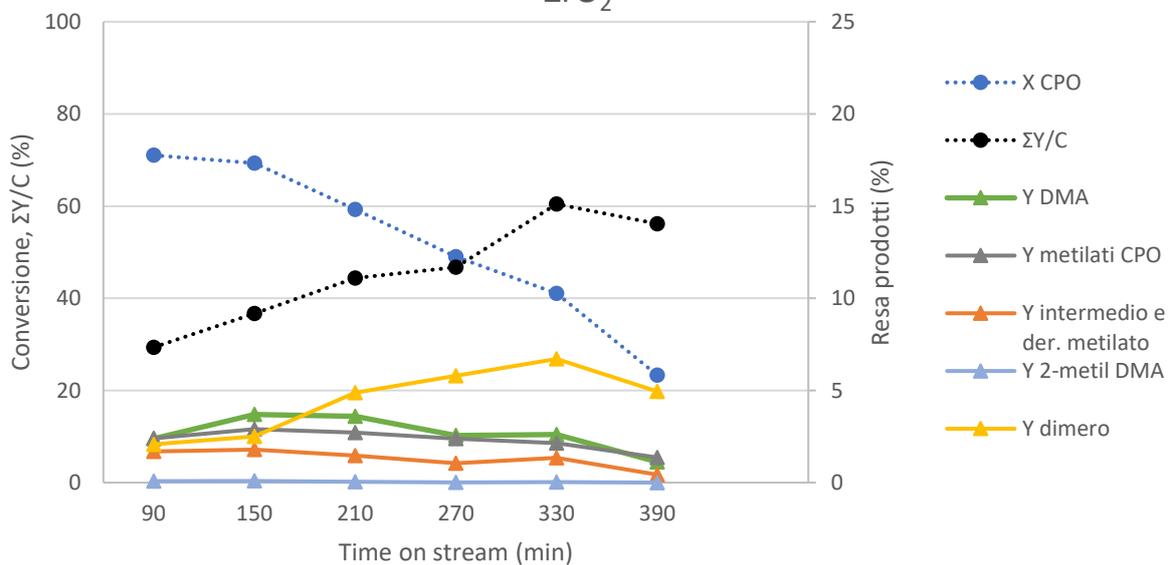
I risultati ottenuti sono mostrati nei grafici seguenti (Figura 36), riportando, come nelle rappresentazioni precedenti, i prodotti metilati del ciclopentanone (2-metil ciclopentanone e 2,5-dimetil ciclopentanone) aggregati, l'intermedio ed il suo derivato metilato (carbossimetilciclopentan-2-one ed il 3-metil carbossimetilciclopentan-2-one) aggregati, il 2-metil dimetiladipato, la resa del dimero del ciclopentanone (2-ciclopentilidene-ciclopentan-1-one) ed il bilancio al carbonio, oltre alla conversione del ciclopentanone ed alla resa del dimetiladipato. È importante notare come, ad eccezione del caso della zirconia, la resa in dimetiladipato abbia un andamento crescente che poi si stabilizza, la cui spiegazione potrebbe risiedere, come accennato in precedenza, in un iniziale accumulo del prodotto sulla superficie del catalizzatore, con progressivo desorbimento all'aumentare del tempo di reazione.



### CeO<sub>2</sub> di sintesi (102 m<sup>2</sup>/g)



### ZrO<sub>2</sub>



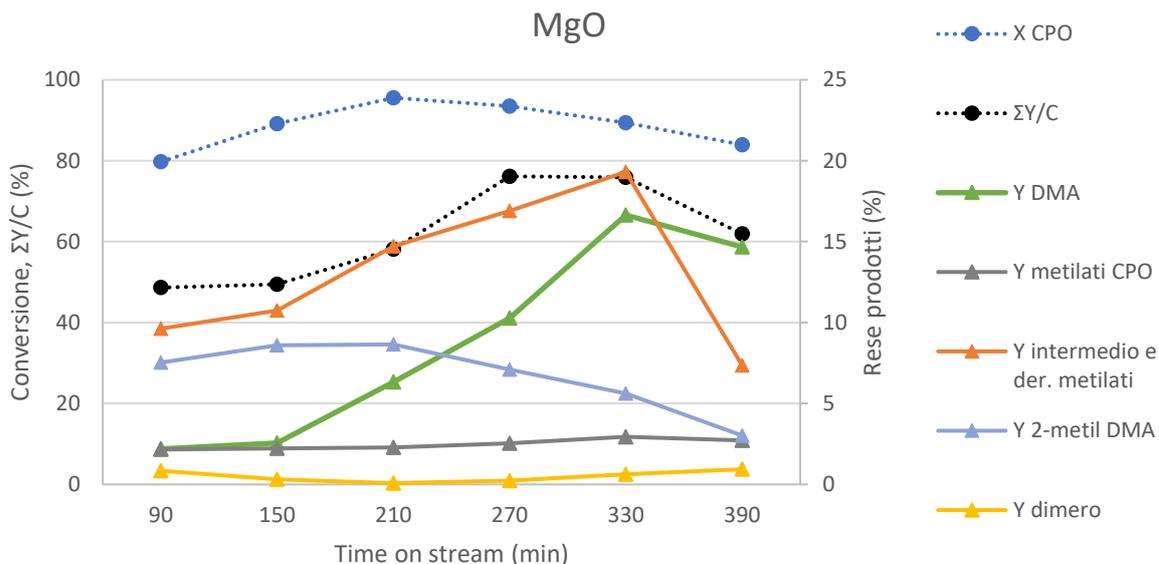


Figura 36 - Confronto tra diversi catalizzatori;  
 Condizioni: rapporto molare DMC:CPO = 15:1,  $\tau = 9$  min,  $T = 260$  °C,  $P = 5$  bar  
 Nota: i valori delle rese sono da leggere sull'asse di destra, mentre la conversione ed il bilancio al carbonio, con linee tratteggiate, sono riportati sull'asse di sinistra.

Per favorire un confronto più diretto tra i diversi catalizzatori sono riportati di seguito dei raffronti tra le diverse rese dei prodotti (Figura 37). Per semplicità sono riportati valori medi, anche se è d'obbligo ricordare che, dato che alcune specie non hanno un andamento costante nel tempo, si tratta di una approssimazione.

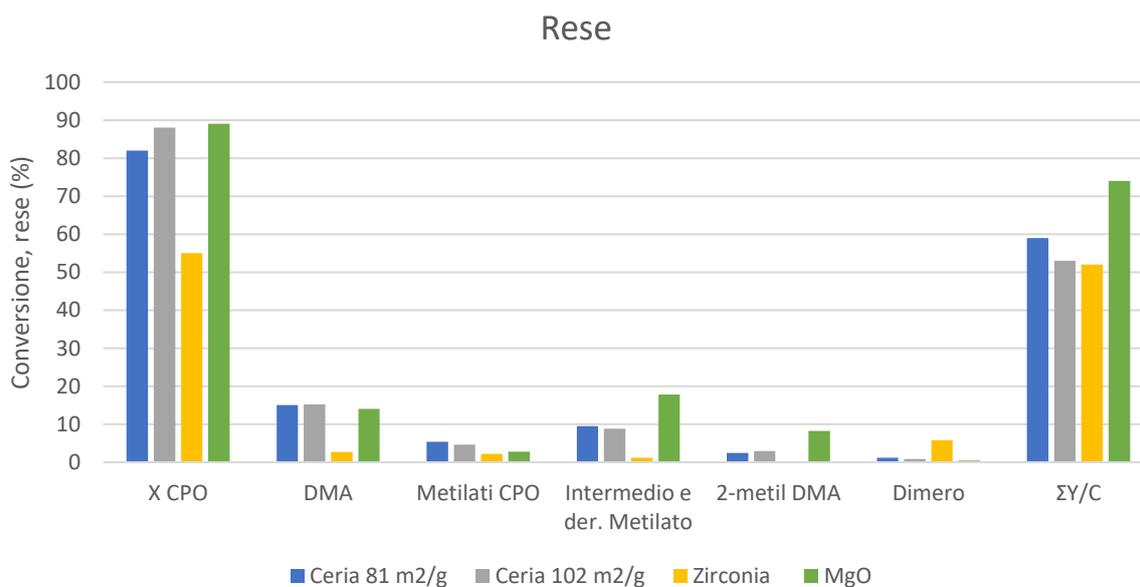


Figura 37 - Confronto tra le rese medie ottenute da diversi catalizzatori;  
 Condizioni: rapporto molare DMC:CPO = 15:1,  $\tau = 9$  min,  $T = 260$  °C,  $P = 5$  bar.

Per quanto riguarda la conversione di ciclopentanone, i catalizzatori non mostrano spiccate differenze, attestandosi tutti su valori tra l'80 ed il 92%, eccezion fatta per la zirconia (55%) che, presentando caratteristiche meno basiche rispetto agli altri ossidi, risulta meno efficiente nell'estrazione dell'idrogeno in posizione alfa del ciclopentanone, attivandolo quindi in misura minore.

Per quanto riguarda la resa e la selettività in dimetiladipato, il catalizzatore migliore pare essere la ceria, per la quale la differenza di area superficiale tra quella commerciale (81 m<sup>2</sup>/g) e quella sintetizzata in laboratorio (102 m<sup>2</sup>/g) sembra non incidere in maniera apprezzabile, con valori di resa di poco inferiori al 20%. L'ossido di magnesio, dalla maggior forza basica, fornisce risultati leggermente inferiori in termini di resa in dimetiladipato, anche se molto vicini a quelli dei primi due catalizzatori, ma risulta essere il catalizzatore che fornisce i migliori bilanci molari di CPO. La zirconia, invece, risulta essere il catalizzatore meno efficace sia in termini di resa in dimetiladipato (inferiore al 5%), che per quanto riguarda i bilanci molari di CPO, probabilmente a causa della presenza di coppie coniugate acido-base di Lewis che sembrano promuovere in misura minore la reazione desiderata, favorendo invece reazioni parassite come le autocondensazioni del CPO e la formazione di prodotti pesanti.

Per quanto riguarda la formazione di prodotti metilati del ciclopentanone (2-metil ciclopentanone e 2,5-dimetil ciclopentanone) le rese e le selettività più elevate sono quelle della ceria commerciale, mentre le più basse sono quelle ottenute con l'ossido di magnesio (sotto al 4%), con gli ossidi di cerio e la zirconia che si discostano poco l'un l'altro, con rese tra il 4 ed il 7%.

La formazione dell'intermedio e soprattutto del suo derivato metilato (carbossimetilciclopentan-2-one ed il 3-metil carbossimetilciclopentan-2-one) e di 2-metil dimetiladipato risulta invece prevalente nel caso dell'ossidi di magnesio rispetto agli altri catalizzatori.

La formazione del dimero del ciclopentanone (2-ciclopentilidene-ciclopentan-1-one) prevale invece nel caso della zirconia, con resa del 7%, mentre è praticamente trascurabile nel caso degli altri catalizzatori, con rese al di sotto del 3%.

## 4.7 Prove sul meccanismo

Per cercare di approfondire il percorso ed il meccanismo della reazione sono stati poi svolti alcuni test mirati in particolare alimentando direttamente intermedi e prodotti nelle condizioni di reazione. Per semplicità alcuni di questi test sono stati effettuati nel sistema batch (autoclave).

### 4.7.1 Reazione tra carbossimetilciclopentan-2-one e metanolo

Un primo test, svolto in condizioni discontinue, è stato effettuato per confermare l'ipotesi che prevede la formazione di carbossimetilciclopentan-2-one ('intermedio') e la sua successiva reazione con metanolo nello step finale per la formazione del dimetiladipato.

A tal fine, una miscela di metanolo e carbossimetilciclopentan-2-one, in rapporto molare 40:1, è stata fatta reagire per 3 ore a 200 °C (la temperatura è stata limitata al fine di limitare l'incremento di pressione autogena che, in queste condizioni si assesta a 40 bar), partendo da una pressione iniziale di N<sub>2</sub> di 5 bar, agitando a 800 rpm. Come catalizzatore è stata utilizzata ceria commerciale con area superficiale specifica di 81 m<sup>2</sup>/g, caricata in una quantità pari al 20% in massa rispetto all'intermedio, il reagente limitante (Figura 38).

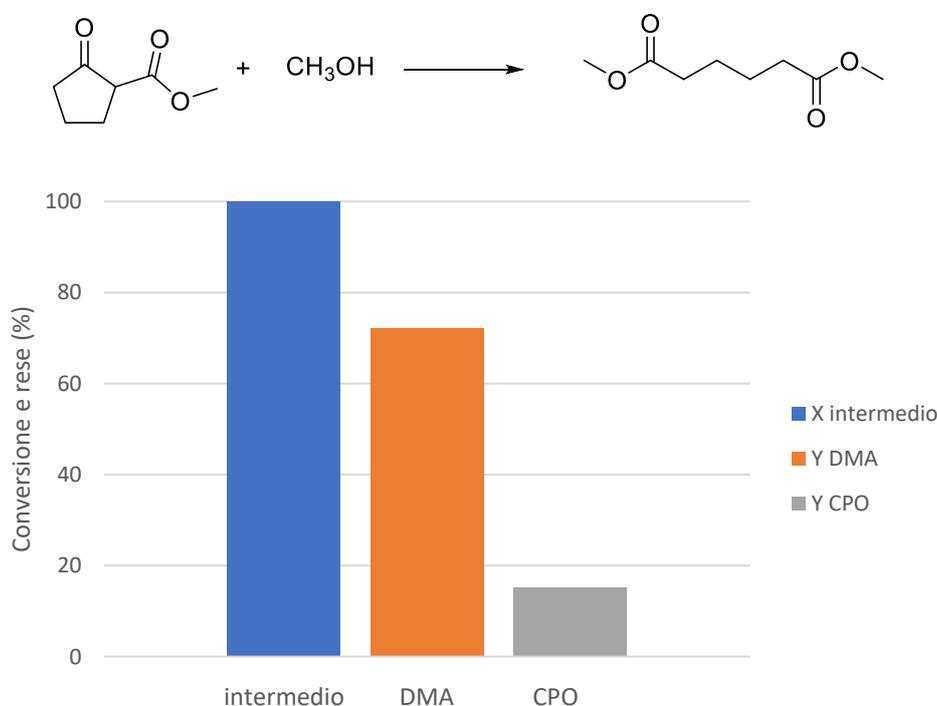


Figura 38 - Reazione tra carbossimetilciclopentan-2-one e metanolo e risultati ottenuti  
Condizioni: rapporto molare metanolo/intermedio = 40:1, catalizzatore CeO<sub>2</sub> (81 m<sup>2</sup>/g, 20%wt),  
T = 200 °C, t = 3 h, P<sub>iniziale</sub> = 5 bar.

I risultati ottenuti hanno mostrato completa conversione dell'intermedio carbossimetilciclopentan-2-one ed una resa eccellente in dimetiladipato, pari al 73%. Questo risultato può essere considerato una conferma del meccanismo ipotizzato che prevede l'attacco nucleofilo del metanolo al carbonio carbonilico dell'intermedio, con conseguente apertura dell'anello e formazione del DMA.

È importante anche non trascurare la formazione di ciclopentanone, con una resa del 15%, che potrebbe indicare la presenza di reazioni inverse alla reazione desiderata in grado di riformare CPO. Questo aspetto verrà approfondito nel capitolo seguente.

#### 4.7.2 Reazioni inverse e consecutive sul dimetiladipato

Un ulteriore test è stato invece effettuato in condizioni continue, con il duplice obiettivo di verificare l'eventuale presenza di una reazione inversa sul dimetiladipato che formasse nuovamente CPO e di investigare se la formazione dei prodotti metilati del DMA, principalmente 2-metil dimetiladipato e 2,5-dimetil dimetiladipato, siano effettivamente da attribuirsi a reazioni consecutive. I risultati principali sono riportati in Figura 39.

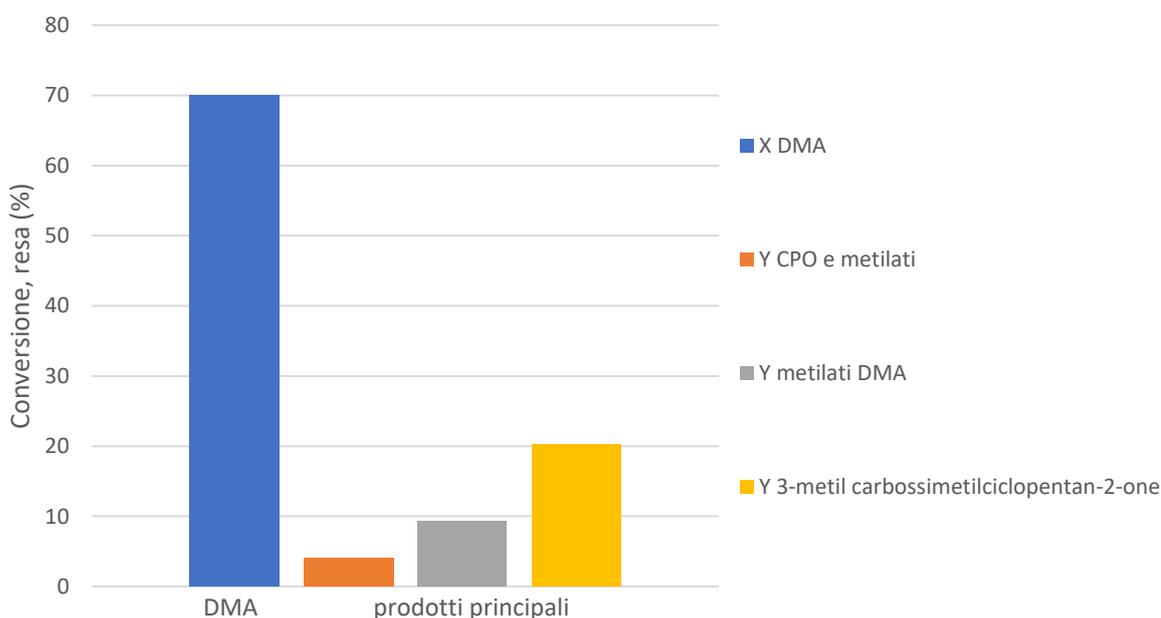


Figura 39 – Reazione da dimetiladipato a ciclopentanone e reazioni di metilazione di dimetiladipato e ciclopentanone.

Condizioni: rapporto molare DMC/CPO = 15:1, catalizzatore: CeO<sub>2</sub> di sintesi (area superficiale specifica 102 m<sup>2</sup>/g),  $\tau$  = 9 min, T = 260 °C, P = 40 bar.

La prova è stata svolta alimentando una miscela dimetilcarbonato e dimetiladipato in rapporto molare 15:1, che risultano essere miscibili tra loro, in presenza di ceria di sintesi (area superficiale specifica 102 m<sup>2</sup>/g), con un tempo di contatto pari a 9 minuti. La temperatura è stata fissata a 260 °C e la pressione a 40 bar.

La distribuzione dei prodotti è rimasta pressoché invariata nel tempo, perciò nella Figura 39 sono riportati valori medi ed aggregati per tipo di prodotto. La conversione del dimetiladipato, pari al 70% dimostra che non si tratta di un prodotto finale stabile ma che, nelle condizioni di reazione in cui è stato prodotto nei test precedenti, è soggetto ad ulteriori trasformazioni consecutive, o che, in aggiunta, rimanga fortemente adsorbito sul catalizzatore all'interno del reattore. In particolare, una delle reazioni principali è la reazione inversa a quella studiata in questo lavoro di tesi, con la formazione di ciclopentanone tramite la reazione di Dieckmann e successiva decarbossilazione del beta cheto estere ("intermedio") formato.

Le successive reazioni di metilazione ad opera del dimetilcarbonato, con formazione di 2-metil ciclopentanone, 2,5-dimetil ciclopentanone e 2,2,5-trimetil ciclopentanone, con rese pari a 0,4% per il ciclopentanone e 1,7%, 1,6% e 0,4% rispettivamente per il mono-, il di- ed il tri-metilato, per una resa totale attorno al 4%, possono contribuire a spostare eventuali equilibri verso la formazione dei prodotti metilati, promuovendo la conversione del DMA.

Collegata alla Dieckmann vi è anche la formazione di 3-metil carbossimetilciclopentan2-one ("intermedio metilato") con una resa stimata attorno al 20%. Anche questo prodotto, legato alla reazione di metilazione dell'intermedio con DMC può agire spostando eventuali equilibri e promuovendo la conversione del DMA. È necessario ricordare infatti che le reazioni di metilazione tramite DMC portano alla formazione di un anione carbossimetile (co-prodotto della metilazione), instabile. Questo decomponendo a CO<sub>2</sub> e metanolo rende la reazione di metilazione una reazione irreversibile.

L'intermedio metilato è a sua volta un prodotto intermedio, in quanto può decomporre per dare metil-CPO oppure può reagire con il metanolo (co-prodotto di molteplici reazioni) per dare il 2-metil dimetiladipato. Questo, con una resa pari all'8% circa, rappresenta il principale prodotto delle reazioni consecutive o dell'intermedio metilato (come già descritto) o del DMA tramite un'ennesima reazione di metilazione con DMC (che può portare all'ottenimento anche di 2,5-dimetil dimetiladipato, osservato con rese attorno all'11).

Il dimetiladipato non è quindi stabile nelle condizioni di reazione, ma è soggetto a reazioni che possono contribuire a diminuirne la resa finale. Il complesso schema di reazione ipotizzato è riportato di seguito (Figura 40).

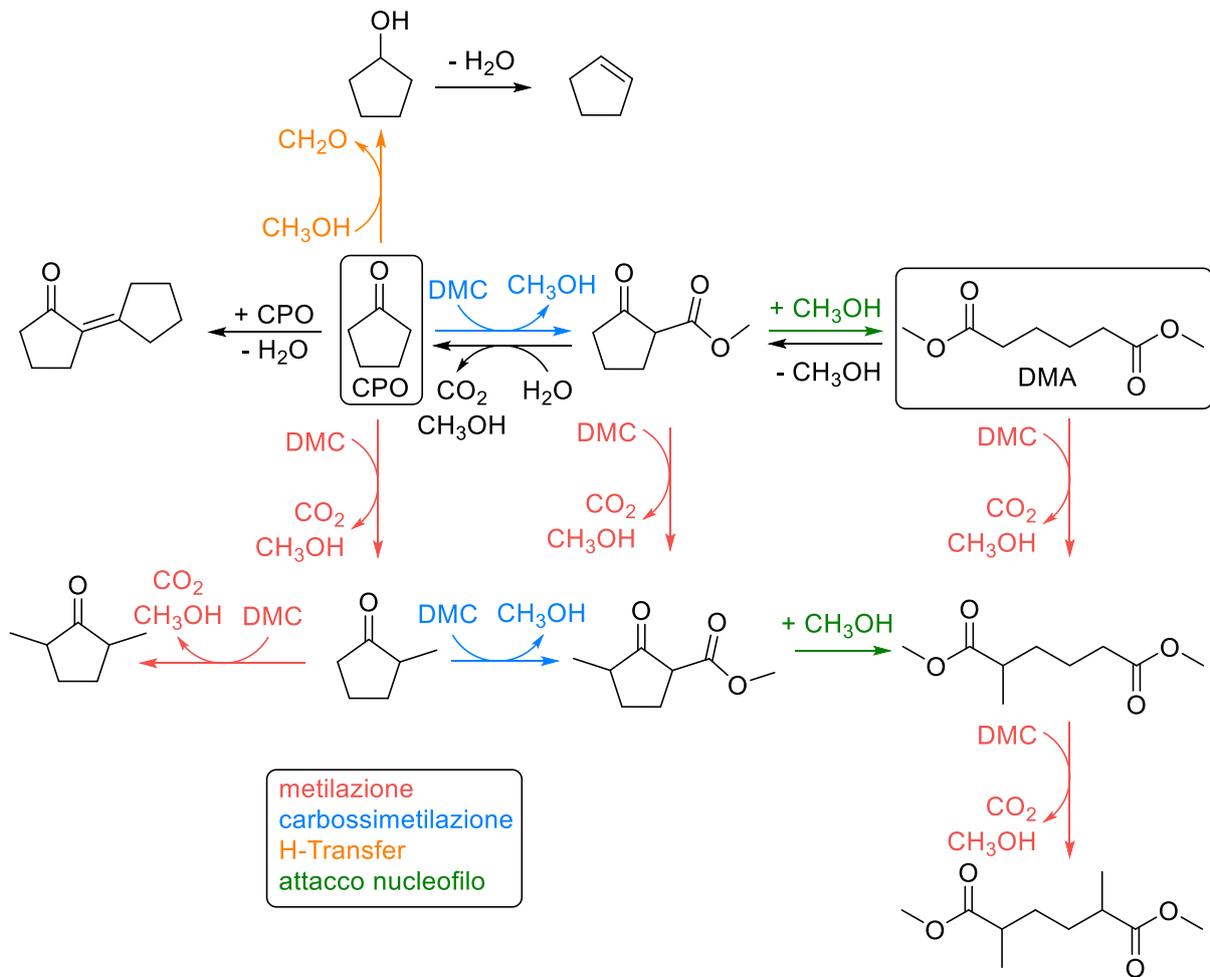


Figura 40 - Schema di reazione generale.

#### 4.7.3 Reazione tra 2-metil ciclopentanone e dimetilcarbonato

Un'altra prova puntuale, svolta in condizioni continue, è stata la reazione tra 2-metil ciclopentanone e dimetilcarbonato, finalizzata a verificare che la formazione di 2-metil dimetiladipato non sia dovuta esclusivamente alla metilazione del dimetiladipato ad opera del dimetilcarbonato, ma anche dalla reazione del 2-metil ciclopentanone con il dimetilcarbonato in una reazione analoga a quella studiata tra ciclopentanone e dimetilcarbonato (Figura 41).

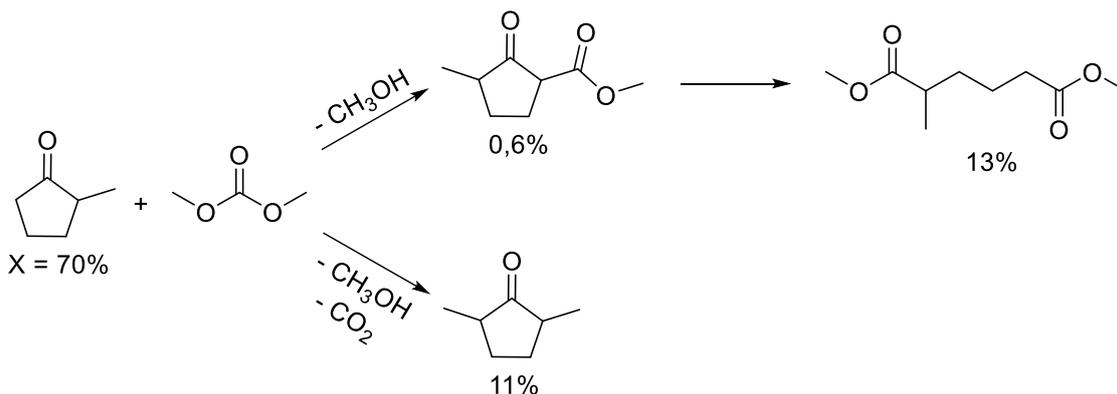


Figura 41 - Reazione tra 2-metil CPO e DMC e principali prodotti con rispettive rese ottenute  
Condizioni: rapporto molare DMC/CPO = 15:1, catalizzatore:  $\text{CeO}_2$  di sintesi (area superficiale specifica  $102 \text{ m}^2/\text{g}$ ),  $\tau = 9 \text{ min}$ ,  $T = 260 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 40 \text{ bar}$ .

In maniera del tutto analoga alla reazione tra DMC e CPO, questa reazione porta alla formazione del 2-metil dimetiladipato, confermando che la formazione di questo prodotto non avviene solamente per la metilazione consecutiva del dimetiladipato, ma anche come reazione a partire dal 2-metil CPO.

#### 4.7.4 Verifica dell'assenza di un meccanismo alternativo con decarbonilazione

Un ultimo test, svolto in condizioni discontinue, è servito ad indagare un possibile meccanismo ipotizzato che prevede una doppia carbossimetilazione del ciclopentanone ed una successiva decarbonilazione, con la riduzione ad opera di una reazione di hydrogen transfer (H-transfer) ad opera del metanolo (agente riducente: H-donor) cogenerato nei primi step (Figura 42).

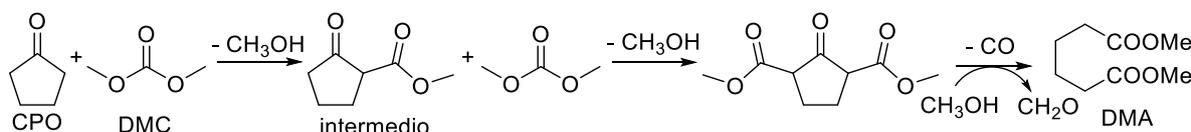


Figura 42 - Percorso di reazione via doppia carbossimetilazione e decarbossilazione.

La prova è stata svolta facendo reagire una miscela DMC/CPO in rapporto molare 15:1 a 260 °C per 3 ore. Per favorire lo step finale, di tipo redox, è stato deciso di aggiungere H<sub>2</sub> ad una pressione iniziale di 10 bar ed un catalizzatore redox a base di platino supportato su zirconia (5% Pt/ZrO<sub>2</sub>). Il catalizzatore è stato caricato in modo tale che la massa caricata fosse equivalente al 5% rispetto al ciclopentanone.

Alla temperatura di reazione, la pressione ha raggiunto il valore di 40 bar. Al termine della reazione, dopo aver raffreddato a temperatura ambiente, la pressione registrata, pari a 12 bar, ha indicato un basso consumo di H<sub>2</sub> e la formazione di prodotti leggeri e volatili.

I risultati ottenuti hanno mostrato come, a fronte di una conversione del ciclopentanone del 62%, la resa in dimetiladipato si attesti a valori pari solo all'1. Inoltre sono stati rilevati altri prodotti quali il dimero del ciclopentanone (2-ciclopentilidene-ciclopentan-1-one), 3-metil carbossimetilciclopentan-2-one, 2-metil ciclopentanone e carbossimetilciclopentan-2-olo, con rese rispettivamente pari a 17%, 3,6%, 1,3%, e 1,2% (Figura 43), e tracce di ciclopentanololo.

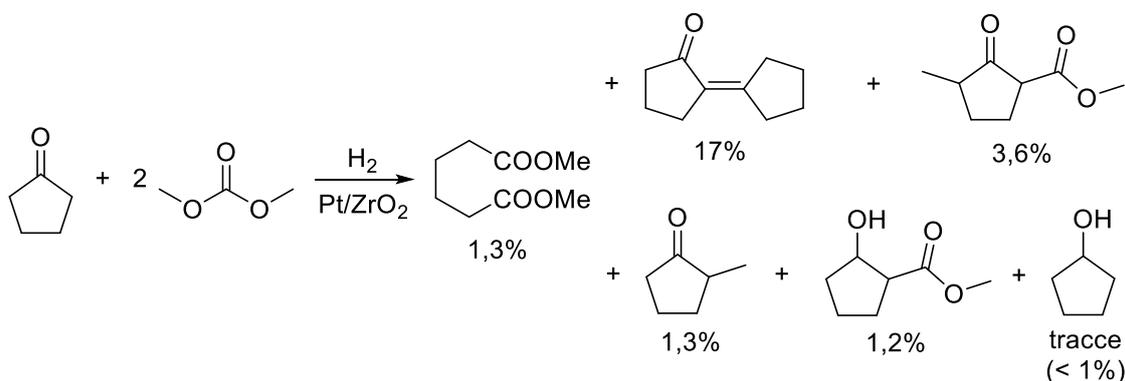


Figura 43 - Reazione tra CPO e DMC in presenza di H<sub>2</sub> e prodotti ottenuti con rispettive rese  
 Condizioni: rapporto molare DMC/CPO = 15:1, catalizzatore: Pt/ZrO<sub>2</sub> (5%wt), P<sub>iniziale</sub> H<sub>2</sub> = 10bar,  
 T = 260 °C, t = 3 h

Il risultato ottenuto pare smentire l'ipotesi del meccanismo redox, con la bassa quantità di dimetiladipato generato imputabile probabilmente all'attività della zirconia secondo il meccanismo 'tradizionale'.

## 5 CONCLUSIONI

Lo studio della reazione tra dimetilcarbonato e ciclopentanone per la produzione di dimetiladipato, ancora poco approfondita in letteratura, è stato condotto, dopo primi test esplorativi in batch, su un impianto operante in continuo, in fase liquida ed in pressione, condizioni mai riportata in letteratura fino ad ora. Al meglio della nostra conoscenza, tutti gli studi precedenti riguardo questa reazione sono stati svolti infatti su impianti discontinui.

I principali vantaggi dei processi continui rispetto a quelli discontinui risiedono nel fatto che, una volta avviato l'impianto, si lavora sempre allo stato stazionario, evitando le ripetute fasi di carico, avviamento, arresto e scarico dell'impianto. Questo rappresenta un vantaggio in termini di tempo, di omogeneità del prodotto (a meno di disattivazioni del catalizzatore o sporcamenti), e soprattutto a livello di sicurezza: sono infatti le fasi di avviamento ed arresto quelle più rischiose a livello di sicurezza. Per produzioni di grandi volumi e non stagionali, come il mercato del dimetiladipato richiede, un processo continuo sarebbe quindi largamente vantaggioso rispetto ad uno discontinuo. Dallo studio della reazione in condizioni continue è emerso come, nel range indagato, la conversione del ciclopentanone e la resa del dimetiladipato crescano all'aumentare del tempo di contatto.

Per quanto riguarda il rapporto molare con cui vengono alimentati i reagenti, il rapporto 15:1 tra dimetilcarbonato e ciclopentanone è risultato essere il miglior compromesso tra resa del prodotto di interesse e sottoprodotti dati da reazioni di autocondensazione del ciclopentanone e reazioni di metilazione date dall'eccesso di dimetilcarbonato.

Per quanto riguarda il catalizzatore, ne sono stati confrontati diversi, commerciali e non, con quelli aventi caratteristiche più basiche come MgO e CeO<sub>2</sub> che sono risultati più efficaci nella produzione di dimetiladipato rispetto ad altri con caratteristiche meno basiche, come ZrO<sub>2</sub>.

Sono stati condotti studi anche sul meccanismo e sullo schema di reazione che hanno permesso di confermare l'ipotesi che prevede una iniziale carbossimetilazione del ciclopentanone e la successiva apertura del ciclo a seguito dell'attacco del metanolo, coprodotto nel primo step, sul carbonile.

Sono stati inoltre approfonditi i percorsi che portano alla formazione dei prodotti metilati (2-metil ciclopentanone, 2,5-dimetil ciclopentanone, 2,2,5-trimetil ciclopentanone,

2-metil dimetiladipato, 2,5-dimetil dimetiladipato e 3-metil carbossimetilciclopentan-2-one).

È stato scoperto infine che il dimetiladipato non è un prodotto stabile e nelle condizioni di reazione è soggetto alla reazione inversa (reazione di Dieckmann), che lo ritrasforma nell'intermedio metilato e in altri prodotti, in particolare anche in ciclopentanone e derivati metilati.

La reazione studiata è quindi molto interessante sotto diversi aspetti, primo fra tutti i volumi di mercato del prodotto. A questo si aggiungono caratteristiche che la rendono particolarmente sostenibile ed aderente ai principi della green chemistry, ad esempio il fatto che entrambi i reagenti non siano particolarmente pericolosi ed onerosi da gestire, e che siano ottenibili in maniera sostenibile da biomasse o anidride carbonica, l'assenza di solventi e la totale efficienza atomica della reazione principale. Tuttavia, è una reazione estremamente complessa in cui le condizioni di reazione e le caratteristiche acido-base del catalizzatore dovranno essere opportunamente modulate in modo da aumentare le rese in DMA limitando le principali reazioni parassite di metilazione con DMC e policondensazione del CPO. I risultati riportati in questo elaborato devono essere considerati quindi come dati preliminari per successivi sviluppi ed approfondimenti.

Uno studio che sarebbe necessario svolgere è la verifica del regime cinetico della reazione nelle condizioni impiegate, per essere certi che i risultati ottenuti non siano influenzati da limitazioni diffusive dei reagenti o dei prodotti. Questo test si potrebbe effettuare ad esempio raddoppiando sia il flusso che il volume del catalizzatore per mantenere invariato il tempo di contatto, verificando l'assenza di differenze nei valori di conversione, resa e distribuzione dei prodotti. Altri studi futuri su questa reazione potrebbero approfondire l'effetto della temperatura o dell'ulteriore aumento del tempo di contatto rispetto a quelli provati sulla resa e la distribuzione dei prodotti. Si potrebbe inoltre allargare il campo dei reagenti investigati impiegando altri carbonati organici, simmetrici o asimmetrici, come il dietil carbonato o il metil etil carbonato o altri chetoni (ad esempio cicloesanoone) per osservare eventuali aspetti legati a diversi ingombri o diversi sostituenti. Altri possibili sviluppi futuri riguardano lo studio dell'effetto di solventi o di altri reagenti coalimentati (ad esempio metanolo per favorire l'ultimo step), oltre che l'applicazione di altri catalizzatori.

## 6 BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

- <sup>1</sup> [www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/principles/12-principles-of-green-chemistry.html](http://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/principles/12-principles-of-green-chemistry.html) (visitato il 10/07/2020);
- <sup>2</sup> R.J. van Putten, J.C. van der Waal, E. de Jong, C.B. Rasrendra, H.J. Heeres, J.G. de Vries, *Chemical Reviews*, 2013, 113, 1499–1597;
- <sup>3</sup> D.M. Alonso, S.H. Hakim, S. Zhou, W. Won, O. Hosseinaei, J. Tao, V. Garcia-Negron, A.H. Motagamwala, M.A. Mellmer, K. Huang, C.J. Houtman, N. Labbè, D.P. Harpe, C. Maravelias, T. Runge, J.A. Dumesic, *Science Advances*, 2017, 3(5);
- <sup>4</sup> J. Scognamiglio, L. Jones, C.S. Letizia, A.M. Api, *Food and Chemical Toxicology* 50, 2012, S608–S612;
- <sup>5</sup> Korea Research Institute of Chemical Technology, EP 2 476 674 A2, 2012, Y.K. Hwang, J.S. Chang, J.H. Lee, J.M. Lee;
- <sup>6</sup> BASF Aktiengesellschaft, WO 2004/076395 A1, 2004, R.H. Fisher, A. Haunert, T. Nobel, R. Pinkos
- <sup>7</sup> T. Akashi, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, K. Inui, *Catalysis Communications* 4, 2003, 411–416
- <sup>8</sup> K. A. Dubkov, G. I. Panov, E. V. Starokon, V. N. Parmon, *Reaction Kinetic Catalysis Letters*, 2002, 77, 1, 197-205;
- <sup>9</sup> M. Hronec, K. Fulajtarova, *Catalysis Communications*, 2012, 24, 100–104;
- <sup>10</sup> J. F. Thorpe, G.A.R. Kon, *Organic Syntheses*, 1925, 5, 7, Volume 1, p. 192;
- <sup>11</sup> M. Hronec, K. Fulajtarova, T. Sotak, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 154–155, 294–300;
- <sup>12</sup> Y. Yang, Z. Du, Y. Huang, F. Lu, F. Wang, J. Gao, J. Xu, *Green Chemistry*, 2013, 15, 1932–1940;
- <sup>13</sup> M. Hronec, K. Fulajtarova, I. Vavra, T. Sotak, E. Dobrocka, M. Micusik, *Applied Catalysis B: Environmental*, 181 (2016) 210–219;
- <sup>14</sup> G.S. Zhang, M.M. Zhu, Q. Zhang, Y.M. Liu, H.Y. He, Y. Cao, *Green Chemistry*, 2016, 18, 2155–2164;
- <sup>15</sup> P. Tundo, M. Selva. *Acc. Chem. Res.* 2002, 35, 706-716;
- <sup>16</sup> Ger. Pat. 109,933 (Chemische Fabrik von Heyden) 1900 Friedl, 1901, 5;
- <sup>17</sup> Anic, US 4 218 391, 1980 (U. Romano, R. Tesei, G. Cipriani, L. Miucci);
- <sup>18</sup> Q. Li, W. Zhang, N. Zhao, W. Wei and Y. Sun. *Catalysis Today* 115 (2006) 111–116;
- <sup>19</sup> M. Lissel, E.V. Dehmlow, *Chem. Ber.* 1981, 114, 1210;
- <sup>20</sup> R.L. Paddock, S.T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 11498;
- <sup>21</sup> Lu, X. B.; Zhang, Y. J.; Jin, K.; Luo, L. M.; Wang, H. *J. Catal.* 2004, 227, 537;
- <sup>22</sup> Paddock, R. L.; Nguyen, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 11498;
- <sup>23</sup> Shen, Y. M.; Duan, W. L.; Shi, M. *J. Org. Chem.* 2003, 68, 1559;
- <sup>24</sup> T. Sakakura, J.-C. Choi and H. Yasuda. *Chem. Rev.* 2007, 107, 2365-2387;
- <sup>25</sup> Kim, Y. J.; Cheong, M. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2002, 23, 1027;
- <sup>26</sup> Sun, Y. H. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2004, 153, 9;
- <sup>27</sup> Yano, T.; Matsui, H.; Koike, T.; Ishiguro, H.; Fujihara, H.; Yoshihara, M.; Maeshima, T. *Chem. Commun.* 1997, 1129;
- <sup>28</sup> Yamaguchi, K.; Ebitani, K.; Yoshida, T.; Yoshida, H.; Kaneda, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 4526;
- <sup>29</sup> Dorskocil, E. J. *Microporous Mesoporous Mater.* 2004, 76, 177;
- <sup>30</sup> Oshima, Y.; Kohno, K.; Choi, J.-C.; Sakakura, T. *87th Annual Meeting of Japan Chemical Society*, Chiba, Japan, March 27-30, 2006; Japan Chemical Society: Abstract 2PA059;
- <sup>31</sup> S. Huang, J. Ma, J. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Catalysis Communications* 9 (2008) 276–280;
- <sup>32</sup> Abulimiti, I.; Oshima, Y.; Choi, J.-C.; Sakakura, T. *54th Symposium on Coordination Chemistry of Japan*, Kumamoto, Japan, September 23-25, 2004; Japan Society of Coordination Chemistry: Abstract 1PA040;
- <sup>33</sup> Tomishige, K.; Ikeda, Y.; Sakaihorii, T.; Fujimoto, K. *J. Catal.* 2000, 192, 355;
- <sup>34</sup> Tomishige, K.; Furusawa, Y.; Ikeda, Y.; Asadullah, M.; Fujimoto, K. *Catal. Lett.* 2001, 76, 71;
- <sup>35</sup> Wu, X. L.; Xiao, M.; Meng, Y. Z.; Lu, Y. X. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005, 238, 158;
- <sup>36</sup> K. Tomishige, H. Yasuda, Y. Yoshida, M. Nurunnabi, B. Li, K. Kunimori, *Catalysis Letters* 95 (2004) 45–49;
- <sup>37</sup> A.-A. G. Shaikh, S. Sivaram. *Chem. Rev.* 1996, 96, 951-976;
- <sup>38</sup> J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> edition, Oxford, pag. 356-357;
- <sup>39</sup> Malkemus, J. U.S. Patent 2,627,524, 1953;
- <sup>40</sup> V.H. Wallingford, A.H. Homeyer, D.M. Jones, *Alkyl carbonates in synthetic chemistry. II. Condensations with ketones. Synthesis of  $\beta$ -Keto Esters*, 1941;
- <sup>41</sup> M. Selva, C.A. Marques, P. Tundo, *Gazzetta Chimica Italiana*, 515-518, 123, 1993;
- <sup>42</sup> R. Kumar, N. Enjamuri, S. Shah, A.S. Al-Fatesh, J.J. Bravo-Suarez, B. Chowdhury, *Catalysis Today* 302 (2018) 16–49;
- <sup>43</sup> P. Tundo, S. Memoli, M. Selva, WO 02/14257, 2002;

- 
- <sup>44</sup> R. Fisher, BASF Aktiengesellschaft, US5453535, 1995;
- <sup>45</sup> G. Koehler, J. Metz, Huels Aktiengesellschaft, US 5786502, 1998;
- <sup>46</sup> D. Wu, X. Fu, F. Xiao, J. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 680–684;
- <sup>47</sup> Merchant Research & Consulting Ltd., 2011. Adipic acid 2011 World Market Outlook and Forecast;
- <sup>48</sup> [www.chemicaland21.com/industrialchem/solalc/DIMETHYL%20ADIPATE.htm](http://www.chemicaland21.com/industrialchem/solalc/DIMETHYL%20ADIPATE.htm) (visitato il 10/07/2020);
- <sup>49</sup> Q. Cheng, S.M. Thomas, P. Rouviere, 2002. *Biological conversion of cyclic alkanes and cyclic alcohols into dicarboxylic acids: biochemical and molecular basis. Applied Microbiology and Biotechnology* 58, 704–711;
- <sup>50</sup> M. T. Musser, *Adipic Acid, ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*, 2015, vol.1, pp. 537-548;
- <sup>51</sup> S. Alini, F. Basile, S. Blasioli, C. Rinaldi, A. Vaccari, *Development of new catalysts for N2O-decomposition from adipic acid plant. Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 70, 323–329;
- <sup>52</sup> S. S. Acharyya, S. Ghosh, R. Bal, *Green Chemistry*, 2015, 17, 3490;
- <sup>53</sup> UBE Industries, EP1975146, 2008;
- <sup>54</sup> K. C. Hwang, A. Sagadevan, *Science* 346 (6216), 1495-1498;
- <sup>55</sup> BASF Aktiengesellschaft, US 4,316,047, Preparation of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl pent-3-enoates;
- <sup>56</sup> J. Yang, J. Liu, H. Neumann, R. Franke, R. Jackstell, M. Beller, *Science*, 366 (6472), 1514-1517;
- <sup>57</sup> Fundació Institut Català d'Investigació Química (ICIQ), Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA), WO 2018/202724 A1;
- <sup>58</sup> A. Tortajada, R. Ninokata, R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 2050–2053;
- <sup>59</sup> Matthessen et al. *RSC Adv.*, 2013, 3, 4634-4642;
- <sup>60</sup> Li et al. *Electrochimica Acta*, 2011, 56, 1529-1534;
- <sup>61</sup> BASF Aktiengesellschaft, 2009, US 7,528,275 B2;
- <sup>62</sup> D. De Guzman, 2010. *Bio-adipic acid prepares for entry. In: ICIS Chemical Business*, September 27–October 3, pp. 22–23;
- <sup>63</sup> T. Polen, M. Spelberg, M. Bott, *Journal of Biotechnology*, 167 (2013) 75– 84;
- <sup>64</sup> W. Niu, K. M. Draths, J. W. Frost, *Biotechnology Program* 2002, 18, 201-211;
- <sup>65</sup> J. Lin, H. Song, X. Shen, B. Wang, S. Xie, W. Deng, D. Wu, Q. Zhang, Y. Wang, *Chemistry Communications*, 2019, 55, 11017-11020;
- <sup>66</sup> D.D. Wu DD, Z. Chen, Z.B. Jia, L. Shuai, *Science China Chemistry* March (2012) Vol.55 No.3;
- <sup>67</sup> G.S. Zhang, M.M. Zhu, Q. Zhang, Y.M. Liu, H.Y. He, Y. Cao, *Green Chemistry*, 2016, 18, 2155–2164;