

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE

Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale

Classe LM/71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

***Studio dell'ammonossidazione in fase gas di
etanolo ad acetonitrile***

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE

Presentato da:

Federico Tanganelli

Relatore:

Prof. Fabrizio Cavani

Co-relatori:

Dr. Federico Folco

Dr. Alessandro Castelli

Seconda Sessione

Anno Accademico 2010-2011

Indice

1 INTRODUZIONE.....	1
2 I NITRILI.....	2
2.1 Introduzione e nomenclatura.....	2
2.2 Nitrili Alifatici.....	3
2.2.1 Proprietà Fisiche.....	3
2.2.2 Proprietà Chimiche.....	3
2.2.3 Processi di Produzione Generali.....	4
2.2.3.1 Reazione di un precursore organico libero da atomi di idrogeno ed ammoniacca:....	4
2.2.3.2 Formazione di Nitrili da precursori contenenti azoto:	4
2.2.3.3 Reazione tra un composto carbonilico e HCN o un sale cianidico:	5
2.2.3.4 Elettroidrodimerizzazione di composti nitrilati:.....	5
2.3 Nitrili Aromatici ed Aralifatici.....	5
2.3.1 Proprietà Fisiche.....	6
2.3.2 Proprietà Chimiche.....	6
2.3.3 Processi di produzione generali	6
2.3.3.1 Ammonossidazione di composti aromatici:	6
2.3.3.2 Trattamento acido-catalizzato:	6
2.3.3.3 Disidratazione:.....	6
2.3.3.5 Metodo Hauben-Fischer:.....	7
2.3.3.6 Interazione Acido carbossilaromatico-nitrile alifatico:	7
3 L'AMMONOSSIDAZIONE.....	7
3.1 Meccanismo di Reazione.....	8
4 L'ACRILONITRILE.....	12
4.1 Cenni storici ed impieghi odierni.....	12
4.2 Proprietà Fisiche.....	15
4.3 Proprietà Chimiche.....	17
4.4 Processi Produttivi.....	17
4.4.1 Ammonossidazione del Propene ad Acrilonitrile: il processo Sohio [27,28].....	19
4.4.1.1 Cenni storici.....	19
4.4.1.2 La Reazione.....	19

4.4.1.3 I sistemi catalitici.....	20
4.4.1.4 L'impianto	21
4.4.2 Ammonossidazione del Propano ad Acrilonitrile.....	24
4.4.2.1 Cause dell'utilizzo del propano	24
4.4.2.2 La reazione	25
4.4.2.3 Parametri operativi studiati ed applicati industrialmente.....	26
4.4.2.4 I Sistemi Catalitici	29
5 AMMONOSSIDAZIONE DI MOLECOLE NON CONVENZIONALI	34
5.1 Ammonossidazione degli idrocarburi C4	35
5.2 Ammonossidazione del Cicloesano e del Cicloesanone.....	37
5.3 Ammonossidazione del Cicoesano e del n-Esano	39
5.4 Ammonossidazione del Benzene	41
5.5 Ammonossidazione di Idrocarburi C2	42
6 L'ACETONITRILE.....	43
6.1 Aspetti economici e Settori di applicazione	43
6.2 Proprietà Chimico-Fisiche e Tossicologiche	44
6.3 Il metodo storico di preparazione dell'acetonitrile	45
6.3 La crisi dell'acrilonitrile	47
6.4 Metodi alternativi di ottenimento dell'Acetonitrile	47
7 L'Etanolo.....	56
8 PARTE SPERIMENTALE.....	59
8.1 Scelta, preparazione e caratterizzazione del catalizzatore	59
8.2 Tecniche e Strumentazioni per la caratterizzazione del catalizzatore.....	62
8.2.1 Spettroscopia Raman	62
8.2.2 Diffrazione ai raggi X	63
8.2.3 Microscopio elettronico in scansione (SEM).....	67
8.2.4 Misure delle aree superficiali: il metodo BET	69
8.3 L'impianto	70
8.4 Il sistema di analisi	73
8.5 Definizione delle condizioni preliminari.....	75
8.6 Prove di Reattività.....	76
8.6.1 Blank Test	76
8.6.2 Primo test catalitico con Ossigeno come reagente limitante	78
8.6.3 Test catalitici con Etanolo come reagente limitante.....	81

8.6.4 Prove a “ τ ” variabile	83
8.6.5 Prove ad etanolo variabile.....	88
8.6.6 Prove ad ammoniaca variabile	95
8.6.7 Prove ad Ossigeno variabile	99
8.6.8 Reazioni in fase omogenea.....	100
8.6.9 Studio dei vari passaggi della reazione.....	102
8.6.9a Alimentazione dell’Acetaldeide.....	102
8.6.9b Alimentazione dell’Acetonitrile.....	105
8.6.9c Alimentazione dell’Etilammina.....	107
8.6.9d Alimentazione dell’Etilene.....	109
8.6.10 Ottimizzazione del catalizzatore: K doping.	110
9 Risultati e discussioni.....	114
10 Conclusioni	115
Ringraziamenti.....	116
Bibliografia.....	119

1 INTRODUZIONE

Lo sviluppo di nuovi processi per la chimica industriale vede come fulcro della ricerca l'armonizzazione tra gli aspetti economici, sociali, ambientali e quelli relativi alla sicurezza di un sistema; questi ultimi incidono profondamente sull'approccio scientifico indirizzando il chimico moderno verso una chimica focalizzata sulla catalisi e sulla manipolazione di sostanze con basso pericolo intrinseco.

In questa ottica si sta cercando di sostituire ed ottimizzare impianti già in uso, ma obsoleti, con particolare attenzione ai processi di chimica di base, che prevedono il trattamento di enormi quantitativi di materie prime e conseguentemente di effluenti di ogni genere.

Di assoluta pertinenza risulta dunque la strada che porta all'utilizzo di materie prime green, rinnovabili ed a basso impatto ambientale, per la sintesi di prodotti di elevato interesse industriale. Svincolandosi inoltre da logiche di mercato ancora ancorate alla produzione di molecole e materiali di altra natura, partendo da idrocarburi ottenuti dai processi di raffinazione petrolifera.

Il nuovo obiettivo da perseguire è quindi lo studio, l'ottimizzazione e la messa in opera di processi che utilizzino bioetanolo per poter produrre direttamente aceto nitrile, anziché ottenerlo come sottoprodotto della lavorazione di idrocarburi a basso peso molecolare (tendenzialmente C₃ saturi ed insaturi), rivolti alla sintesi industriale dell'acrilonitrile.

L'ottenimento di tutto ciò ha inoltre richiesto il perseguimento di quella strada che porta alla massimizzazione del risparmio energetico e che oggi giorno non può non essere tenuta in seria considerazione. Per questo si è deciso di sfruttare una reazione di tipo esotermico, catalizzata con sistemi di ossidi misti, quale l'ammonossidazione dell'etanolo ad aceto nitrile.

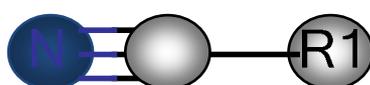
Gli studi preliminari hanno in aggiunta evidenziato come la realizzazione della reazione in fase gas ed in sistemi a letto fisso permettessero una maggiore flessibilità nelle fasi di

lavorazione e nella creazione della scala progettuale che porta alla messa in opera di impianti su scala industriale.

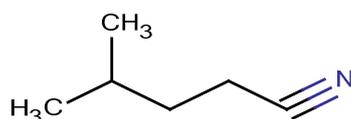
2 I NITRILI

2.1 Introduzione e nomenclatura

La famiglia dei composti organici caratterizzati dalla presenza del gruppo caratteristico –CN viene definita come famiglia dei nitrili.



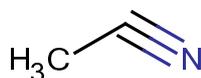
Il termine nitrile è riferito al triplo legame dell'atomo di azoto del ciano gruppo presente nella catena e non al carbonio con cui questo è legato. Quindi la nomenclatura di molecole di questo tipo, secondi il sistema internazionale (riferito alle direttive IUPAC), prevede l'aggiunta del suffisso –onitrile al nome della molecola organica alifatica presa in esame e l'inizio della numerazione della stessa proprio a partire dall'atomo di carbonio con cui è stato instaurato il triplo legame.



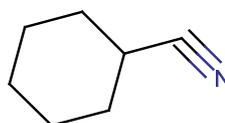
4-methylpentanenitrile

Questo tipo di molecole sono viste come derivati degli acidi carbossilici ed infatti la loro nomenclatura, così come gran parte della loro reattività, rispecchia quella degli acidi stessi, dove il suffisso –ico o –oico è sostituito, come è già stato mostrato, dal termine –onitrile. Per i composti ad anello è prevista invece la sostituzione del suffisso –carbossilico con –carbonitrile, omettendo il termine acido.

Acetonitrile



Cicloesancarbossinitrile



2.2 Nitrili Alifatici

I nitrili di questa particolare sottofamiglia risultano essere materiali di partenza molto importanti nella sintesi di vari polimeri, nell'industria farmaceutica ed in quella dei pesticidi.

2.2.1 Proprietà Fisiche

Il legame C-N essendo molto polare, conferisce ai nitrili un alto momento di dipolo, che ne causa l'elevata capacità a compiere interazioni intramolecolari; inoltre alcune delle molecole più semplici risultano perfino miscibili in H₂O.

Il punto di fusione di queste molecole è relativamente alto a causa del peso molecolare, tanto che molte risultano allo stato liquido a temperatura ambiente.

Infine risultano buoni solventi per molecole sia polari che non.

La tabella 2.1 mette in evidenza alcune proprietà fisiche dei nitrili più comuni.

Nitrile	m.p.(°C)	b.p.(°C)	n _D ²⁰
Acetonitrile	-45	81.6	1.3441
Propionitrile	-93	97.2	1.3670
Butirronitrile	-111.9	116	1.3838
Valeronitrile	-96	141.3	1.3971
Tetradecanonitrile	19.25	226(10KPa)	1.4392
Maleonitrile	30-31	218.5	1.4246
Succinonitrile	57	266	1.4173

Tabella 2.1: Proprietà fisiche dei principali nitrili.

2.2.2 Proprietà Chimiche

Le proprietà chimiche sono influenzate da due importanti fattori:

- l'elettrofilicità del ciano-gruppo, che può così reagire agevolmente con gruppi nucleofilici;
- l'attivazione del carbonio adiacente al gruppo -CN, a causa della presenza dello stesso che ne conferisce la capacità di compiere reazioni catalizzate di sostituzione.

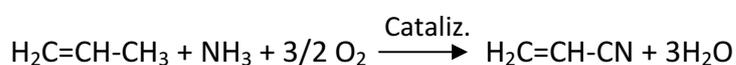
2.2.3 Processi di Produzione Generali

La prima molecola di questo tipo ad essere sintetizzata in laboratorio fu il propionitrile nel 1834 per distillazione del barioetilsolfato con cianuro di potassio. Mentre il primo processo industriale realizzato prevedeva la sintesi dei nitrili per disidratazione delle ammidiⁱ.

Attualmente i nitrili possono essere sintetizzati in vari modi, in particolare verranno discussi i quattro principali metodi utilizzabili.

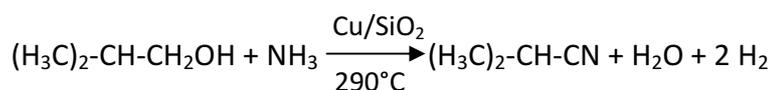
2.2.3.1 Reazione di un precursore organico libero da atomi di idrogeno ed ammoniaca:

- a) Ammonossidazione: reazione in fase gas tra oleifine ed ammoniaca in presenza di ossigeno catalizzata con ossidi misti.

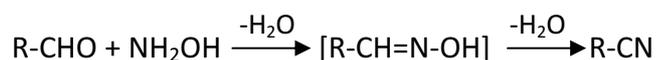


Di rilevante importanza risulta essere il processo Sohio per la produzione di acrilonitrile da propene (o propanoⁱⁱ), in cui vengono ottenuti come sottoprodotti principali aceto nitrile ed HCNⁱⁱⁱ.

- b) Ammonolisi: reazione endotermica tra un alcol od un'aldeide con ammoniaca, in assenza di ossigeno e con eliminazione di una molecola di idrogeno^{iv}.

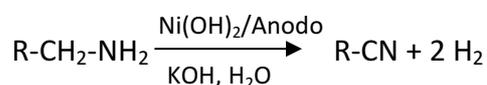


- c) Deidratazione con idrossilammina: reazione tra un'idrossilammina ed un'aldeide con perdita di due molecole di H₂O e formazione di un intermedio amminico.



2.2.3.2 Formazione di Nitrili da precursori contenenti azoto:

- a) Precursore amminico: deidrogenazione elettrochimica con idrossido di Nichel come anodo di un'ammina^v [9] prodotta per reazione catalizzata^{vi} tra il corrispettivo alcol ed ammoniaca.

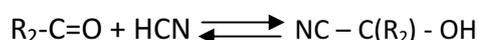


b) Precursore ammidico: deidratazione di un'amide con cloruro di alluminio o un altro agente.



2.2.3.3 Reazione tra un composto carbonilico e HCN o un sale cianidico:

a) Reazione con HCN: addizione di HCN ad aldeidi o chetoni per ottenere cianidrine alla temperatura di 10-15°C e a pH circa 7. Le cianidrine formate vengono allontanate dall'ambiente di reazione per miscelazione con particolari agenti che le mutano in una forma più stabile^{vii}.

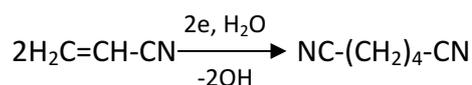


b) Reazione con sale cianidico: reazione tra una molecola di acetil cloruro ed il cianuro rameoso^{viii} in presenza di cianuro di sodio.



2.2.3.4 Elettroidrodimerizzazione di composti nitrilati:

noto anche come "processo EHD"^{ix} è la dimerizzazione di due molecole di acrilonitrile ad adiponitrile in presenza di acqua.



2.3 Nitrili Aromatici ed Aralifatici

I Nitrili aromatici possono essere indicati con la formula rappresentativa Ar-CN, dove con il termine Ar si intende l'anello aromatico a sei atomi di carbonio. Mentre gli aralifatici sono composti in cui l'anello aromatico ed il ciano-gruppo sono separati da gruppi metilici (CH₂)_n, che a loro volta possono essere legati ad altri gruppi funzionali. Come per gli

alifatici anche questo tipo di composti risultano molto importanti come intermedi nella sintesi organica.

2.3.1 Proprietà Fisiche

Si possono presentare come liquidi o solidi cristallini, sono solubili in acqua e possiedono sufficiente stabilità termica.

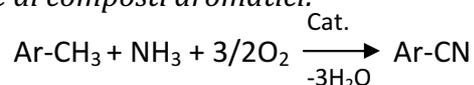
2.3.2 Proprietà Chimiche

Le reazioni che coinvolgono il ciano-gruppo sono del tutto simili a quelle dei nitrili alifatici. I sostituenti dell'anello aromatico posizionati in orto diminuiscono l'attività del ciano-gruppo funzionale attaccato all'anello aromatico. I legami dei sostituenti in orto ed in para al ciano-gruppo sono indeboliti, così da favorire le sostituzioni nucleofile. Infine è possibile affermare che il gruppo -CN risulta essere meta orientante all'anello aromatico.

2.3.3 Processi di produzione generali

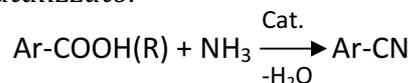
Esistono vari metodi e processi mediante i quali è possibile ottenere nitrili aromatici ed aralifatici; sono stati riportati quindi i più significativi.

2.3.3.1 Ammonossidazione di composti aromatici:



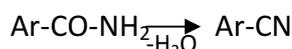
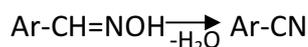
il catalizzatore generalmente utilizzato è un bromuro di manganese(II)^x, la reazione viene fatta avvenire in fase liquida e se ci troviamo in presenza di una miscela di composti aromatici il risultato finale del processo sarà una miscela dei vari nitrili corrispondenti^{xi}.

2.3.3.2 Trattamento acido-catalizzato:



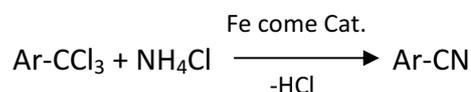
reazione tra acidi carbossilici aromatici o loro esteri con ammoniaca, ad elevata temperatura ed in fase gas. Il processo porta ad avere ottime rese^{xii}.

2.3.3.3 Disidratazione:



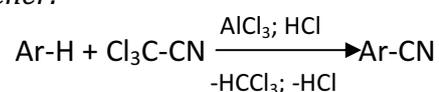
l'eliminazione di una molecola di acqua da aldossiammidi e da carbossiammidi aromatiche procede in modo del tutto simile a quanto osservato per le ammidi alifatiche^{xiii}.

2.3.3.4 Molecole triclorometilaromatiche come precursori:



la reazione viene catalizzata con cloruro ferrico, in presenza di cloruro di ammonio, come osservabile, o più semplicemente in presenza di ammoniaca^{xiv}.

2.3.3.5 Metodo Hauben-Fischer:



questo metodo sfrutta il tricloroacetone nitrile in presenza di tricloro alluminio in ambiente acido e prevede l'eliminazione di TCM(tricloroetano).

2.3.3.6 Interazione Acido carbossilaromatico-nitrile alifatico:



per ottenere buone conversioni e rese la sostituzione del gruppo alcolico dell'acido carbossilico con il ciano gruppo è utile lavorare a temperature comprese tra i 200 ed i 300°C^{xv}.

2.3.3.7 Deidrogenazione di ammine aromatiche:



3 L'AMMONOSSIDAZIONE

L'ammonossidazione, intesa come ammonolisi ossidativa, come è stato precedentemente evidenziato, è un importante metodo di preparazione dei nitrili. Questa descrive, appunto, i processi di ossidazione catalitica di idrocarburi, tendenzialmente alcheni, alcani

e composti aromatici, ai corrispondenti nitrili organici^{xvi} in presenza di ammoniaca, ossigeno ed utilizzando tipicamente catalizzatori a base di ossidi misti (figura 3.1).

La reazione avviene in catalisi eterogenea ed i sistemi catalitici prevedono la presenza di elementi a valenza variabile. Inoltre questi catalizzatori devono possedere due fondamentali caratteristiche: l'affinità con l'ammoniaca e gli idrocarburi, e la facilità ad essere ridotti da questi e ad essere ossidati nuovamente per opera dell'ossigeno presente in miscela di reazione^{xvii} allo stato puro od in miscela con altri gas inerti (azoto, neon, etc.).

L'analisi termodinamica della reazione, intesa in senso generale, ci mostra come questa sia caratterizzata da una notevole esotermicità ($\Delta H^\circ < 0$) e da un aumento del numero di moli e quindi dell'entropia ($\Delta S^\circ > 0$). Tutto ciò porta la reazione ad essere definibile come esoergonica, cioè favorita, a qualsiasi temperatura ($\Delta G^\circ > 0$).

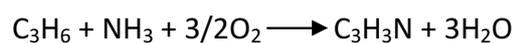


Figura 3.1: reazione di ammonossidazione del propene.

A livello industriale viene portato alla luce il fatto che questo tipo di reazione non risulta selettivo soltanto nel prodotto nitrilato desiderato ed in acqua, ma siamo in presenza di alcuni co- e sotto-prodotti originati da reazioni parallele e consecutive. Tutto questo comporta un aumento dell'esotermicità teorica.

Nello specifico per quanto riguarda il caso mostrato in figura 3.1 è possibile confermare la presenza di acroleina, aceto nitrile, CO_x ed HCN.

3.1 Meccanismo di Reazione

In letteratura il meccanismo delle reazioni di ammonossidazione è stato studiato principalmente per reazioni che prevedevano la trasformazione della molecola di propene ad acrilonitrile^{xviii} ed è stato possibile schematizzarlo, come si può notare in figura 3.2.

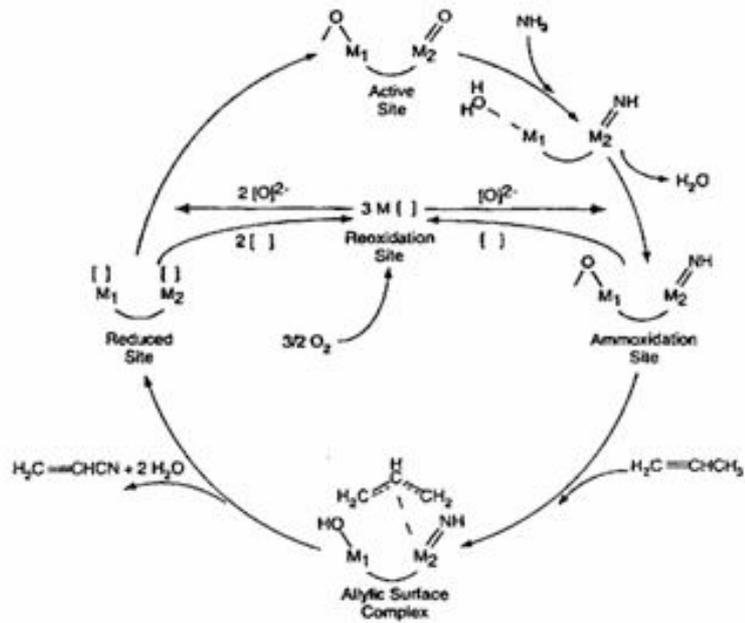


Fig.3.2: Meccanismo di ammonossidazione del propene.

Questa rappresentazione è comunque valida e facilmente generalizzabile a tutti gli alcheni.

In prima istanza si verifica una deidrogenazione ossidativa mediante rottura eterolitica con estrazione di H^+ dal legame C-H, durante l'interazione della molecola alifatica con il catalizzatore; il carbocatione così ottenuto rilascia lo ione idruro dando origine all'intermedio propilenico.

Il meccanismo dello step successivo, che prevede l'addizione di ammoniaca e la formazione del nitrile, risulta essere complesso e, per questo, ancora in fase di studio. L'ammoniaca interagisce prima con il sito bi funzionale, generando così il sito ammonossidativo ($M=NH$) su cui successivamente avverrà la coordinazione dell'alchene e la conseguente formazione dell'intermedio allilico.

Al termine di numerosi riarrangiamenti ed ossidazioni, tale intermedio è trasformato nel nitrile desiderato che è successivamente desorbato dalla superficie del catalizzatore e rilasciato in fase gas^{xix}.

Immediata conseguenza del desorbimento è la formazione di un sito superficiale ridotto, che viene immediatamente riossidato dall'intervento dell'ossigeno reticolare (O^2) proveniente da un vicino sito di riossidazione.

Tali siti sono in grado di comunicare attraverso un reticolo solido capace di trasferire elettroni, ossigeno reticolare e creare agevolmente vacanze anioniche^{xx}.

Stando a quanto descritto da questo meccanismo ipotizzato, il catalizzatore deve possedere tre funzionalità ben distinte:

-Attivazione dell'alcano: cioè deve possedere siti con caratteristiche red-ox per poter attuare la deidrogenazione ossidativa. Tali siti possono essere costituiti da atomi tipo V, Bi, Te, Sb o Se.

-Attivazione dell'ammoniaca, dell'alchene e capacità di N-inserzione. L'antimonio o il molibdeno sono in grado ampiamente di ricoprire questo ruolo.

-Attivazione di ossigeno molecolare: per poter riossidare il catalizzatore. Atomi come V, Fe, W, Bi possono essere impiegati per questo scopo.

Le ricerche sulle possibili correlazioni tra queste funzionalità e la struttura elettronica hanno evidenziato come l'elemento in grado di estrarre l' α -H dall'oleifina, e quindi attivarle, posseda una certa densità elettronica sul catione metallico dell'ossido strutturale superficiale. Spesso si tratta proprio di un doppietto libero su di esso capace di impartire all'ossigeno a cui è legato un parziale carattere radicalico, che favorisce l'estrazione dell'idrogeno dall'alchene.

Il componente che deve assorbire chimicamente l'alchene ed inserire le molecole di ossigeno ed azoto è al contrario un catione completamente ossidato, coordinativamente insaturo e con forza di legame M-O adatta per la parziale ossidazione dell'intermedio allilico. Inoltre questo componente reticolare possiede una valenza variabile con almeno due stati di stati di ossidazione stabili allo stato solido cristallino.

Il componente red-ox infine è anch'esso un metallo a valenza variabile, ma con un potenziale di riduzione maggiore di quello dell'elemento che deve inserire ossigeno ed

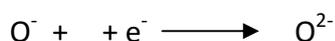
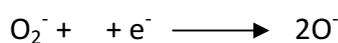
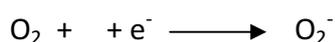
azoto. Ciò perché può mantenere l'attività del catalizzatore promuovendo la celere riossidazione e la ricostituzione dei siti attivi superficiali del catalizzatore stesso.

Questo, in aggiunta, è in grado di attivare l'ossigeno molecolare gassoso(O₂).

I vari siti, che risultano generalmente distinti, possiedono la capacità di comunicare elettronicamente e spazialmente tra loro permettendo a vacanze anioniche, elettroni ed ossigeno reticolare di spostarsi agevolmente da un sito all'altro. Il solido cristallino non può che possedere perciò un'elevata flessibilità strutturale, in quanto è in grado di contenere e far migrare una notevole quantità di vacanze anioniche senza cedere al collasso strutturale.

Il trasferimento di O²⁻ strutturale è di primaria importanza dato che è quest'ultimo il reale responsabile del processo di ossidazione molecolare, mentre l'ossigeno gassoso è solo colui che viene impiegato nel riempimento delle vacanze reticolari così generate^{xxi}.

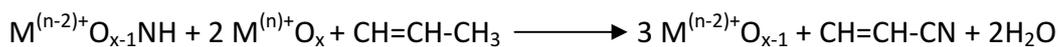
Si rende oltretutto necessaria una sequenza esatta degli stadi di ossidazione e rigenerazione per ottenere sufficienti selettività nella fase di ossidazione oleifinica. Tale sequenza è garantita e gestita dal catalizzatore che è in grado in primis di trasformare l'ossigeno molecolare nella forma adatta all'inserimento dello stesso all'interno del reticolo cristallino; evitando per cui che il processo di rottura del legame O-O possa generare specie, che non sono in grado di essere assorbite sulla superficie catalitica:



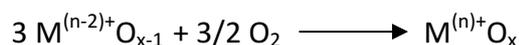
Dove il simbolo " " è utilizzato per indicare la vacanza anionica.

Nel processo di ammonossidazione della paraffina all'omologo nitrile, l'ossigeno reticolare reagendo con l'ammoniaca da origine alla specie isoelettronica NH²⁻, la quale andrà poi, insieme ad un altro ossigeno reticolare, a reagire con l'intermedio allilico per formare il nitrile.

Le reazioni che coinvolgono questi elementi sono rappresentate di seguito:



L'ossido metallico, ridotto ad opera di 6 elettroni, viene perciò riossidato dall'ossigeno molecolare:



4 L'ACRILONITRILE

4.1 Cenni storici ed impieghi odierni

L'acrilonitrile venne ottenuto per la prima volta dal francese Charles Moureau, per disidratazione di acrilamide ed etilen cianidrina in presenza di ossido fosforoso^{xxii}.

Rimase comunque una curiosità da laboratorio fino al 1930, quando la I.G. Farbenindustrie sintetizzò una gomma sintetica che denominò "BUNA N". Questo particolare copolimero di acrilonitrile e butadiene risultò resistente agli idrocarburi derivati dalla lavorazione del petrolio, agli oli in genere ed agli altri solventi organici non polari, oltre che facilmente commerciabile.

Anche negli Stati Uniti vennero prodotti copolimeri del tutto simili denominati GR-A, NBR o gomma nitrile. Questi si rivelarono di assoluta importanza per questa nazione, soprattutto durante il secondo conflitto mondiale, quando vennero tagliati fuori dalle forniture di gomma naturale, e dovettero perciò far fronte alla crescente domanda dell'industria bellica.

Nel corso degli anni la domanda di acrilonitrile in favore di questa particolare gomma ha perso importanza a scapito di quella relativa alla produzione di fibre acriliche, i cui studi preliminari sono stati tuttavia favoriti ed avviati da quelli che fino ad allora era stati incentrati sui processi di sintesi della gomma BUNA N e su prodotti similari.

La prima azienda ad introdurre nel mercato questo tipo di fibre fu la Du Pont nel 1950. Risultano, allora come oggi, di enorme importanza per le loro applicazioni nei settori

dell'abbigliamento e dell'arredamento proprio per le caratteristiche che le contraddistinguono: morbidezza, buon recupero elastico, brillantezza dei colori e discreta resistenza alle radiazioni elettromagnetiche. Vengono ottenute principalmente per copolimerizzazione del monomero acrilonitrile ed è possibile distinguerle in "acriliche" e "metacriliche" in base al contenuto in acrilonitrile sia maggiore dell'85% in peso o compreso tra il 50 e l'85% sempre in peso.

Un altro settore in cui l'acrilonitrile riveste grande importanza è quello delle resine cosiddette SAN e ABS, rispettivamente un copolimero stirene/acrilonitrile (70-75%/30-25% in peso) ed una resina composta da catene di stirene/acrilonitrile agganciate su una matrice di polibutadiene.

Le resine di tipo SAN vengono largamente impiegate come sostituenti del vetro per la proprietà che le contraddistingue: la lucentezza. Mentre la particolare struttura a matrice rende le resine ABS sufficientemente rigide, resistenti agli urti ed agli agenti chimici e adatte ad essere applicate nel settore elettronico, della componentistica per elettrodomestici e per automobili, etc.

L'intermedio acrilonitrile può essere utilizzato per la sintesi di adiponitrile e di acrilamide oltre che per la produzione di aceto nitrile.

L'adiponitrile in particolare può essere trasformato in esametildiammina, la quale è di indubbia importanza per l'ottenimento del Nylon 6,6; polimero molto flessibile e dalle buone proprietà meccaniche. L'acrilamide al contrario viene impiegata come flocculante per la chiarificazione e la filtrazione delle acque di scarico.

In fine è possibile ricordare come sia possibile utilizzare l'acrilonitrile per la produzione delle fibre di carbonio, particolarmente adatte alla produzione di manufatti aventi caratteristiche di grande resistenza e leggerezza. A causa della complessità del loro processo produttivo, tuttavia, vengono solamente impiegati per usi speciali in settori aeronautici, militari, delle attrezzature atletiche e per le competizioni motoristiche. Questo tipo di fibre vengono ottenute per pirrolisi in assenza di ossigeno del poliacrilonitrile, il qual in particolari e ben controllate condizioni, è in grado di ciclizzare e

dare luogo ad un riarrangiamento lineare di piridine condensate e poi a catene polimeriche ancor più compatte per deidrogenazione di quest'ultime.

In figura 4.1 è possibile notare la suddivisione esatta dei settori di impiego dell'acrilonitrile, in cui vengono riportate anche le percentuali rispetto alla produzione.

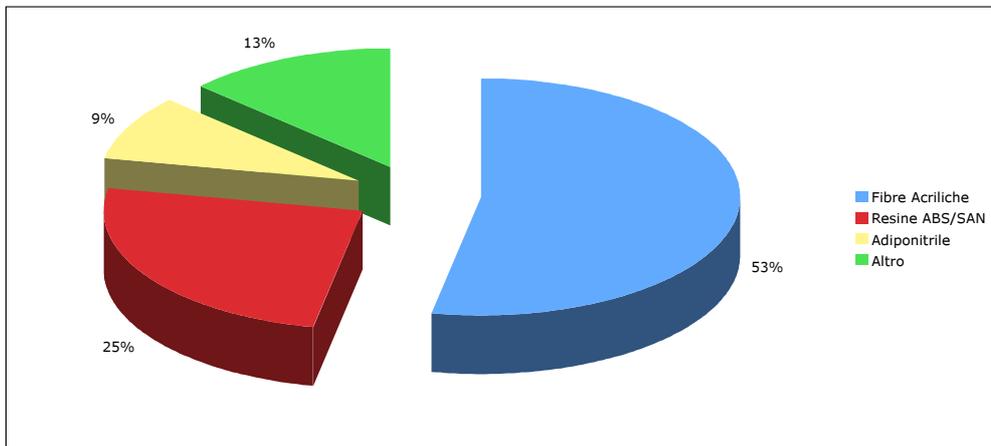


Fig. 4.1: settori di impiego dell'acrilonitrile.

L'importanza relativa dei vari settori tuttavia varia notevolmente in base all'area geografica: nei paesi industrializzati, che tra l'altro ne sono anche i maggiori utilizzatori, la domanda è sostanzialmente stabile, mentre per quelli cosiddetti "emergenti" vi è un incremento della richiesta costante.

La produzione globale di acrilonitrile è andata crescendo notevolmente negli ultimi anni passando da 3.7 milioni di tonnellate nel 1993 a 6.5 nel 2005, con un tasso di crescita del 3.2% annuo. Le previsioni parlano di maggiori tassi di crescita per America Latina ed Asia, in particolar modo Cina ed India, in diretta conseguenza del consistente sviluppo industriale in atto in queste regioni.

Al contrario nei paesi più sviluppati è previsto un aumento più controllato sia della domanda che della capacità produttiva. Per fare un esempio, l'ultimo impianto costruito negli U.S.A. risale al 1981, mentre numerosi sono attualmente in costruzione ed in fase di pianificazione nei paesi in via di sviluppo.

Nella tabella 4.1 sono riportati i dati relativi all'evoluzione della domanda nelle diverse aree geografiche del mondo.

	Domanda Anno 1994		Domanda Anno 2000		Domanda Anno 2005	
	Migliaia di Tonnellate	% del totale	Migliaia di Tonnellate	% del totale	Migliaia di tonnellate	% del totale
Nord America	914	23,2	986	18,6	1087	19,5
Europa Occidentale	1112	28,1	1145	21,6	1306	23,4
Giappone	622	15,7	693	13,1	699	12,6
Altri paesi asiatici	898	22,7	1210	22,8	2152	21,8
Altri	409	19,3	1266	23,9	1210	22,7
Totale	3955		5300		6454	

Tabella 4.1: Dati e previsioni Chem System PERP 91-3 Maggio 1993.

4.2 Proprietà Fisiche

Lacrilonitrile è un liquido incolore caratterizzato da un particolare e pungente odore. Nelle tabelle 4.2 e 4.3 sono riportati i valori del punto di ebollizione alle varie temperature ed alcuni importanti parametri fisici relativi a questa molecola.

P (mbar)	1013	666.5	333.2	133.3	66.7
Bp (°C)	77.3	64.7	45.5	23.6	8.7

Tabella 4.2: Vari punti di ebollizione dell'acrilonitrile al variare della pressione.

Proprietà fisica	Valore
Punto di congelamento	-83.55±0.05°C
Densità (misurata a 20°C)	0.8060 g/cm ³
Viscosità (misurata a 25°C)	0.34 mPa s
Indice di rifrazione (n _D ²⁵)	1.3888
Costante dielettrica (33.5MHz)	38
Momento di dipolo (allo stato liquido)	3.51D
Momento di dipolo (allo stato gassoso)	3.88D
Tensione superficiale (a 25°C)	26.63mN/m
Pressione critica	3.54MPa
Temperatura critica	246°C
Volume critico	3.798cm ³ /g

Tabella4.3: Proprietà fisiche principali dell'acrilonitrile.

L'acrilonitrile risulta essere, inoltre, miscibile con vari solventi organici tra i quali è possibile evidenziare l'acetone, il benzene, il dietil etere, il toluene, il metanolo e molti altri ancora, con i quali forma miscele azeotropiche. E' anche solubile in acqua con percentuali in massa che variano al variare della temperatura di esercizio.

I dati termodinamici relativi all'acrilonitrile sono stati riportati in tabella 4.4.

Proprietà Termodinamica	Valore
Temperatura di ignizione	481°C
Flash point	-5°C
Limiti esplosivi (aria, 25°C)	3.05-17.00±0.50 vol%
Calore di combustione (25°C)	-1761.89KJ/mol
Calore di vaporizzazione (25°C)	32.65 KJ/mol
Calore di polimerizzazione	72.4±2.1 KJ/mol
Cp (l)	2.09 KJ/Kg K
Cp (g, 50°C, 101.3 KPa)	1.204 KJ/Kg K
Calore di fusione molare	6.641 KJ/mol
Entropia S (g, 50°C, 101.3 KPa)	274.06 KJ/mol K

ΔG_f° (g, 25°C)	195.31 KJ/mol
ΔH_f° (g, 25°C)	184.93 KJ/mol
ΔH_f° (l, 25°C)	150.21 KJ/mol

Tabella 4.4: proprietà termodinamiche relative all'acrilonitrile.

4.3 Proprietà Chimiche

L'acrilonitrile è un composto estremamente reattivo. Può dar vita a diversi tipi di reazione grazie all'azione di attivazione del doppio legame ad opera del ciano gruppo.

E' in grado di polimerizzare spontaneamente ed esotermicamente e per questo deve accuratamente essere inibito per poterlo stoccare. Gli omo- e co-polimeri possono formarsi rapidamente in presenza di radiazioni, iniziatori anionici o radicali liberi tipo perossidi. Le reazioni tra i vari monomeri possono avvenire sia in fase gas, sia liquida, che solida o addirittura in sistemi bifasici. Quest'ultimo metodo di preparazione trova applicazione anche in campo industriale.

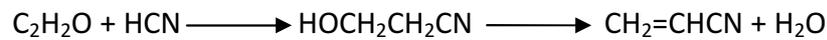
Altre possibili reazioni degne di nota che coinvolgono il doppio sono reazione la Diels-Alder, l'idrogenazione, la cianoetilazione, l'idrodimerizzazione e l'idroformilazione dello stesso.

Riferendoci più in generale alla molecola di acrilonitrile è possibile menzionare, tra le altre, l'idrolisi, l'alcolisi e la formazione di estere acrilico partendo dal nitrile ed un alcol primario in presenza di acido solforico; questa reazione viene sfruttata per produrre industrialmente metil acrilato.

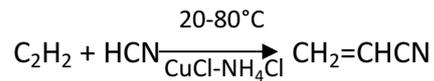
4.4 Processi Produttivi

I primi processi applicati che avevano come obiettivo primario la sintesi dell'acrilonitrile sono così riassumibili:

a) Addizione di HCN ad ossido di etilene con formazione intermedia della cianidrina di etilene. 200°C

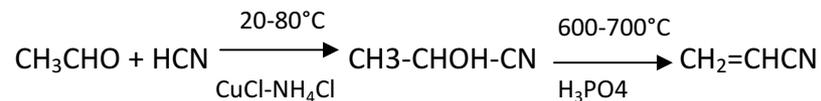


b) Addizione di acido cianidrico su acetilene

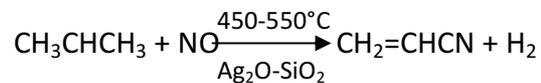


Successivamente si è passati ad altri processi.

c) Addizione di HCN su acetaldeide con formazione intermedia di lattonitrile.



d) Addizione dell'ossido nitroso su propilene.



Gli alti costi, i problemi intrinseci di sicurezza strettamente legati al loro impiego ed alle tecnologie, connesse a questi processi, ormai obsolete hanno causato il lento ma inesorabile abbandono degli stessi. L'avvento dei processi di ammonossidazione ha dato nuovo impulso alla produzione di acrilonitrile, abbassandone, tra l'altro, notevolmente il prezzo.

Attualmente la quasi totalità di acrilonitrile prodotta nel mondo proviene dall'ammonossidazione diretta da propilene.

4.4.1 Ammonossidazione del Propene ad Acrilonitrile: il processo Sohio [27,28]

4.4.1.1 Cenni storici

In letteratura il primo documento a trattare processi di ammonossidazione di propene ad acrilonitrile è stato quello pubblicato Dall'Allied Chemical And Dye Corporation nel 1947^{xxiii}, circa dieci anni dopo che la Standard Oil of Ohio (Sohio) sviluppò il primo catalizzatore commerciale per questo tipo di sintesi^{xxiv}.

Attualmente il 90% circa della produzione mondiale e la totalità di quella degli Stati Uniti è basata sul processo Sohio. Solo negli U.S.A. nel 1980, la capacità produttiva di compagnie come America Cyanamid, Du Pont, Monsanto e Sohio (officialmente Vistron Corp.), è stata pari a 9.5×10^5 t/anno.

4.4.1.2 La Reazione

Nel processo Sohio il propene, l'ammoniaca e l'ossigeno sono convertiti cataliticamente e direttamente ad acrilonitrile, in un reattore a letto fluido operante alla temperatura di 400-500°C, con un tempo di contatto di pochi secondi, in fase gas e con una pressione che oscilla tra i 30 ed i 200 KPa (0.3-2 bar).



Si può facilmente osservare come propilene ed ammoniaca vengano processati in proporzioni stechiometriche, mentre l'ossigeno risulta in leggero eccesso.

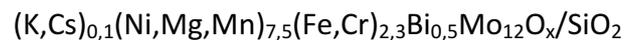
Essendo una reazione esotermica, il calore di reazione sviluppato viene utilizzato per produrre vapore ad alta pressione, utile nelle successive fasi di purificazione e separazione.

Il processo è altamente selettivo, infatti 0.8-0.9 Kg, rispetto al valore unitario iniziale, di propene vengono convertiti nel prodotto desiderato. Inoltre vengono prodotti anche HCN (0.1Kg per KG di acrilonitrile prodotto), aceto nitrile (0.03Kg per Kg di acrilonitrile prodotto), CO_x, azoto ed H₂O. L'ammoniaca non reagita può essere neutralizzata con acido solforico per produrre così del solfato di ammonio, un comune fertilizzante, anche se spesso viene allontanata come vent in atmosfera. Anche le reazioni che portano alla formazione dei sottoprodotti sono di natura esotermica, fattore che ne rende il controllo

termico estremamente complicato; la totale esotermicità è pari a 530-660KJ/mol. Per questo motivo negli impianti si tende ad utilizzare reattori a letto fluido.

4.4.1.3 I sistemi catalitici

I catalizzatori commercialmente più utilizzati sono i cosiddetti MMM, ossia Materiali Multi Molibdati. Questi non sono altro che molibdati di Bi, Fe, Ni o Co, additivati con Cr, Mg, K, Rb, P, Cs, B, Ce, Sb e Mn e supportati su silice (SiO₂, 50% in peso). Una composizione tipica è:



Il ruolo dei vari elementi è stato discusso dettagliatamente da Grasselli.

In aggiunta a questi particolari catalizzatori è possibile menzionare quelli basati su sistemi di ossidi di Fe e Sb, ossidi di uranio e antimonio ed i tellurio molibdati.

Benché la letteratura sia incentrata sullo studio dei bismuto molibdati, il catalizzatore industriale consiste in una serie di metalli molibdati di e tri valenti, in cui il bismuto, tra l'altro, è presente solo in piccole quantità. Ovviamente le prestazioni e le conformazioni dei catalizzatori appartenenti a queste due classi sono tendenzialmente differenti. I di-valenti sono composti perlopiù da molibdati di Ni, Co, Fe ed Mg, hanno struttura di tipo Wolframite ed aumentano principalmente il tasso di riossidazione; mentre i tri-valenti sono Bi/Fe/Cr molibdati, con struttura di tipo Scheelite e contengono elementi cataliticamente attivi.

Sono stati proposti molti meccanismi per l'ammonossidazione del propene con bismuto molibdati e catalizzatori antimoniat^{xxv} ed i punti chiave che li accomunano sono così riassumibili:

1. Estrazione di un α -idrogeno dal propene ad opera di un ossigeno reticolare^{xxvi};
2. Formazione del complesso π -allilico sulla superficie del catalizzatore^{xxvii};
3. Interazione complesso allilico-ossigeno reticolare^{xxviii};
4. Sostituzione dell'ossigeno reticolare con O₂ gassoso che va a posizionarsi in un sito distinto da quello di attacco del propene, ma adiacente;

5. Formazione della specie NH^{2-} ;

6. Formazione dell'acrilonitrile.

Le funzionalità metalliche strutturali che rendono possibile la realizzazione di questi fondamentali step sono principalmente tre:

- Bi^{3+} , Sb^{3+} , Te^{4+} che fungono da α -H estrattori;
- Mo^{6+} o Sb^{5+} come chemoadsorbitori e O_2 o N_2 inseritori;
- Coppie redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ per aumentare il trasferimento dell'ossigeno reticolare tra il bulk e la superficie del catalizzatore.

4.4.1.4 L'impianto

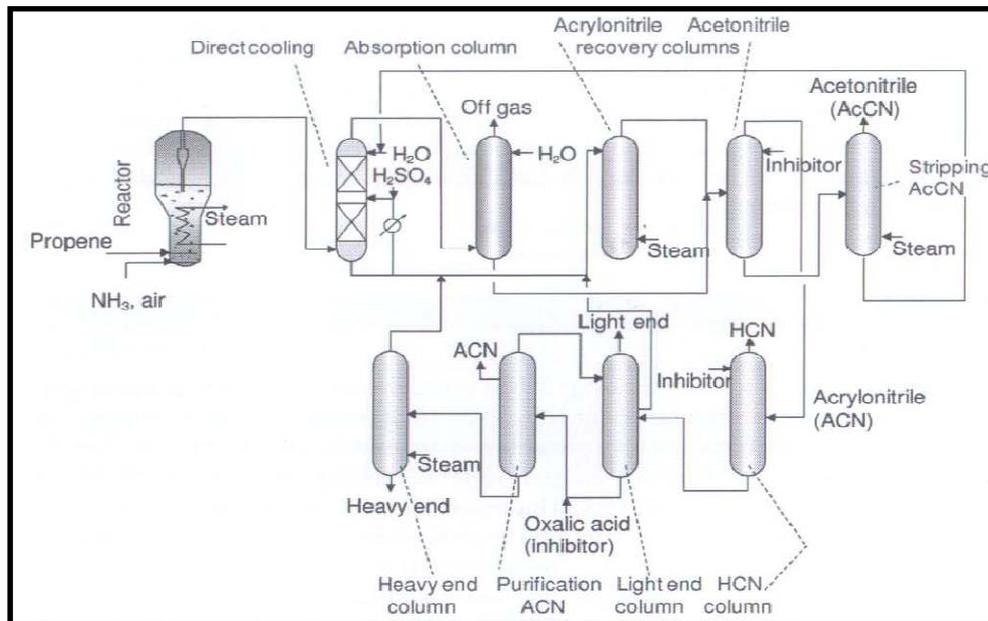


Figura 4.1: Flow Sheet dell'impianto Sohio per l'ammonossidazione del propene ad acrilonitrile.

Come si può notare in figura 4.1, il processo Sohio è rappresentabile come un sistema in cui il cuore del processo stesso altro non è che il reattore, il quale è poi seguito da un sistema di separazione di fasi composto da assorbitori e da colonne di distillazione e di stripping.

Nello specifico aria, ammoniaca ed etilene sono inviati al reattore a letto fluidizzato, contenente circa 70 tonnellate di catalizzatore in forma di particelle sferiche finemente suddivise, dal diametro inferiore ai 40 micron e ad alta resistenza meccanica.

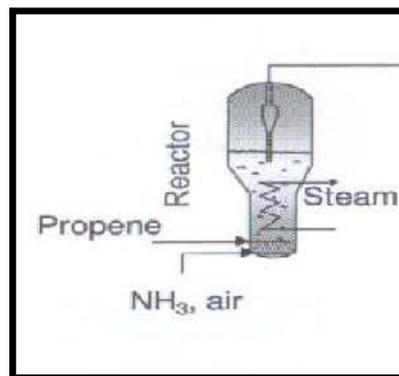


Figura 4.2: Sezione dell'impianto relativa al Reattore a Letto Fluidizzato dell'impianto Sohio.

I reagenti sono ad alta purezza: l'etilene è puro al di sopra del 90%, mentre l'ammoniaca è circa al 99,5%. Le condizioni operative sono:

-Temperatura di reazione = 420-450°C

-tempo di residenza = 3-8 sec

-velocità lineare = 0,2-0,5 m/sec

-Pressione = 1,5-3 atm

Pressioni alte hanno effetti negativi sulla selettività della reazione, ma, allo stesso modo, non è possibile lavorare sottovuoto per poter mantenere una corretta fluidizzazione. I reagenti entrano da linee separate per minimizzare le reazioni omogenee ed evitare locali

composizioni infiammabili, dato che è possibile trovarci all'interno della curva di infiammabilità nonostante la presenza del catalizzatore solido.

Nel reattore è presente un "serpentino" in cui viene fatto passare del vapore per mantenere la temperatura della camera di reazione costante, per evitare la coalescenza delle bolle e ridurre la retromiscelazione del gas.

In testa al reattore è, inoltre, presente un ciclone, il quale è particolarmente adatto al recupero delle particelle solide.

I prodotti gassosi della reazione sono inviati ad un assorbitore che utilizza acqua come liquido assorbente immesso in controcorrente. All'interno dello stesso viene immesso anche dell'acido solforico, per neutralizzare l'ammoniaca non reagita. Il solfato così ottenuto viene recuperato per poi essere utilizzato come fertilizzante.

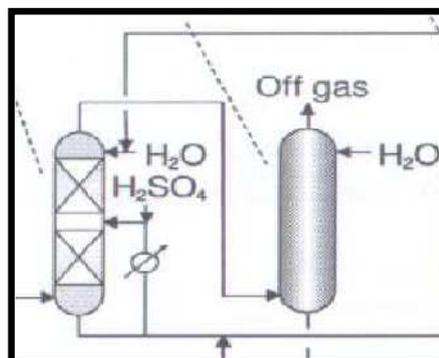


Figura 4.3: Sezione dell'impianto relativa al primo step del sistema di separazione e recupero delle fasi del processo.

Gli off-gas, cioè N_2 , CO_x ed idrocarburi non reagiti vengono separati e questi ultimi inviati all'incenerimento.

La soluzione assorbita di acetonitrile/acrilonitrile è un eteroazeotropo e viene separata mediante distillazione azeotropica, ottenendo così una fase acquosa ed una organica. L'acetonitrile acquoso è recuperato ed ulteriormente concentrato, mentre la fase organica contenente acrilonitrile, HCN ed impurità come acetone, acetaldeide ecc., viene prima purificata in due colonne in serie ed infine ulteriormente purificato sotto vacuum.

La purezza finale del prodotto desiderato è superiore al 99,4%.

Altre società produttrici di acrilonitrile da propene per ammonossidazione, come Distillers/Ugine, SNAM, Montedison-UOP e Chimie Linz, utilizzano altri sistemi catalitici; inoltre Montedison sfrutta impianti che prevedono l'applicazione di reattori a letto fisso.

4.4.2 Ammonossidazione del Propano ad Acrilonitrile.

4.4.2.1 Cause dell'utilizzo del propano

I costi di produzione dell'acrilonitrile sono strettamente dipendenti dal prezzo dell'ammoniaca ed in particolar moda da quello del propene, i quali ne hanno causato un aumento di circa un terzo negli ultimi anni.

La domanda di propene per la sola produzione di acrilonitrile risulta essere solo il 9% del totale e la crescita complessiva della richiesta di propilene, per le applicazioni riguardanti il restante 91%, è molto più rapida di quella relativa all'ottenimento del solo nitrile. Risulta, infatti, salita a 50 milioni di tonnellate nel 2000, con un incremento annuo del 6%, mentre la domanda di acrilonitrile si è fermata a valori nettamente più bassi. Per il 2010 la domanda attesa e poi confermata, era di 81 milioni di tonnellate, un valore addirittura più alto della reale e possibile produttività mondiale.

Perciò le condizioni di domanda/offerta totali del propilene, la più consistente richiesta dello stesso per applicazioni che non riguardano il processo di ammonossidazione ed il costo relativo alla sua produzione e raffinazione, sono alla base dell'aumento costante del prezzo del propene e quindi, per riflesso, dell'acrilonitrile.

Si è per questo reso necessario sostituire il propilene con altri prodotti alternativi, anche se ad oggi rimane la principale materia prima da cui viene ottenuto l'acrilonitrile. Molecole come idrocarburi alifatici, etero-alchilaromatici, cicloesano, cicloesano, n-esano, cicloesano, benzene, etano, possono essere utilizzate per produrre nitrili di vario tipo. A questi è doveroso aggiungere il propano, il quale è il vero sostituto dell'oleifina C₃, infatti il suo utilizzo è in continua espansione. I motivi di tutto ciò sono molteplici e riconducibili alla differenza di costo, alle similitudini strutturali che favoriscono l'ammonossidazione diretta allo stesso tipo di nitrile, alla possibilità di poter sfruttare

catalizzatori simili(oltre che quelli di nuova generazione specifici per questo processo in particolare) ed utilizzare i vecchi impianti modificandone solo alcune sezioni.

Soffermandoci sulla differenza dei costi legati all'utilizzazione dei due diversi precursori è possibile affermare che questa è derivante dalla presenza del propano tal quale nel gas naturale e quindi già disponibile in grandi quantità. Quindi non si rende più necessario il passaggio obbligato per lo stadio endotermico che la sintesi mediante steam-cracking delle frazioni petrolifere (o deidrogenazione catalitica dal propano stesso) a propilene richiedeva. Tutto ciò comporta:

-uno sfruttamento più razionale delle risorse energetiche;

-una diminuzione dei consumi energetici;

un abbassamento dei costi di produzione finali.

4.4.2.2 La reazione

L'ammonossidazione diretta del propano ad acrilonitrile, sopraindicata, coinvolge due stadi successivi:

a) la deidrogenazione del propano a propilene in presenza di ossigeno molecolare (deidrogenazione ossidativa);

b) la trasformazione dell'intermedio olefinico ad acrilonitrile mediante ammonossidazione catalitica.

I due stadi possono essere realizzati in due reattori posizionati in serie, ognuno dei quali alle condizioni operative opportune e con lo specifico catalizzatore. Tuttavia l'attenzione dei ricercatori è stata rivolta allo sviluppo di un sistema catalitico in grado di realizzare entrambe le reazioni nella giusta sequenza. Un sistema di questo tipo e ben congeniato è oltretutto in grado di minimizzare quelle reazioni che sono responsabili dell'abbassamento della selettività ad acrilonitrile.

4.4.2.3 Parametri operativi studiati ed applicati industrialmente

La Asahi Kasei Corp., nel 2007^{xxix}, è stata la prima a sfruttare una linea di un processo petrolchimico preesistente, riconvertendola solo in parte, così da poter utilizzare il propano come precursore. Ma anche altre compagnie si sono adoperate con le stesse finalità, seppur adottando condizioni operative differenti. La Standard Oil, ad esempio, lavora in eccesso di propano e a basse conversioni; fatto quest'ultimo che rende necessario il riciclo del non convertito.

La Mitsubishi fu la prima, invece, ad adottare condizioni propano povere e perciò con alte conversioni. In questo processo viene applicata la tecnologia denominata BOC-PSA per la rimozione dell'azoto, mentre lo spurgo di vapore viene inviato all'incenerimento. Un brevetto appartenente sempre a questa azienda richiede l'ingresso di ammoniaca lungo tutto il letto catalitico, al fine di evitare la formazione di zone prive della stessa nel reattore e quindi di evitare la formazione di propene e la combustione degli idrocarburi, quando il catalizzatore risulta essere molto attivo nei confronti di NH_3 .

BP lavorava con le stesse condizioni propano povere ed in eccesso di ossigeno, ma la bassa attività del catalizzatore antimoniato costringe ad usare una temperatura di esercizio di 50°C più alta rispetto a quella del processo Mitsubishi.

In figura 4.4 è possibile osservare i rapporti dei gas alimentati nei vari processi delle compagnie che lavorano con il propano come materiale di partenza.

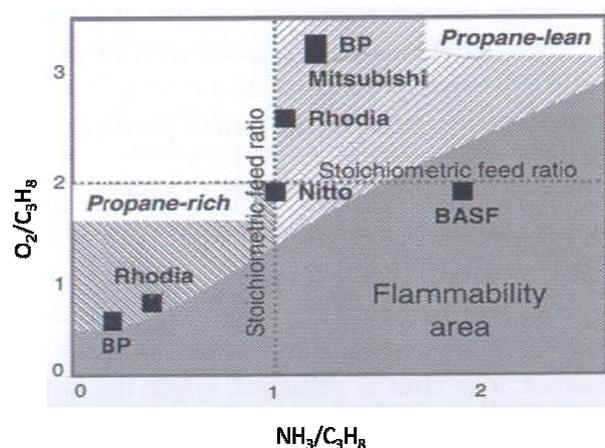


Figura 4.4: Grafico delle condizioni di esercizio di alcune compagnie produttrici di acrilonitrile da propano.

Un altro parametro operativo su cui dei gruppi di ricerca si sono focalizzati non è altro che l'applicazione o meno di un sistema di riciclo del reagente organico non convertito. A questo proposito, in figura 4.5, vengono portate all'attenzione le differenze in termini di conversione e resa che possono verificarsi nelle due condizioni studiate^{xxx}. Il processo prevede schematicamente l'invio dell'alimentazione ad un reattore continuo, dal quale escono i prodotti che vengono poi opportunamente separati.

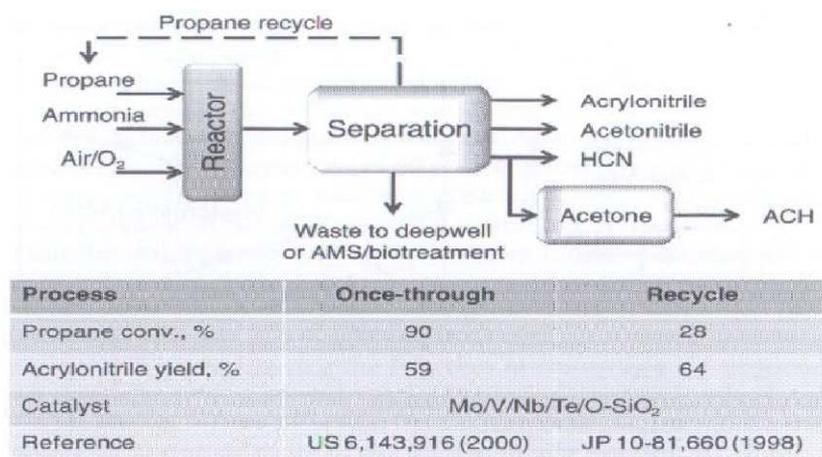


Figura 4.5: Influenza del riciclo in un processo di ammonossidazione del propano.

Come si può notare il brevetto del 2000, che fa riferimento al processo diretto, cioè senza riciclo, mostra già una conversione del propano quasi completa ed una buona resa con l'utilizzo del catalizzatore Mo/V/Nb/Te/O-SiO₂; situazione che al contrario non si verificherebbe se fosse impiegato un sistema catalitico composto da ossidi di V e Sb. Per aumentare ancora la selettività in acrilonitrile è possibile operare il riciclo del non convertito, come illustrato dai dati del brevetto giapponese del 1998, così da recuperare il propano ed anche la CO₂ che può, purtroppo, comportarsi da zavorra per il processo.

Riciclare però significa perdere significativamente in conversione pur adoperando lo stesso catalizzatore.

Un'ulteriore ottimizzazione del processo può poi essere apportata impiegando un sistema multiplo di reattori^{xxx}. Nel primo di questi vengono inviati i gas di alimentazione ed il non reagito può essere recuperato in uscita ed inviato in un nuovo reattore in aggiunta a O₂ ed NH₃ e così via. La conversione finale può così essere spinta fino al 95%, mentre la selettività in acrilonitrile è del 63% in tre passaggi.

La figura 4.6 mostra come invece può variare la selettività al variare del rapporto ammoniac/propano in alimentazione^{xxx}.

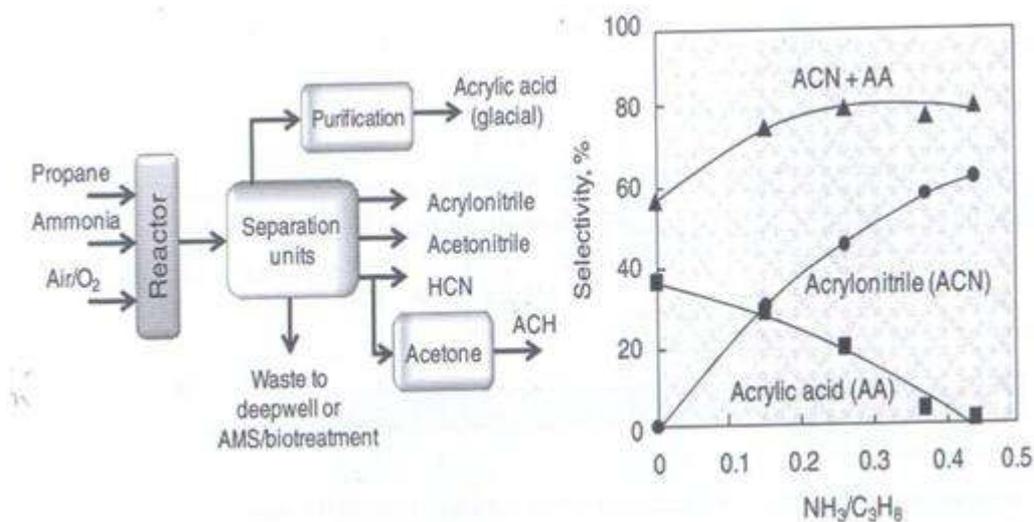


Figura 4.6: Variazione della selettività in acrilonitrile ed acido acrilico al variare del rapporto ammoniac/propano.

E' evidente come all'aumentare del rapporto la selettività totale cresca e che soprattutto aumenti quella riferita al solo acrilonitrile, a scapito invece di quella dell'acido acrilico. Questo studio dimostra anche come l'ammoniaca non sia necessaria alla formazione dell'acido acrilico, ma la sua presenza è però obbligatoria per poter ottenere il nitrile desiderato ed impedire così l'ossidazione completa del propano. In fine, è possibile dedurre che le reazioni che generano i due prodotti analizzati sono competitiva l'una rispetto all'altra.

4.4.2.4 I Sistemi Catalitici

I catalizzatori sono sistemi multifunzionali in cui ogni sito svolge un ruolo ben preciso. La formazione dell'acrilonitrile da propano passa per un intermedio di *propene*, per cui è possibile affermare che:

- *Un sito sia il responsabile dell'attivazione dell'alcane e dell'ossidazione di quest'ultimo ad oleifina;*
- *Un secondo permette l'ammonossidazione dell'oleifina così formata.*

In letteratura sono stati proposti molti catalizzatori per la reazione di amossidazione del propano, ma si può comunque concludere che esistono due principali classi di catalizzatori: i V-antimoniati con struttura di tipo rutilo ed i molibdati multicomponenti di tipo Mo/V/Nb/Te/O.

Gli antimoniati sono sistemi Al/Sb/V/Fe/W/O a composizione variabile; alcuni di questi raggiungono rese in acrilonitrile superiori al 39%^{xxx}. La Standard Oil (ora Ineos) sviluppò catalizzatori V-Sb che davano alte selettività in acrilonitrile, in particolare usando alte concentrazioni di propano.

I più comuni catalizzatori appartenenti a questa famiglia hanno composizione tipica V/Sb/O o Fe/Sb/O, anche se ottenere composizioni stechiometriche 1/1^{xxxii} tra i metalli è molto difficile. Un caso in cui si è riusciti a raggiungere tale condizione è quello del $V_{0,92}Sb_{0,92}O_4 (V^{+3}_{0,28} V^{+4}_{0,64} Sb^{+5}_{0,92}O_4)$ ^{xxxiii}.

Invece con rapporto Sb/V>2 e calcinando in aria è possibile ottenere:

- α -Sb₂O₄;
- β -Sb₂O₄(calcinando a T>800°C);
- Presenza di ossidi di Sb come ossidi amorfi dispersi sul rutilo^{xxxiv}.

Rapporti pari a Sb/Fe>1 portano a:

- Sviluppo di strutture tipo tri-rutilo, con riduzione del Fe da +3 a +2;



- aumenti della struttura tetragonale.

A questi si devono aggiungere poi i sistemi di tipo Ga/Sb/O^{xxxv} in cui diminuzioni del rapporto gallio/antimonio portano ad avere decrementi dell'attività, ma aumenti in termini di selettività in acrilonitrile.

A 550°C, con composizione 1/49/124, sono state ottenute le migliori rese, conversione del propano del 28,3% e selettività del 35,5%. Le prestazioni sono ulteriormente migliorate aggiungendo Ni, P e W come dopanti.

Infine per ciò che riguarda il catalizzatore Cr/Sb/O^{xxxvi} è possibile affermare che risulta essere sufficientemente attivo e selettivo per la reazione, ed aggiungendo V, siamo in grado di aumentare ancora la sua attività. La struttura cristallina è sensibilmente influenzata dal rapporto Cr/V/Sb^{xxxvii}; infatti se abbiamo a che fare con rapporti 1/1/1 la struttura si presenta come un cristallo di tipo rutilo a tre componenti (CrVSbO₆, cioè una soluzione equimolare di CrSbO₄ e VO₂). Mentre se ci troviamo ad avere composizioni 1/x/1 (CrV_xSbO_{4+2x}) la composizione reale si aggira tra CrSbO₄ e CrVSbO₆. Qui il V è presente con lo stato di ossidazione +4 ed è in grado di rendere il sistema attivo per l'ossidazione, ma poco selettivo ad acrilonitrile, portando infatti alla formazione di propene e CO_x.

Altri sistemi catalitici sono stati studiati da vari gruppi di ricerca.

Per ciò che invece riguarda i molibdati multicomponenti, si può affermare che risultano essere molto attivi e selettivi. Il migliore raggiunge rese superiori al 62%. Mitsubishi Kasei sviluppò questo tipo catalizzatore, anche se non era ben nota la resistenza a lungo termine, con una composizione pari a MoV_{0,3}Te_{0,23}Nb_{0,12}O_x, che con l'aggiunta di Sb, B e Ce dava rese superiori al 60%. Questi vengono preparati attraverso la sintesi idrotermale in nucleazione e crescita delle fasi M1 e M2 (che hanno morfologia ben definita).

Asahi ha modificato questa composizione inserendo Te al posto di Sb in M1, con miglioramenti di tipo resistenziali e di stabilità nel tempo.

In questi sistemi la deidrogenazione è data dal vanadio, mentre la trasformazione dell'oleifina è ad opera del molibdeno e del tellurio o dell'antimonio. Il niobio ha la sola funzione di rendere stabile il composto.

Il diagramma triangolare, di figura 4.8, mostra l'ampia gamma di composizioni possibili del sistema catalitico Mo/V/Te/Sb/Nb, come in base alla composizione il catalizzatore stesso possa esistere in varie strutture cristalline e come ognuna di queste sia attiva per un tipo o più di reazioni.

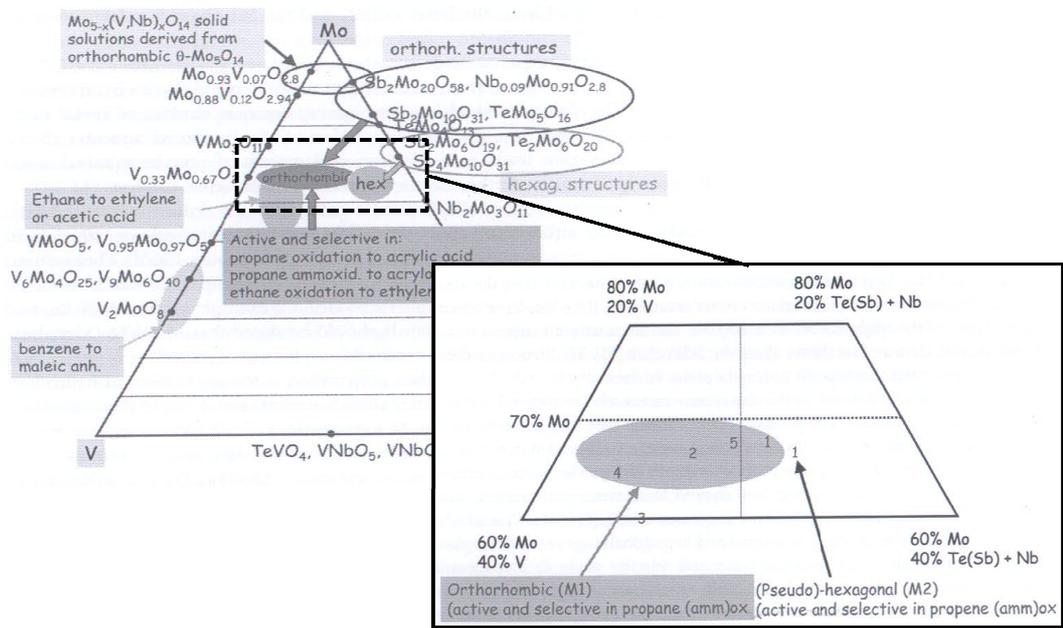


Figura 4.8: Diagramma ternario delle composizioni possibili dei molibdati multicomponenti.

Due fasi di rilevante importanza sono sistemi a tre componenti e sono la M1(ortorombica) che risulta essere attiva, ad esempio, per l'amossidazione del propano ad acrilonitrile e ad acido acrilico, e la M2 (pseudo-esagonale) attiva per l'amossidazione del propene.

Tutte le strutture comunque hanno alla base lo stesso sistema di ottaedri MO₆, dove con "M" si intende molibdeno o vanadio, ed in cui questi condividono gli ossigeni angolari così da formare degli strati in cui vengono a disporsi in maniera regolare, come è possibile notare in figura 4.9.

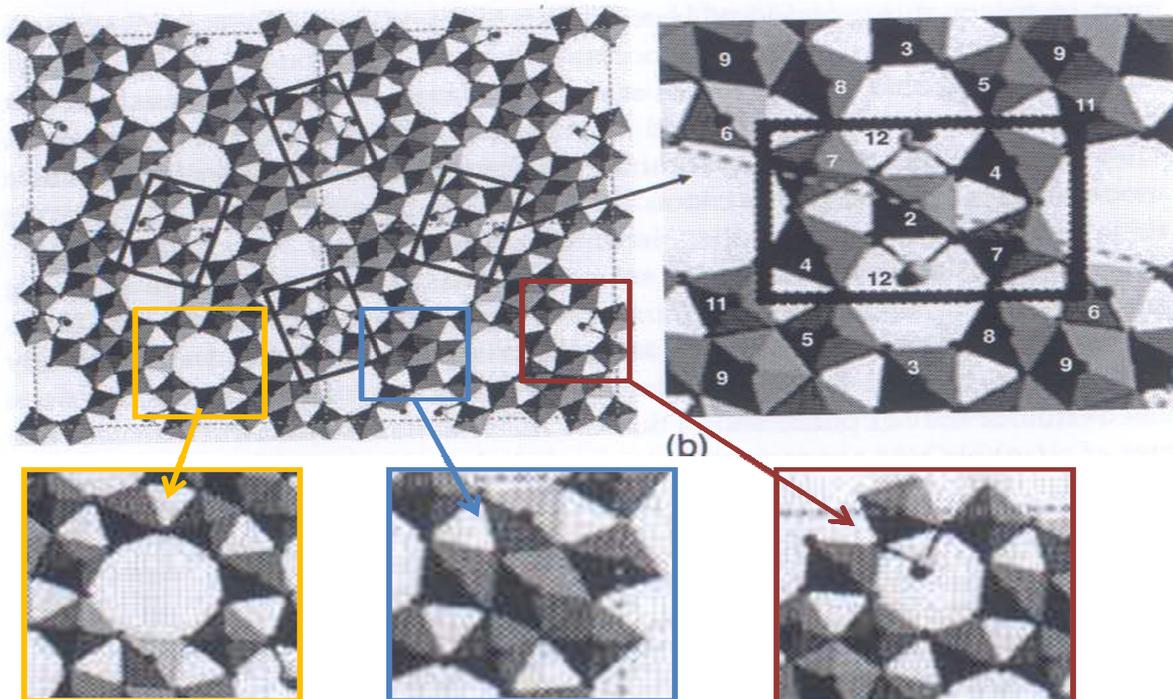


Figura 4.9: Prospettiva della struttura M1 dei molibdati multicomponenti.

Questa, in particolare, è una struttura di tipo M1, quindi attiva per l'ammonossidazione del propano e dell'etano, in cui sono ben visibili anelli esagonali e pentagonali ottaedrici. Al centro delle bipiramidi pentagonali si trovano atomi di Mo e di V, mentre al centro dei canali esagonali è situato il Te, essenziale per la formazione dell'intermedio olefinico. Al contrario i canali eptagonali sono volutamente lasciati liberi, dato che costituiscono il sito di ingresso delle molecole idrocarburiche da convertire. L'aggiunta di Nb come sostituito del V porta a riduzioni delle prestazioni a livello di selettività.

Le prestazioni dei catalizzatori di questo tipo sono date dalla combinazione delle due fasi M1 (capace di trasformare il propano) e M2 (che ne migliora la selettività ad alte conversioni) messe a stretto contatto. Queste in genere risultano possedere le tipiche composizioni:

- M1: $\text{Mo}_{7,8} \text{V}_{1,2} \text{Te}_{0,94} \text{NbO}_{28,9}$ (ortorombica);
- M2: $\text{Mo}_{4,67} \text{V}_{1,33} \text{Te}_{1,82} \text{O}_{19,82}$ (pseudo-esagonale);
- Sono spesso riscontrabili tracce di una terza fase, identificabile come M3 ed avente composizione: M3: $\text{Mo}_5 \text{TeO}_{16}$ (monoclino).

I centri legati all'attività ed alla selettività del sistema sono situati sulla superficie della fase M1 e sono composti da:

- 5 ossidi metallici ottaedrici ($2V^{+5}_{0,32}/Mo^{+2}_{0,86}$, $1V^{+4}_{0,62}/Mo^{+5}_{0,38}$, $2Mo^{+6}_{0,5}, Mo^{+5}_{0,5}$);
- 2 ossidi di Te ($2Te^{+4}_{0,94}$);
- Quattro Nb^{+5} per stabilizzare ed isolare gli ossidi e che sono circondati da cinque gruppi di MO_6 .

Gli ioni di vanadio causano l'estrazione di idrogeni metilenici; quelli di tellurio, invece, estraggono α -H del propene chemoadsorbito. Il Mo^{+6} , infine, permette l'inserimento di NH nell'intermedio π -allilico.

M2, al contrario, serve principalmente per trasformare il non convertito, ma non è capace di attivare il propano per la scarsità di V^{+5} presente.

Le migliori rese sono state ottenute con il catalizzatore:



Questa composizione è stata identificata con un metodo combinatoriale ed è inoltre possibile affermare che complessivamente la sua struttura sia composta dal 60% circa di fase M1, dal 40% di M2 e da tracce di $Mo_5 TeO_{16}^{xxxviii}$.

Lavorando a 420°C ha potuto fornire:

- resa del 61,8%;
- conversione del 86%;
- selettività pari al 72%;

E' possibile elencare una terza classe di catalizzatori, cioè quella dei V-Al ossinitrilati, detti anche VALON. Questi danno rese massime del 30%, ma una produttività quattro volte più alta dei V-Sb-Al-W-O.

In figura 4.7 vengono messe in evidenza le differenti prestazioni catalitiche dei vari tipi di catalizzatori commercializzati da alcune grandi aziende produttrici, in fatto di selettività in acrilonitrile al variare della conversione del propano.

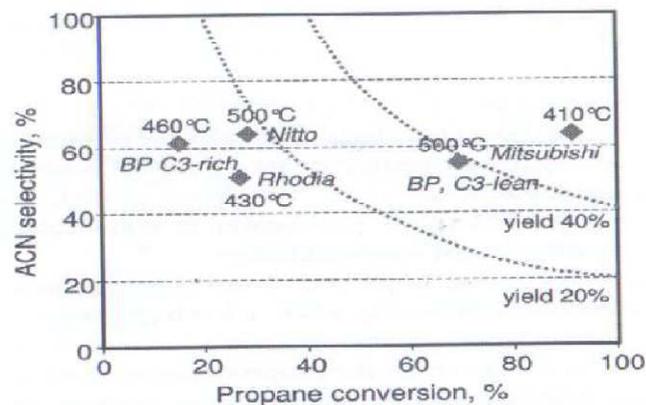


Figura 4.7: Confronto tra le prestazioni catalitiche di alcuni catalizzatori commerciali.

Stando a quanto mostrato in figura è possibile dedurre che il catalizzatore migliore sia il molibdato Mitsubishi, il quale da conversioni superiori al 90%, selettività e rese più alte del 60%, oltretutto ad una temperatura pari a 410°C, che risulta anche notevolmente inferiore a quelle di esercizio della concorrenza.

5 AMMONOSSIDAZIONE DI MOLECOLE NON CONVENZIONALI

In letteratura sono riportati molti studi dedicati all'ammonossidazione di molecole differenti da propano e propene, e quindi incentrati sull'ottenimento di nitrili che non corrispondono all'acrilonitrile.

E' possibile elencare i più significativi tra questi alternativi processi di ammonossidazione:

- Idrocarburi alifatici(n-butani, buteni, butadieni) a maleonitrili e furanonitrili;
- Cicloesani e cicloesanoni ad adiponitrile;

- N-esani e cicloesani ad adiponitrile;
- Benzene a dinitrili C4 e C6 insaturi;
- Etano ad acetonitrile;

Attualmente non si dispone ancora di conoscenze così approfondite rispetto a quelle relative all'ammonossidazione dei C3.

5.1 Ammonossidazione degli idrocarburi C4

Uno dei più significativi contributi alla conoscenza di questo tipo di processi è stato dato dal gruppo di ricerca che fa capo al dott. Furuoya^{xxxix}, attraverso l'applicazione di precursori come buteni di vario tipo, n-butano e butadieni. I risultati migliori sono stati ottenuti processando butadiene ed utilizzando un catalizzatore supportato su titania e contenente nella fase V, Cr, P e W, di composizione $VW_{1,1}CrP_{22}Si_{0,1}O_{x-87}TiO_2$.

Gli elementi V,W e Cr sono i responsabili dell'attivazione dell'idrocarburo, mentre il fosforo è inserito nel sistema per aumentare l'attività catalitica.

Durante le varie prove sono state studiate le prestazioni anche al variare della composizione dell'alimentazione.

Composizione Feed C4/NH3/aria	T(°C)	t(s)	Conversione Butadiene (%)	Resa a MN e FN (%)
1.0/5.0/94.0	552	1.8	96.8	49.3
1.0/5.0/94.0	517	3.6	nr	49.1
0.5/2.5/97.0	560	1.2	nr	66.8
0.5/2.8/96.7	498	1.2	99.7	60.7

Tabella 5.1: Variazione delle prestazioni del catalizzatore $VW_{1,1}CrP_{22}Si_{0,1}O_{x-87}TiO_2$ al variare della composizione di alimentazione.

Confrontando i risultati migliori ottenuti, come è possibile notare in tabella 5.1, si può facilmente osservare che il valore di resa più alto è stato ottenuto alimentando alchene, ammoniaca ed aria con rapporti pari a 1/5/20, alla temperatura di 560°C e con un tempo di contatto di 1.2 secondi.

Il meccanismo di reazione proposto non sembra però rispecchiare quello classico dell'ammonossidazione da propene, in cui si manifesta la formazione della specie nucleofila NH^2^- . Si ritiene, invece, che il processo catalitico evolva secondo questo preciso schema:

- Coordinazione del butadiene ad opera di un metallo(V o W) con trasferimento di elettroni dalla dioleifina al metallo stesso e riarrangiamento intermolecolare del doppio legame residuo;
- Attacco sequenziale di ammoniaca dalla fase gas ai carboni C1 o C4 con formazione del gruppo amminico prima, e del nitrile poi;
- Desorbimento della molecola e riossidazione del metallo ad opera dell'ossigeno gassoso.

Risultano perciò di notevole importanza le proprietà coordinanti (date dai centri acidi di Lewis strutturali) e red-ox (fornite dalla capacità di trasferire elettroni).

In un altro meccanismo proposto è prevista la trasformazione del butadiene in anidride maleica (ad opera degli elementi V/P/O presenti nel catalizzatore), l'idrolisi a diacido (catalizzata dal P e permessa dalla presenza di acqua nell'ambiente di reazione), trasformazione a diammido in presenza di ammoniaca e deidrogenazione finale a dinitrile.

Uno studio più recente fatto da DSM^{xi} prevede l'utilizzo di un catalizzatore simile nell'aspetto e nella preparazione^{xxxix} al migliore del processo Furuoya^{xxxix}, con l'unica significativa differenza rappresentata dalla presenza, in quantità più consistenti, di silice. In forma di polvere, ottenuta con tecnica spray-dry, è capace di dare conversioni del 95% e rese del 58% a nitrili di varia natura. Gli autori riportano alimentazioni con presenza di ossigeno al 4,4%, di butadiene dello 0,50% e del 2,5% di ammoniaca. Il restante 92.7% è rappresentato da azoto.

Couille ed i suoi collaboratori^{xli} focalizzarono la loro attenzione sull'ammonossidazione di butadiene con ossidi misti, quali V/Mo/O, Sb/Fe/O e Bi/Mo/P/O. Questi fornivano come prodotti principali della reazione fumaronitrile, maleonitrile, crotonitrile, CO_x e tracce di acrilonitrile. I migliori risultati vennero conseguiti con il bismuto molibdato e a bassi tempi di residenza.

Un nuovo ed interessante sistema catalitico è rappresentato dai Renio-antimoniati, selettivi in metacrilonitrile a partire da isobutene.

5.2 Ammonossidazione del Cicloesano e del Cicloesanone

In uno dei più controversi e discussi studi^{xlii} viene esaminato il processo di ammonossidazione da cicloesano e cicloesanone ad adiponitrile con sistemi V/Sb/P/O supportati su γ -Al₂O₃. Il metodo di preparazione dovrebbe portare alla formazione di VOPO₄, anche se gli autori sostengono che il composto principale sia rappresentato dal pirofosfato di vanadile.

Tuttavia i rapporti tra gli elementi catalitici della fase attiva, V/Sb/P, risultano essere 1/1,9/1,18.

La reazione condotta a 425°C, partendo da cicloesano, ha fornito conversione 78%, selettività ad adiponitrile del 75% e ad esanenitrile del 18%, ed alla formazione di CO_x, oltre che a prodotti vari del processo di cracking.

Mentre utilizzando come molecola organica di partenza il cicloesanone è stata ottenuta una conversione del 60%, una selettività ad esanenitrile del 30% e ad adiponitrile del 48%. I sottoprodotti della reazione sono del tutto simili a quelli ottenuti con il ciclo alcol.

Risultati di questa portata non sono stati ripetuti da nessun altro team.

Un altro studio è stato condotto da Chen e Lee, in cui è stato impiegato V₂O₅ come catalizzatore per l'ammonossidazione del solo cicloesano. Qui si è lavorato in eccesso di ammoniaca, con rapporti di alimentazione Cicloesano/O₂/NH₃ pari a 1,2/9/15, alla temperatura di 365°C e con un tempo di residenza di 0.450 g s cm⁻³. In queste condizioni

sono state raggiunte conversioni del 52% e rese in adiponitrile del 4%. Aumentando, però, il τ e lavorando sempre in reattore a pulso, sono state ottenute conversioni del 96% e rese del 6.3%. Tra gli altri prodotti di reazione è possibile elencare il cicloesanone, il benzene, l'acido adipico e la CO₂.

Il meccanismo di reazione proposto prevedeva le seguenti fasi:

- 1) Deidrogenazione del cicloesano a cicloesanone;
- 2) Rottura ossidativa ad acido adipico;
- 3) Trasformazione a dinitrile;

Questo processo è stato realizzato anche usando rapporti composto ciclico/aria/NH₃/H₂O, pari a 1/10/2,5/10 a 450°C, con vari catalizzatori^{xliii} che raggiungevano performance diverse e riportate in tabella 5.2.

Catalizzatore	Resa Anilina(%)	Resa Fenolo(%)	Resa ADN(%)
K/Ni/Co/Fe/Bi/P/Mo/O-silice	3,1	11,6	tr
V/W/Mo/O-silice	10,2	19,2	0,6
P/Mo/O-silice	8,9	10,0	-
W/O-silice	5,4	7,8	-
Fe/V/Sb/O-silice	0,1	18,9	0,3
Sb/Mo/O	-	3,4	-

Tabella 5.2: Prestazioni di vari catalizzatori per l'ammonossidazione del cicloesano alimentare, in rapporti composto ciclico/aria/NH₃/H₂O 1/10/2,5/10.

5.3 Ammonossidazione del Cicoesano e del n-Esano

L'ammonossidazione del cicloesano è stata realizzata sia in fase gas che in quella liquida. Processi di questo tipo possono portare a selettività in adiponitrile del 50% ed in esanenitrile del 35%, con conversioni del 70% a 425°C.

Osipova ed i suoi collaboratori hanno utilizzato catalizzatori composti da ossidi misti di Ti e Sb calcinati a 750°C. A queste condizioni il titanio forma la struttura Rutilo, capace di ospitare Sb_2O_5 in soluzione solida fino a concentrazioni superiori al 7% in moli.

Alti contenuti di antimonio portano al composto equimolare di Ti e Sb ($TiSbO_4$) e con concentrazioni in moli superiori al 50% è in grado di creare le condizioni ideali per la formazioni di fasi $\alpha-Sb_2O_4$.

Il catalizzatore di questo tipo, che ha dato i migliori risultati, era composto da un 70% di Sb_2O_5 e da un 30% di TiO_2 . I test catalitici sono stati eseguiti in un reattore a pulso, alla temperatura di 400°C, con una composizione di alimentazione (in percentuali molari) Cicloesano/ossigeno/ ammoniaca pari a 3/6/4. Come restante gas inerte è stato utilizzato elio. I prodotti principali sono adiponitrile e benzene con conversione cumulativa del 90%.

E' stato inoltre possibile studiare che al variare del contenuto di Sb_2O_5 era possibile ottenere variazioni nel contenuto di ADN e benzene(Figura 5.1); infatti aumentando l'ossido il contenuto di benzene cala più vistosamente rispetto a ciò che avviene per l'ADN.

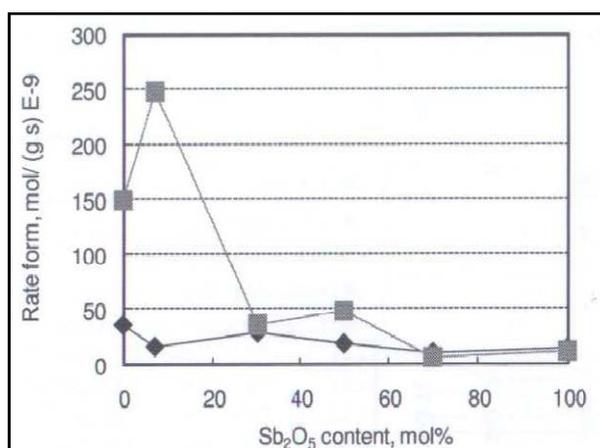


Figura 5.1: Variazione del contenuto molare di ADN(◆) e di benzene (■) al variare di Sb₂O₅.

Si è in grado, infine, di affermare che la selettività in ADN aumenta all'aumentare del contenuto di Sb₂O₅.

Simon e Germain^{xliv} studiarono principalmente sistemi catalitici del tipo V/Mo/O, in cui fosse presente e predominante la specie V₂O₅. Con rapporto V/Mo 4/1 sono state ottenute rese in maleonitrile del 1.9%, in fumaronitrile dello 0.8%, in benzene del 17% e in ossidi di carbonio del 23%, con conversioni del 57% a 460°C.

In aggiunta sono stati studiati anche sistemi Ti/Mo/O (Ti/Mo 1,14/1; fasi TiO₂ e MoO₃), Bi/Mo/O (Bi/Mo 0.9/1) ed altri che risultavano però ancor più selettivi in benzene e CO_x.

Il meccanismo di reazione proposto si basa sulla ossideidrogenazione del cicloesano a cicloesene e a benzene. Quest'ultimo può a sua volta essere recuperato e sottoposto ad uno specifico trattamento ammonossidativo.

Per quanto riguarda il normal-esano sono stati compiuti ancora troppi pochi studi per poter giungere a valutazioni significative. E' comunque possibile riportare il risultato dell'unica pubblicazione al riguardo^{xliii}, in cui viene evidenziata una selettività in adiponitrile pari al 40%, del 30% a esanenitrile e conversione 12%, a 425°C, e con rapporto molare esano/aria/ammoniaca 0.6-1.0/4.2/1.5.

5.4 Ammonossidazione del Benzene

Gli studi relativi all'utilizzo del benzene come molecola di partenza, per le reazioni di ammonossidazione, hanno evidenziato come questo risulti del tutto non convertito, utilizzando catalizzatori solo a base di ossido di vanadio. Al contrario con sistemi di ossidi misti si possono ottenere risultati interessanti.

Analizzando il caso in cui è stato adoperato un catalizzatore V/Mo/O (V/Mo 4/1), alla temperatura di 465°C e con composizione in rapporto molare dell'alimentazione benzene/ossigeno/ammoniaca/azoto pari a 1/4.4/1.6/17.6, è possibile riscontrare selettività in dinitrili C6 e a maleonitrile del 20% circa, a basse conversioni di benzene (figura 5.2).

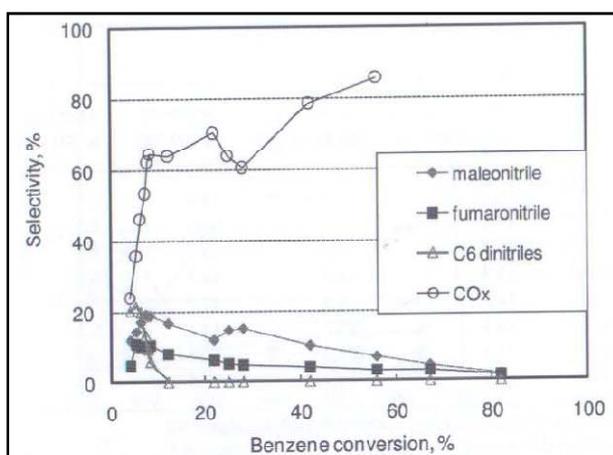


Figura 5.2: Andamento selettività in nitrili e CO_x su conversione di benzene con catalizzatori V/Mo/O.

Gli autori hanno provato ad ipotizzare il meccanismo per questa reazione. La figura 5.3 mostra una sua semplice, seppur efficace schematizzazione.

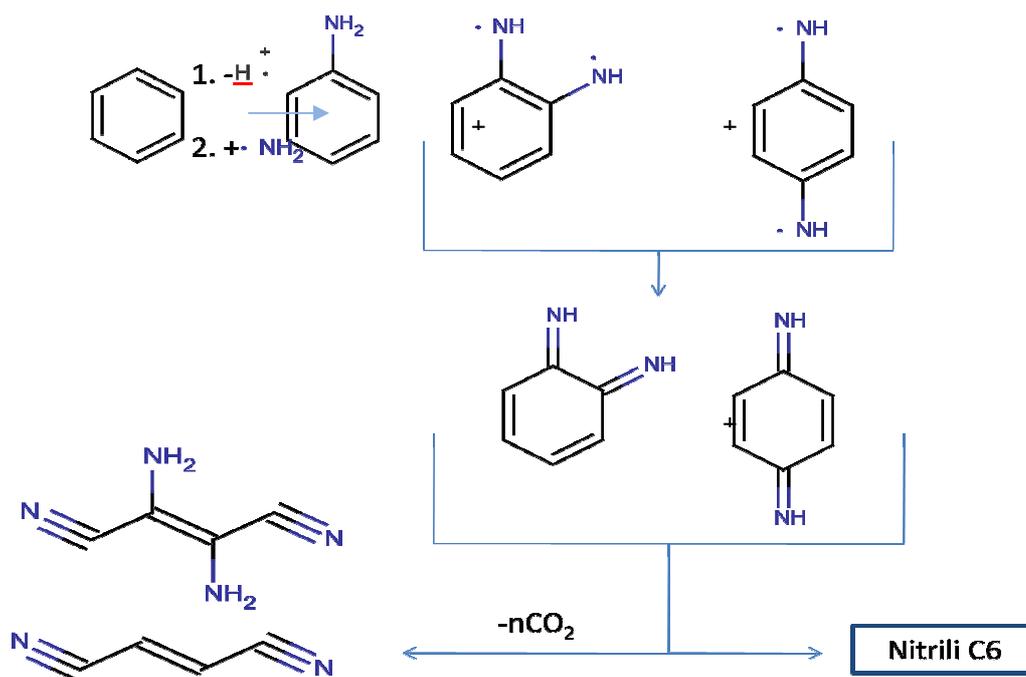


Figura 5.3: Schema di reazione dell'ammonossidazione del benzene ai nitrili C6 di interesse.

La reazione, come si può ben vedere in figura 5.3, parte dall'estrazione degli idrogeni radicalici dall'anello aromatico e dal successivo inserimento di NH₂, anch'essi radicalici, con formazione di mono e di aniline (sempre in forma radicalica). Le di aniline vengono poi trasformate ad orto e para chinine. La successiva apertura dell'anello aromatico porta all'ottenimento di maleonitrile, fumaronitrile e ad altri nitrili C6 vari.

5.5 Ammonossidazione di Idrocarburi C2

Questo tipo di reazioni porta principalmente all'ottenimento di aceto nitrile, un composto di sempre maggior interesse. L'idrocarburo a cui si fa riferimento in questo è l'etano, mentre i sistemi catalitici utilizzabili possono essere di molteplici tipologie.

Tra i più interessanti è possibile menzionare gli ossidi misti di niobio ed antimonio supportati su allumina. Questi danno selettività in aceto nitrile comprese tra il 50 ed il 55%, a conversioni del 30%^{xiv}. Purtroppo si verifica la presenza di una reazione parallela che porta alla formazione 1:1 di monossido di carbonio a partire dallo stesso intermedio.

Differenti tipi di catalizzatori sono rappresentati da Co-zeoliti e dai Co-materialimesoporosi(MCM-49) a scambio ionico.

La Co-ZSM-5 risulta molto selettiva per l'ammonossidazione^{xlvi}[135] e porta ad una buona correlazione tra acidità ed attività catalitica. In sistemi di questo tipo il legame NH₃-catalizzatore risulta essere il principale promotore del processo, rispetto anche all'attività del catalizzatore stesso.

Per ciò che riguarda i materiali mesoporosi come il Co-Na-MCM-49 o il Co-H-MCM-49, è possibile affermare che la presenza di ammoniaca aumenta considerevolmente la selettività e la resa complessiva di etilene ed aceto nitrile.

In fine è opportuno menzionare che l'acetonitrile è ottenibile a partire, sempre da una molecola organica a due atomi di carbonio, ma che presenta un gruppo idrossilico legato ad uno dei due carboni. Questo alcol altro non è che l'etanolo.

6 L'ACETONITRILE

6.1 Aspetti economici e Settori di applicazione

Nel 1986 il consumo di aceto nitrile ammontava a circa 13000 tonnellate tra U.S.A., Europa Occidentale e Giappone, mentre ad oggi la sua produzione è arrivata a sfiorare le 70000 tonnellate annue. Inoltre la domanda prevista è in ulteriore aumento a causa soprattutto della richiesta dai mercati dei paesi in forte crescita industriale e dai settori farmaceutico e dei pesticidi che ne fanno largo uso. Nello specifico l'industria farmaceutica assorbe il 70% circa della domanda complessiva e ne sfrutta le ottime proprietà di solvente nelle operazioni di estrazione, vedi per la purificazione di antibiotici, insulina e vitamine. La produzione di pesticidi rappresenta il 10% del consumo globale. E' inoltre un importante solvente per la distillazione estrattiva di butadiene dalla frazione degli idrocarburi C₄, così come per quella di altre oleifine (propilene, isopropilene, etc.). Ampiamente utilizzato in elettrochimica ed in spettroscopia, ricopre poi un ruolo decisivo

in cromatografia ad alte pressioni(HPLC) per il trasporto e l'identificazione delle sostanze investigate, presenti anche in concentrazioni dell'ordine dei ppb. Può essere usato come catalizzatore o come ingrediente nei catalizzatori a base di metalli di transizione o nell'industria fotografica per l'estrazione e la raffinazione del rame e la conseguente coproduzione del solfato d'ammonio. E' un buono stabilizzante dei solventi clorurati ed in particolare in presenza di alluminio, riveste un ruolo significativo nell'industria dei profumi, così come per la preparazione di molti altri tipi di composti chimici, in particolar modo nella sintesi organica(per la sintesi di malononitrile, trimetilortoacetato, acetammide idroclorurata).

6.2 Proprietà Chimico-Fisiche e Tossicologiche

Questo composto organico a temperatura ambiente esiste come liquido incolore ed è caratterizzato da un odore etereo, ma dolce. In tabella 6.1 è possibile osservare le sue principali proprietà fisiche.

Proprietà	Valore
Peso molecolare	41.05 uma
Punto di Ebollizione (a 1 atm)	81.6°C
Punto di Congelamento (a 1 atm)	-45.7°C
Densità (a 20°C)	0.786 g/cm ³
Indice di rifrazione n_D^{20}	1.3441
Viscosità (a 20°C)	0.35 mPa s
ΔH_{vap} (a 80°C)	72.7 10 ⁴ J/Kg
ΔH_{fus} (a -47.5°C)	21.8 10 ⁴ J/Kg
ΔH_{comb} (a 25°C)	31.03 10 ⁶ J/Kg
Tensione superficiale	29.3 mN/m
Coefficiente di espansione(20°C per °C)	1.37 10 ⁻³
Momento di dipolo	10.675 C m

Flash point	6°C
Limiti di infiammabilità:	
Inferiore	4.4
Superiore	16.0

Tabella 6.1: Proprietà fisiche dell'acetonitrile.

A causa dell'elevato momento di dipolo risulta miscibile in acqua, è perciò un ottimo solvente sia per composti organici che inorganici (CaCl_2 , CuCl , FeCl_2 , FeCl_3 , KSCN , KMnO_4 , AgNO_3 e ZnCl_2), così come accade per molti gas (idrocarburi olefinici, aldeidi, HCl , anidride solforosa e H_2S).

È in grado di formare miscele azeotropiche, sia di massima che di minima, rispettivamente con BF_3 , SiCl_4 e $(\text{CH}_3)_4\text{P}$ e con molti altri solventi organici.

È uno dei nitrili più stabili, segue perfettamente la reattività classica di questa categoria di molecole organiche ed è particolarmente adatto alla formazione di composti azotati come ammidi ed ammine, ma anche di molecole ad alto peso molecolare mono e di nitrilate (piridine ed imidazoli).

La sua capacità di non assorbire la radiazione ultravioletta lo rende adatto all'utilizzo in HPLC.

I valori di tossicità dell'acetonitrile sono: LD_{50} (riferito ai topi da laboratorio) orale pari a 3030-6500 mg/Kg, LC_{50} (riferito ai topi da laboratorio) per inalazione di 7500-17000ppm, sensibilità umana all'odore pari a 40ppm. Un'esposizione superiore alle 4 ore di un quantitativo pari a 160 ppm provoca un arrossamento della pelle ed un'irritazione temporanea delle mucose bronchiali.

6.3 Il metodo storico di preparazione dell'acetonitrile

La via di sintesi storicamente ed attualmente utilizzata per l'acetonitrile non è costituita da una reazione specifica; infatti, la quantità di aceto nitrile ottenuta come sottoprodotto

nella produzione di acrilonitrile (con una selettività funzione del processo, ma che sia aggira sempre intorno a valori compresi tra il 2 ed 5%) è sufficiente a coprire la maggior parte della domanda mondiale. In realtà non tutti gli impianti costruiti con il finale scopo dell'ottenimento dell'acrilonitrile attuano la purificazione dell'acetonitrile, che invece, in genere, viene ottenuto per distillazione azeotropica ,non particolarmente spinta, con acqua. La purezza finale del processo di purificazione è circa il 60-70% (il 10% circa risulta essere acqua, mentre la restante parte è costituita da acetone, acroleina, metanolo ed HCN). Allo stato grezzo però non trova molte applicazioni e viene perciò utilizzato come fuel. Gli impianti che invece portano la purificazione fino a valori di circa il 99.9%, attuano ulteriori trattamenti con soda ed acidi, prima di re immettere il grezzo così lavorato in nuove colonne di distillazione azeotropica o estrattiva. Il prodotto raffinato è già adatto perfino per l'industria farmaceutica. Oltretutto alcune aziende sono in grado di purificarlo ancora di più fino ad avere una soluzione finale con solo tracce di contaminanti; questo aceto nitrile detto HPLC-grade viene utilizzato per applicazioni speciali come la sintesi di oligonucleotidi.

Le proprietà tipiche di una soluzione di aceto nitrile commerciale sono riportate in tabella 6.2.

Proprietà	Valore
Densità	0.783-0.786 g/cm ³
Range di distillazione	80.5-82.5 °C
Purezza(wt%)	99.0
Acidità (wt%)	0.05
Presenza di Rame	0.5ppm
Presenza di Ferro	0.5ppm
Acqua (wt%)	0.3

Tabella 6.2: Proprietà di una soluzione tipica di aceto nitrile commerciale.

6.3 La crisi dell'acrilonitrile

Nel corso del 2009 la crisi mondiale si è avvertita pesantemente anche nel mercato delle fibre e delle resine, che ha provocato la chiusura di alcuni grandi impianti di produzione di acrilonitrile. La diretta conseguenza di tutto ciò è stato uno scompenso tra domanda ed offerta di aceto nitrile; infatti, il settore farmaceutico è quello che meno ha risentito della crisi e ha continuato ad avere grande necessità di questo composto organico. Nel giro di pochi mesi, nel periodo intercorso tra l'agosto 2008 ed il gennaio 2009, la produzione annuale di aceto nitrile è scesa fino a circa 20000 tonnellate, mentre il prezzo è aumentato di 7-8 volte.

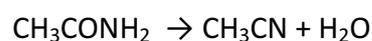
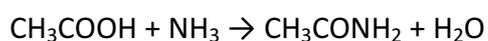
Successivamente la ripresa del mercato delle fibre ha ricondotto il prezzo dell'acetonitrile ai valori originali; tuttavia, quanto accaduto ha fatto capire alle aziende farmaceutiche ed a quelle che producono composti di chimica fine, che quando l'approvvigionamento di una sostanza dipende quasi esclusivamente da un unico processo e per giunta diretto all'ottenimento di un'altra molecola destinata ad utilizzazioni differenti, si possono generare situazioni di mercato che possono pregiudicare l'attività produttiva.

Sulla base di tali premesse, è nata quindi l'esigenza di alcune aziende di sviluppare nuovi processi chimici dedicati in modo specifico alla sintesi di aceto nitrile, svincolando il suo ottenimento dalla dipendenza dai grandi produttori di fibre. Inoltre, poiché il mercato dell'acetonitrile è di gran lunga inferiore all'altro è possibile ipotizzare la costruzione di impianti di piccola taglia all'interno di industrie di chimica fine o intermediaristica.

6.4 Metodi alternativi di ottenimento dell'Acetonitrile

Esistono molti processi presenti in letteratura, e perciò studiati da svariati gruppi di ricerca, basati sull'ottenimento di aceto nitrile secondo le più disparate vie di sintesi.

Un esempio di significativa importanza è rappresentato dalla reazione di *Disidratazione dell'acetammide*, ottenuta a sua volta da acido acetico o anidride acetica ed ammoniacca.



Il processo si basa sulla disidratazione favorita da agenti quali P_2O_5 , PCl_3 , PCl_5 , SOCl_2 , AlCl_3 , FeCl_3 , CaO ed altri simili a quelli proposti. Il passaggio in fase gas del precursore organico, la miscelazione con ammoniacca e l'inserimento mediante corrente di aria in un letto refrattario simile a palline di vetro, grafite, silice, allumina, toria o sali fosfati di metalli alcalino terrosi, ad alta temperatura, favoriscono il corretto ottenimento del prodotto desiderato. Questo risultato è facilmente raggiungibile con fosfato di magnesio a 350°C o da zinco o silice a 450°C .

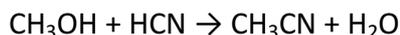
Partendo sempre da acido acetico, si può sempre produrre aceto nitrile, per riflusso con urea, con acido amminosolforico ed urea, con ClCN , oppure riflussando PNCl_2 con sodio acetato, ammonio acetato, o sodio acetato in aggiunta ad ammonio carbonato.

Nei processi come questi che partono da acido acetico o da anidride acetica, la purificazione del nitrile risulta particolarmente complicata, in quanto è necessario condensare i prodotti gassosi in uno scrubber all'uscita del reattore ed attuare uno stripping con vapore per rimuovere l'acqua (nella medesima quantità). Dopodichè in una prima colonna di distillazione vengono eliminate le impurità basso bollenti, mentre dall'alto della successiva si ricava aceto nitrile puro.

Per *Decomposizione termica* di composti azotati, più o meno complessi, è possibile alternativamente ottenere il prodotto desiderato. Per esempio una decomposizione di questo tipo è realizzabile partendo da etilammina su kaolino a 700°C , Cu a 400°C o con zinco a $320\text{-}330^\circ\text{C}$. I prodotti tipici di queste reazioni sono azoto molecolare, ammoniacca, HCN , e metano; oltrepassando i 900°C , però, è impossibile ottenere aceto nitrile dato che in queste condizioni è favorita la decomposizione delle molecole organiche a CO_x .

Questo nitrile è ottenibile anche processando una miscela di etilammina, ammoniacca e propilene in presenza di Ni-SiO_2 come catalizzatore, o conducendo la corrente di etilammina ed un eccesso di ossigeno su palladio supportato su allumina in forma di pellets, a 120°C .

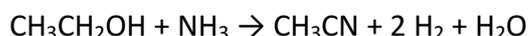
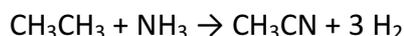
Facendo reagire degli idrocarburi (saturi o con delle insaturazioni), ad uno o più atomi di carbonio, con HCN e a temperature che variano tra i 700 ed i 1050°C, sono però stati ottenuti risultati migliori. Questo tipo di reazioni prendono il nome di *Idrocianazioni*. Un tipico esempio riguarda l'utilizzo di metano (o metanolo), a 916-942°C:



Come sottoprodotti vengono ottenuti idrogeno o acqua. Per incrementare la resa e diminuire i consumi energetici è possibile inserire un precursore radicalico, che favorisce il meccanismo della reazione, come il dimetil etere (la temperatura scende a 850°C).

Utilizzando etano ed HCN, in presenza di un catalizzatore a base di un metallo nobile del VIII gruppo, la temperatura di esercizio cala a 655°C. Tra i sottoprodotti viene ottenuto anche il propionitrile. L'etilene, per dar vita a processi di questo tipo, richiede invece la presenza di ossigeno ed azoto, oltre che di acido cianidrico. Questa reazione può avvenire a 450°C se catalizzata da molibdeno e titania, ed è in grado di generare acrilonitrile ed aceto nitrile in quantità stechiometriche. Processi che portino a coprodotti anche di questo tipo nella miscela gassosa all'uscita del reattore, richiedono operazioni di purificazione successive complicate e dispendiose.

Un'altra importante famiglia di reazioni che portano all'ottenimento dell'acetonitrile è quella che viene classificata come *Ammonolisi*. Queste, genericamente, consistono nella reazione tra una molecola contenente due atomi di carbonio ed ammoniaca, con produzione di idrogeno ed acqua:



La ricerca in questo campo è sufficientemente avanzata ed i processi realizzati risultano relativamente economici.

Uno dei primi ad occuparsi di tutto ciò è stato Kryukov che insieme al suo gruppo di ricerca ha studiato la conversione di alcoli primari alifatici a nitrili su catalizzatori a base di ferro. Roger, nel 1980, sintetizzò l'acetonitrile a partire dall'etanolo con ammoniaca, idrogeno e catalizzatori 15%Cu/Al₂O₃. La sua ricerca non è stata incentrata solo

sull'etanolo come molecola organica di partenza, ma su una serie di alcoli, aldeidi ed ammine, ma in ogni caso i risultati sono stati di notevole importanza. Per ciò che riguarda l'alcol etilico, il processo è stato fatto avvenire in un reattore a letto fisso, di vetro Pirex, in cui il catalizzatore occupava un volume di 3 mL, ottenendo per cui un tempo di residenza di circa 2 secondi. All'interno dello stesso veniva mantenuta una temperatura di 325°C. La miscela di reazione inviata al reattore che ha fornito i migliori risultati, era così composta: $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{ROH}$ pari a 20/5/1. Per cui l'etanolo rappresentava il 5% del totale. Oltre ad ottenere rese in aceto nitrile dell'87% a queste condizioni, è stato anche in grado di ricavare uno schema relativamente complesso della reazione. (figura 6.1).

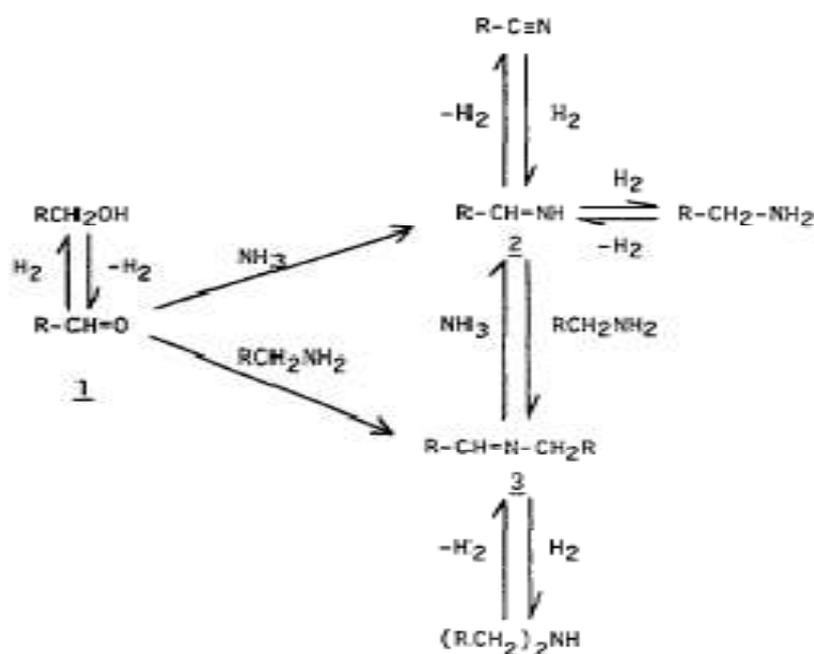


Figura 6.1: Meccanismo di reazione ipotizzato da Roger e dal suo gruppo di ricerca^{xlvii}.

Un gruppo di ricerca cinese, presieduto da Y.Zhang e J.Zhao, ha studiato la reazione di ammonolisi da etanolo ma con sistemi catalitici basati su $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e dopati con vari Chemicals. Le prove catalitiche dei catalizzatori sintetizzati, essiccati a 120°C e calcinati a 550°C per 4 ore, sono state condotte inserendo in un reattore a letto fisso 30mL di catalizzatore ed alimentandolo con un flusso di etanolo pari a 7mL/h e con uno di ammoniaca pari a 220mL/min.

Nonostante tutti i sistemi catalitici studiati fornissero eccellenti prestazioni, con conversioni di etanolo sempre superiori al 97%, il più efficace è risultato essere il $\text{Co}_{19.9}\text{Ni}_{3.0}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Anche in questo caso è stato fornito lo schema di reazione ipotizzato (figura 6.2).

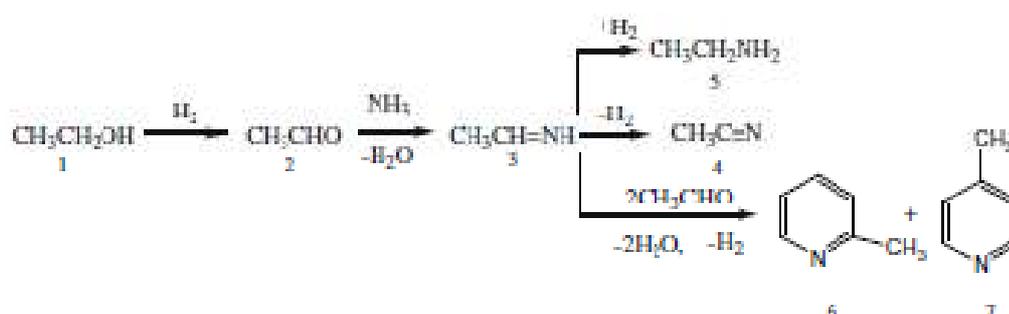
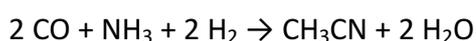


Figura 6.2: Meccanismo di reazione proposto dal gruppo di ricerca presieduto da Y.Zhang e J.Zhao^{xlviii}.

La ricerca è stata poi incentrata sullo studio della cinetica intrinseca di questa reazione così catalizzata.

Continuando attraverso le possibili vie di sintesi dell'acetonitrile è da mettere in evidenza il processo che prende il nome di *Trasformazione diretta da CO* catalizzata in presenza di ammoniacca ed idrogeno molecolare, ad alta temperatura.



Partendo dal monossido di carbonio è ricavabile, non solo l'acetonitrile, ma anche tutta una serie di composti amminici, ammidici e nitrili più complessi, variando semplicemente il sistema catalitico, la temperatura di conduzione della reazione e sostituendo l'ammoniaca con ammine di vario tipo.

Generalmente queste sono reazioni condotte ovviamente in fase gas e catalizzate con ossidi misti di metalli aventi orbitali d o f del guscio esterno parzialmente riempiti; in particolare quelli di molibdeno o di ferro allo stato ridotto sono i più indicati. Vengono fatte avvenire in un range di temperature che è compreso tra i 350 ed i 550°C, ma mai più alte per evitare la degradazione del prodotto finale desiderato a CO_2 , mentre le pressioni

di esercizio partono da valori di 1 fino a 200 atmosfere. Rese, conversioni e selettività finali sono del tutto soddisfacenti.

L'attività catalitica può essere ulteriormente incrementata supportando gli ossidi su sistemi refrattari, come gel di silice disidratato. Ma anche sistemi inerti più comuni come i sistemi combinati silice allumina, zeoliti di vario tipo, allumina possono essere impiegati.

Il metodo di preparazione è comunque generalmente riconducibile ad una serie di passaggi così riassumibili:

- Utilizzo di precursori metallici, come complessi o sali, facilmente decomponibili;
- Trattamento dei precursori con corrente di ossigeno ad alta temperatura fino all'ottenimento del corrispondente ossido;
- Attivazione in ambiente riducente con idrogeno, CO e/o ammoniaca, di nuovo ad alta temperatura, fino ad avere il metallo nella forma ridotta desiderata;

Il catalizzatore, così ottenuto, dopo essere stato sottoposto ad un ciclo di reattività, viene rigenerato per nuova ossidazione e successiva riduzione (come già fatto e descritto nella seconda e terza fase di preparazione).

La miscela di gas inviata al reattore, composta da CO, ammoniaca ed idrogeno, può essere diluita con un gas inerte, generalmente azoto, per migliorare il controllo termico. Ma solitamente si tende a lavorare con miscele di monossido di carbonio, H₂ e NH₃ in rapporto molare rispettivamente di 1 : 0.1-10 : 0.05-4. Alti contenuti di idrogeno però tendono a sfavorire la conversione ad aceto nitrile.

Può essere utilizzato un reattore a letto fisso, ma anche a letto fluido, in cui viene processata la miscela di gas reagenti. Tuttavia il reattore a letto fisso è composto da una serie di letti in cui vengono riposti diversi catalizzatori necessari per far avvenire e per controllare reazioni differenti. Per esempio, in una prima sezione viene inserita l'ammoniaca che può essere così decomposta ad idrogeno ed azoto, mentre solo in una fase successiva viene aggiunto il CO. Tutto ciò viene fatto perché la temperatura di degradazione dell'ammoniaca è sostanzialmente più alta di quella di conduzione della reazione di Trasformazione diretta del monossido di carbonio.

Questo genere di processi può portare alla formazione di catene idrocarburiche, più o meno lunghe, secondo quanto descritto dalla reazione Fischer-Tropsch; tale lunghezza dipende dal punto di attacco in catena dell'ammoniaca, la quale ne interrompe appunto la crescita. E' proprio con il meccanismo descritto che è possibile ottenere l'etilamina,

che per successiva deidrogenazione, favorita dall'alta temperatura, viene trasformata proprio in aceto nitrile.

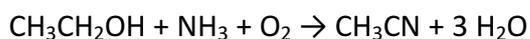
I prodotti all'uscita del reattore devono essere opportunamente separati ed in alcuni casi recuperati; il diossido di carbonio infatti viene fatto reagire con idrogeno molecolare per ottenere del CO, oltre che dell'acqua, che può essere così riutilizzato e reinserito nel reattore. Il monossido di carbonio si può recuperare anche dal metanolo formatosi in ambiente di reazione e che non è stato degradato; in questo meccanismo viene anche prodotto dell'idrogeno molecolare.

Tutti questi processi elencati sono però di tipo endotermico ed il loro eventuale sviluppo è funzione dei costi economici variabili (energetici, delle materie prime, costi di purificazione etc.), dei costi di investimento, nonché di quelli derivanti da considerazione legate a problematiche di sicurezza.

La classe di reazioni alternativa per eccellenza è rappresentata dall'ammonossidazione, che se pur simile all'ammonolisi, è condotta in presenza di ossigeno ed è rigorosamente esotermica. Questo favorisce la possibilità di lavorare in condizioni più blande e consente un notevole risparmio sia energetico che nei costi di investimento. Purtroppo lo svantaggio risiede nella coproduzione di acqua anziché di idrogeno e nella formazione di tutta una serie di sottoprodotti(CO_x per esempio) che devono necessariamente essere separati.

Come già accennato nei capitoli precedenti l'ammonossidazione ad aceto nitrile può essere condotta a partire da svariati precursori organici, ma è con l'utilizzo dell'etanolo che il processo ha compiuto un salto di qualità notevole. Infatti potendo utilizzare il bioetanolo, cioè alcol etilico ricavato da processi fermentativi di materiale organico di scarto, come reagente è possibile rendere la produzione di aceto nitrile svincolata anche dagli idrocarburi di origine fossile.

La reazione generica di questo tipo è così schematizzabile:



In alcuni brevetti di applicazione industriale, depositati da aziende che producono acrilonitrile, viene anche rivendicata la co-alimentazione di propilene ed etanolo nei

reattori di ammonossidazione per la sintesi di acrilonitrile. In questo modo, si avrebbe il vantaggio di utilizzare reattori già disponibili, evitando costi di investimento addizionali, e si potrebbe teoricamente soddisfare fluttuazioni nella domanda di acrilonitrile e acetonitrile semplicemente variando il rapporto di alimentazione tra etanolo e propilene. In realtà, questa soluzione, apparentemente la più semplice, non è stata fino ad oggi adottata da alcuna azienda, per due motivi: (a) il treno di distillazione nel processo per acrilonitrile è calibrato, soprattutto in termini energetici, per il trattamento di una corrente avente composizione piuttosto precisa, e non è in grado di gestire fluttuazioni di composizione della miscela in uscita dal reattore; (b) questa soluzione non risolverebbe comunque il problema della dipendenza delle aziende farmaceutiche o di chimica fine dalle grandi compagnie produttrici di acrilonitrile e di fibre.

I vari studi, condotti dai team di ricerca, si sono concentrati sull'ottimizzazione del processo variando il sistema catalitico, il rapporto ed il tipo di reagenti, temperatura, pressione e tempo di residenza nel letto catalitico.

Reddy ed il suo gruppo hanno studiato la reazione utilizzando un catalizzatore classificabile come VPO, cioè un sistema misto di vanadio fosforo supportato su allumina e con la presenza di antimONIO come promotore chimico. Il rapporto tra gli elementi è riconducibile approssimativamente a questi valori: V : P : Sb : Al pari a 1,4 : 1 : 3,3 : 10. Il metodo preparativo adottato è quello della deposizione e precipitazione partendo da ammonio meta vanadato ed ossido di antimONIO, messi in sospensione acquosa e poi fatti reagire con acido orto fosforico (all'85%) in quantità stechiometriche. Il tutto è stato tenuto a riflusso per circa sei ore. Alla sospensione di colore verde chiaro, così ottenuta, è stata aggiunta della γ - Al₂O₃ e per successivo riscaldamento e concentrazione è stata ottenuta una pasta. Questa è stata essiccata a 120°C per 6 ore e calcinata in aria a 750°C per 4 ore. Il catalizzatore così ottenuto (area superficiale 16m²/g) è stato pesato nella quantità di 3 grammi e preridotto a 350°C per 6 ore con una miscela di ammoniaca ed aria 1:1 ad un flusso di 40 mL/min. L'etanolo opportunamente diluito 2:1 con acqua è stato poi inserito con un flusso pari a 4-6 mL/h.

La reazione è stata mantenuta a 400°C con un GHSW finale della miscela gassosa di 3580 h⁻¹. E' stato possibile ipotizzare anche lo schema di reazione:

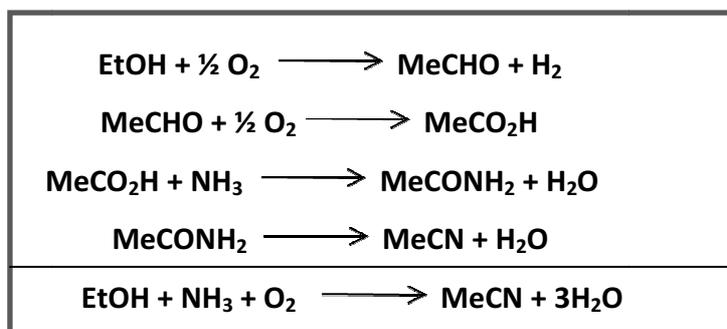


Figura 6.3: Schema di reazione proposto da Raddy nell'ammonossidazione dell'etanolo ad acetone nitrile con catalizzatori VPO.

Gli studi che invece sono stati condotti dal team composto da Ramachandra Rao, Srinivas, Kulkarni, Subrahmayarn, Raghavan, sono stati incentrati sull'utilizzo di una serie di catalizzatori denominati SAPO, cioè silicoallumino fosfati, VAPO e VSAPO.

Questi sono stati generati mediante sintesi idrotermale utilizzando isopropil ossido di alluminio, acido fosforico sodio silicato, pentossido di vanadio (per i VSAPO e per i VAPO) e tetrapropilammonibromuro, ad una temperatura di 200°C, per 24-80 ore ed ad una pressione di 20 atmosfere. Molti catalizzatori sono stati modificati con triossido di alluminio. La reazione vera e propria è stata condotta usando un reattore a letto fisso di vetro Pirex, in cui sono stati inseriti 4g di catalizzatore, mentre la miscela di reazione, contenete acqua ed etanolo 1:1, ammoniacca ed aria è stata inserita con un WHSV che oscillava tra le 0.25 e 1h⁻¹. La temperatura di reazione è stata invece variata tra i 300 ed i 420°C. I prodotti uscenti dal reattore sono stati raffreddati con acqua e raccolti.

I risultati migliori ottenuti sono stati riportati in tabella 6.3.

Catalizzatore	Conversione EtOH (Wt%)	Selettività Acetaldeide (Wt%)	Selettività Acetonitrile (Wt%)
Sb2O3-VSAPO(A)	100%	36.9	63.1
VAPO	100%	3.4	96.6
Sb ₂ O ₃ -VAPO(E)	71.60%	1.9	69.7
Sb ₂ O ₃ -VSAPO(F)	100%	4.9	95.1
VSAPO-37	100%	8.5	91.5

Tabella 6.3: conversioni e selettività fornite dai vari sistemi catalitici utilizzati dal gruppo di ricerca di S.J.Kulkarni.

7 L'Etanolo

L'etanolo è una di quelle molecole che appartengono alla famiglia degli alcoli, cioè composti che contengono un gruppo ossidrilico legato ad un carbonio saturo ed ibridizzato sp^3 . Questi possono essere visti come derivati organici dell'acqua, in cui uno dei due atomi di idrogeno è sostituito da un gruppo organico: H-O-H rispetto a R-O-H. Anche la geometria pseudo ottaedrica, data dai doppietti elettronici liberi sull'atomo di ossigeno, risulta rispecchiare.

Gli alcoli hanno generalmente punti di ebollizione più alti dei normali idrocarburi, in quanto come l'acqua, sono in grado di formare legami a idrogeno allo stato liquido; infatti l'atomo di idrogeno polarizzato positivamente di un gruppo idrossilico di una molecola, viene ad essere attratto da una coppia di elettroni non condivisi presente su di un ossigeno, polarizzato negativamente, di un'altra molecola alcolica. La forza di questa debole interazione, deve comunque essere vinta per poter portare la soluzione allo stato di vapore.

Un altro aspetto che ereditano dalla molecola di acqua è quello che li vede capaci di comportarsi sia da basi che da acidi deboli. Come basi deboli vengono protonati reversibilmente da acidi forti a dare i corrispondenti ioni ossonio $R-OH_2^+$. Mentre come acidi deboli possono dissociarsi liberando uno ione H^+ in soluzione acquosa.

Queste molecole occupano un ruolo centrale nella sintesi organica. Possono essere infatti utilizzati e preparati in svariati modi, come per esempio a partire e per formare alogenuri alchilici, esteri, acidi carbossilici, alcheni, chetoni, aldeidi ed esteri.

Anche l'etanolo, perciò, può subire ed essere coinvolto nei medesimi processi. In particolare questo viene tipicamente ottenuto, per sintesi chimica, mediante idratazione acido catalizzata dell'etilene. Le produzioni annue negli stati uniti sono pari a circa 420 milioni di litri, con il fine ultimo dell'utilizzazione come solvente, come intermedio chimico, nell'industria degli alcolici, dei cosmetici e delle essenze.

La varietà dei settori in cui viene applicato e sfruttato è data proprio dalle ottime capacità solventi, dal fatto che risulta essere un buon comburente ed un buon substrato di partenza per sintesi specifiche.

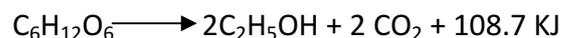
La produzione per via chimica non è l'unica via sintetica percorribile, anzi, quella per via fermentativa risulta di sempre maggiore importanza. Ciò non tanto per una convenienza di tipo economico, alla quale si legano studi e ricerche in tal senso, ma piuttosto per la necessità di ridurre l'impatto ambientale dovuto ai processi sintetici tradizionali e impartire un valore aggiunto alle eccedenze dell'industria agro-alimentare.

L'alcol etilico fermentativo è infatti il risultato di un'intensa attività metabolica di diverse specie microbiche ai danni di sostanze zuccherine, amidicee e ligno-cellulosiche, generalmente di scarto.

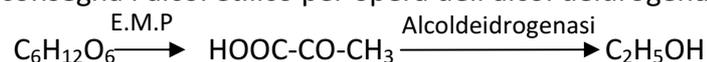
Le materie prime più comuni, alle spese delle quali viene estratto lo zucchero fermentescibile, sono: frutta(glucosio, fruttosio), canna e barbabietola da zucchero(saccarosio), patata, grano e granturco(amido), oltre che residui legnosi ed erbacei(cellulosa).

La formazione dell'etanolo avviene secondo il ciclo biochimico Embden-Meyerhof-Parnas(E.M.P.) da microrganismi appartenenti principalmente ai generi Saccharomyces e Candida. Spesso però è necessario operare dei pretrattamenti delle materie prime, in quanto questi enzimi biochimici riescono a sintetizzare etanolo solo a partire da D-Glucosio. Quindi solo la frutta dispone di questo precursore allo stato naturale.

In ogni caso il processo fermentativo può essere riassunto in questa semplice reazione:



Ovviamente qui vengono riportati solo gli stati iniziale e finale di una più complessa catena di reazioni. La prima parte di questa serie è rappresentata dai passaggi che portano fino alla formazione dell'acido piruvico mediante glicolisi o ciclo E.M.P., mentre quella conclusiva consegna l'alcol etilico per opera dell'alcol deidrogenasi.



Il tutto avviene in condizioni anaerobiche ed ogni stadio è catalizzato da uno specifico enzima.

E' possibile costruire un semplice schema a blocchi che presenta le fasi essenziali della produzione industriale dell'etanolo(figura 7.1).

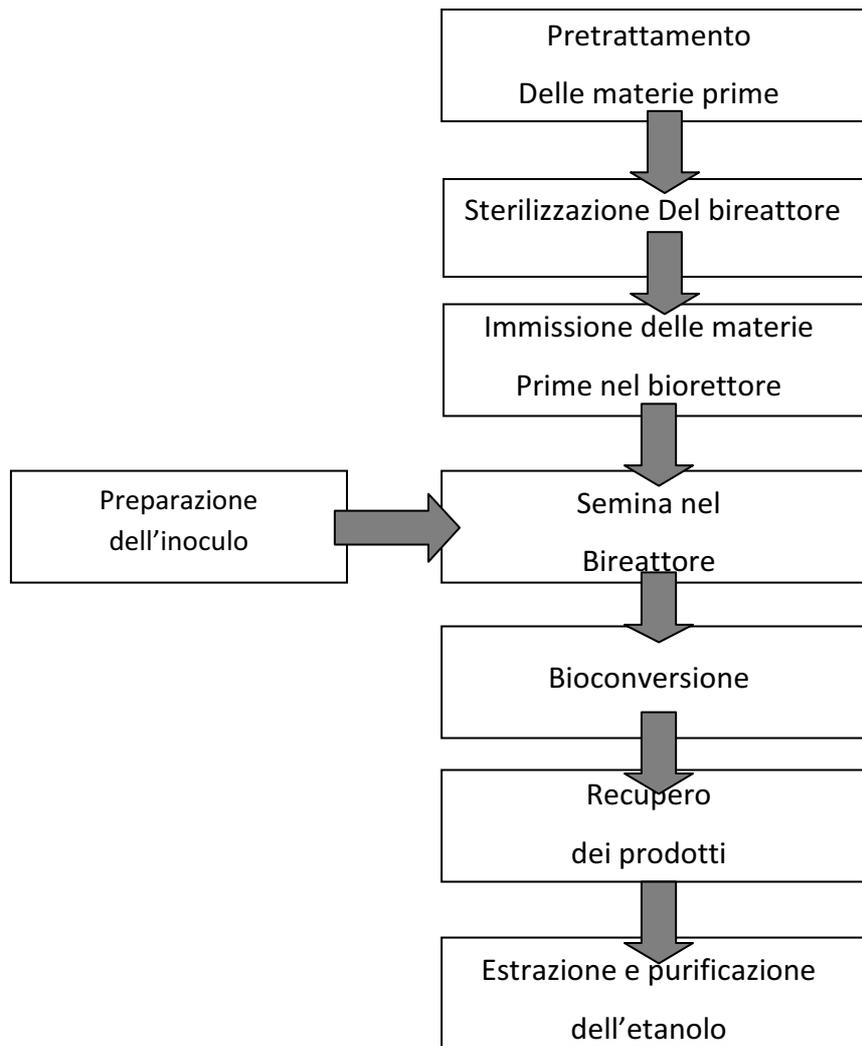


Figura 7.1: Scema a blocchi di un generico processo fermentativo per la sintesi dell'etanolo.

Il bireattore utilizzato può essere un CSTR a letto fisso oppure una torre a letto fluido. All'uscita dello stesso la fase solida, costituita soprattutto da cellule, deve essere separata da quella liquida e per questo si può operare in vari modi:

- se la fermentazione è stata fatta avvenire a pressione atmosferica, il fermentato viene sottoposto a centrifugazione o a filtrazione con membrane permeo selettive;
- se la fermentazione è stata condotta da batteri termofili, cioè a 60-70°C, si può già separare la miscela azeotropica acqua-etanolo per evaporazione;
- se la fermentazione è stata operata a pressione molto ridotta la separazione per evaporazione è ancor più favorita.

La successiva separazione dell'etanolo dalla fase liquida avviene mediante le operazioni unitarie di distillazione ed estrazione.

8 PARTE SPERIMENTALE

Come è stato possibile notare nei capitoli precedenti, il processo su cui è stata incentrata questa ricerca è del tutto innovativo e perciò ancora alle fasi preliminari, come dimostrano i pochi articoli che si possono trovare in letteratura a riguardo.

Si è qui però voluto procedere partendo da zero, cioè senza tenere conto dei risultati, se pur pochi, ottenuti dagli altri team di ricerca, tentando perciò di cogliere tutti gli aspetti e le curiosità che un processo di questo tipo poteva fornire in assoluta autonomia di pensiero. Questo per svincolarci da ogni limitazione e restrizione di inventiva, a cui si deve far fronte perseguendo idee, ed errori, altrui.

In quest'ottica si è deciso di dare un'impronta personale già dall'ideazione dell'impianto, così come dall'utilizzazione di un catalizzatore che non fosse subito necessariamente e particolarmente attivo, ma che potesse essere il naturale ed affidabile punto di partenza per tutto il resto dello studio. Difatti lo scopo della ricerca non è solo quello di ottenere da subito risultati eclatanti, ma quello di capire cosa avviene nell'ambiente di reazione, in modo da poter conoscere e conseguentemente ottimizzare al meglio, ogni singolo aspetto del processo. La spasmodica ed affannosa ricerca del solo risultato, in termini numerici, può condurre il ricercatore solo fino ad una soglia che difficilmente riuscirà ad oltrepassare.

Il primo periodo che è stato dedicato allo studio di questa reazione è stato incentrato sulla pianificazione dell'impianto da laboratorio, sulla scelta del sistema di analisi, delle condizioni di reazione e sul sistema catalitico da impiegare.

Solamente quando tutto questo è stato opportunamente deciso si è partiti con la reattività vera e propria.

8.1 Scelta, preparazione e caratterizzazione del catalizzatore

Come accennato nei capitoli precedenti, l'obiettivo primario da conseguire era quello dello studio dei meccanismi di reazione, del comportamento reciproco dei reagenti e delle molecole che potessero venire a formarsi nel corso delle prove catalitiche. Per questo è stato deciso di sfruttare un catalizzatore ampiamente utilizzato in altri processi

di ammonossidazione, che probabilmente non sarebbe stato così efficace per la specifica reazione in esame, ma che avrebbe permesso il raggiungimento degli obiettivi prefissati. Questo perché un sistema catalitico già ben noto evita la comprensione del suo esatto funzionamento e consente di concentrare le energie sulla sola reazione chimica.

A questo scopo si prestava alla perfezione il sistema denominato come V/P/O, cioè un catalizzatore a base di pirofosfato di vanadile, largamente impiegato già per l'ossidazione del n-butano ad anidride maleica, ma anche in reazioni di ammonossidazione di substrati alchilaromatici ai corrispondenti nitrili.

Il precursore del pirofosfato, il $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (ortofosfato acido di vanadile emidrato), è stato preparato secondo la procedura organica². La procedura prevedeva il riflusso di 10.04 g di V_2O_5 (Sigma-Aldrich, purezza 99.6%) e 13.13g di H_3PO_4 (Sigma-Aldrich purezza $\geq 98\%$) in 120mL di isobutanolo (Sigma-Aldrich purezza $\geq 99.5\%$) per 6 ore a 110°C . Tale alcol viene tipicamente impiegato in questo tipo di operazioni perché in grado di ridurre il V^{5+} a V^{4+} . A questa è seguita l'operazione di filtrazione, che ha dato come risultato il precursore desiderato sottoforma di un precipitato di colore blu chiaro.

Questo è stato opportunamente lavato con 20mL di isobutanolo ed altri 20 di acetone per rimuovere l'eccesso di acido fosforico. Dopo il successivo essiccamento in stufa ad aria statica a 120°C per 12 ore, si è proceduto con il fondamentale trattamento termico secondo le modalità qui riportate:

1. Precalcinazione in flusso di aria, con una rampa di temperatura che raggiungeva i 300°C ad una velocità di 5°C al minuto, e la successiva sosta in isoterma per circa sei ore;
2. Trattamento termico in flusso di azoto. Qui le temperature sono raggiunte i 550°C , per poi rimanere tali per altre sei ore.

A questo punto la composizione del catalizzatore dovrebbe essere approssimativamente di questo tipo: una miscela solida di pirofosfato di vanadile, ossidi di vanadio VOPO_4 in varie forme cristalline e composti amorfi. Per ottenere il solo pirofosfato è ben noto come, nelle reazioni di ossidazione del n-butano, venga lasciato il catalizzatore sotto le condizioni stabilite per la reattività, per un periodo di circa 100 ore.

Per evitare di dover fermare l'attività si è deciso di utilizzare in prima istanza un catalizzatore già equilibrato a solo pirofosfato, utilizzato in un vecchio processo di ossidazione ad anidride maleica.

La reattività non ha modificato in alcun modo la struttura del catalizzatore originale, dimostrando perciò che la nostra scelta di evitare lo step di equilibrizzazione è da considerarsi più che giusta. Il diffrattogramma ai raggi X riportato in figura 8.1 mostra i picchi tipici del pirofosfato di vanadile equilibrato. Non ne è stato riportato uno relativo al catalizzatore sottoposto alla reattività nell'ammonossidazione dell'etanolo, in quanto non sono state registrate diversità tra i due.

La figura 8.2 mostra invece le tipiche bande, ottenute per spettroscopia Raman, del pirofosfato di vanadile a 92, 1135 e 1190 cm^{-1} , con piccole bande attribuibili all'ossido polimorfo VOPO_4 attorno ai 1000 cm^{-1} .

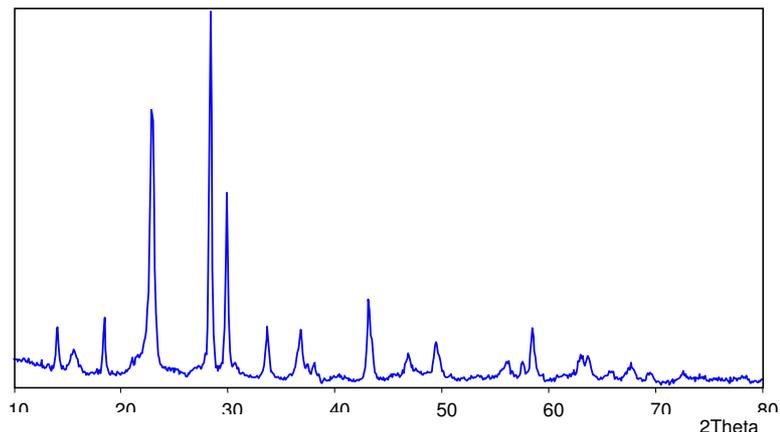


Figura 8.1: XRD del catalizzatore a base di pirofosfato di vanadile

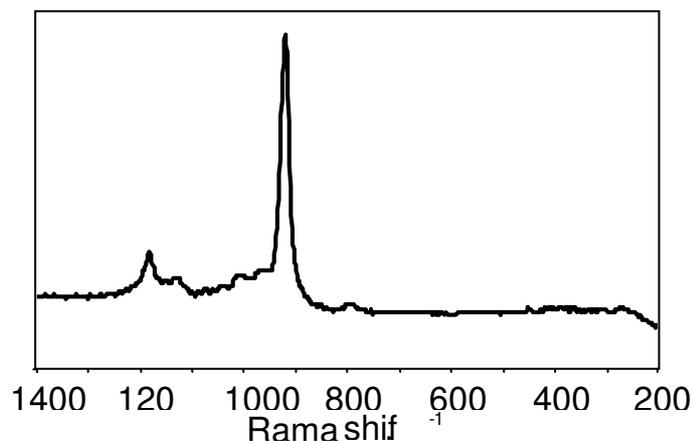


Figura 8.2: Spettro Raman del catalizzatore a base di pirofosfato di vanadile.

8.2 Tecniche e Strumentazioni per la caratterizzazione del catalizzatore

La natura del sistema catalitico, così come le sue proprietà strutturali, può essere identificata mediante l'utilizzo di una serie di tecniche analitiche, capaci di fornire numerose informazioni. Alcune di queste sono particolarmente indicate per l'identificazione della composizione strutturale, interna e/o esterna, mentre altre sono in grado di fornirci dati sulla morfologia superficiale.

Come tecniche di analisi reticolo/strutturale sono state utilizzate la tecnica denominata XRD, la microscopia elettronica a scansione e la spettroscopia di tipo Raman. Al contrario i dati sulla natura della superficie del catalizzatore sono state applicate le tecniche BET, TPD, TPR/TPO. Mentre per ciò che riguarda le informazioni legate solamente alla natura dello stesso catalizzatore sono state applicate tecniche di analisi termica e termo gravimetrica.

8.2.1 Spettroscopia Raman

E' una tecnica che si basa sul fenomeno della diffusione della radiazione incidente nel mezzo di analisi e che si verifica quando la lunghezza d'onda della luce è molto più grande delle dimensioni della particella colpita (circa $1/10$). Generalmente la luce emessa dopo la collisione ha la stessa frequenza di quella incidente secondo quanto descritto da Rayleigh, ma una piccola frazione viene emessa ad una frequenza leggermente differente (minore o maggiore); questo fenomeno viene detto emissione, o diffusione Raman.

Questa tecnica è perciò in grado di studiare la struttura delle molecole ed in particolare i composti di coordinazione, ma è anche utile per l'analisi superficiale dei composti solidocristallini. E' di semplice applicazione, rapida, puntuale e soprattutto non distruttiva. Ha sostituito di fatto l'analisi IR di caratterizzazione dei solidi in base ai legami scheletrali.

Lo strumento che ci permette di sfruttare questa tecnica è uno spettrometro Renishaw 1000, con microscopio ottico conofocale Leika DMLM (obbietivi da 5X, 20X e 50X) accoppiato ad una telecamera CCD. Tale strumento è dotato di due sorgenti laser: una

verde ad Argon a 514nm ed uno rosso a 728nm. E' infine in grado di compiere indagini superficiali di spessori pari a 2 micron e di aree, con ingrandimento di 50X, di $1\mu\text{m}^2$.

8.2.2 Diffrazione ai raggi X

Il fenomeno della diffrazione è strettamente legato alla combinazione di altri due eventi che si verificano quando un materiale solido cristallino viene colpito da una radiazione elettromagnetica, la cui lunghezza d'onda cade nei raggi X: cioè riflessione ed interferenza. Quest'ultima è di rilevante importanza in quanto viene a crearsi per opera degli atomi di un cristallo che si comportano come una grata di diffrazione.

Un'altra condizione assolutamente necessaria affinché si verifichi la diffrazione è quella che impone che la lunghezza d'onda della radiazione incidente sia confrontabile con la distanza tra i piani reticolari del solido analizzato; quindi ogni volta si deve utilizzare una sorgente adatta al materiale che stiamo prendendo in esame.

La relazione matematica che è in grado di interpretare e spiegare il fenomeno della diffrazione è la legge di Bragg(formulata da W.H. Bragg e W.L. Bragg):

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

dove "θ" è l'angolo di diffrazione, "d" è la distanza tra i piani reticolari (A e B in figura 8.3), "n" è un numero intero che esprime l'ordine di interferenza (per la diffrazione di RX vale 1) e "λ" è la lunghezza d'onda della luce incidente. Mentre il numero 2 fa riferimento all'uguaglianza algebrica che viene a generarsi tra $\sin\theta$ e il rapporto tra λ e 2d, quando i raggi incidenti e diffratti sono correttamente allineati.

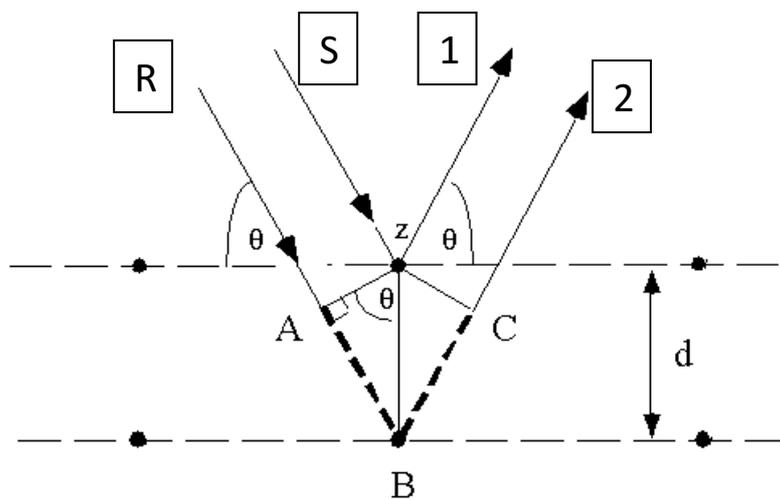


Figura 8.3: Sezione di un generico reticolo cristallino colpito da radiazione luminosa di tipo raggi-X.

Il raggio incidente, proveniente dalla sorgente S, viene sia riflesso dalla superficie del campione generando il raggio 1, sia riflesso dal piano reticolare sottostante. Quest'ultima riflessione genera il raggio 2. Dato che i due raggi 1 e 2, monocromatici, hanno la stessa lunghezza d'onda e percorrono un cammino ottico di lunghezza differente, possono dare luogo a fenomeni di interferenza. L'interferenza può essere costruttiva o distruttiva a seconda della differenza di fase delle onde interferenti.

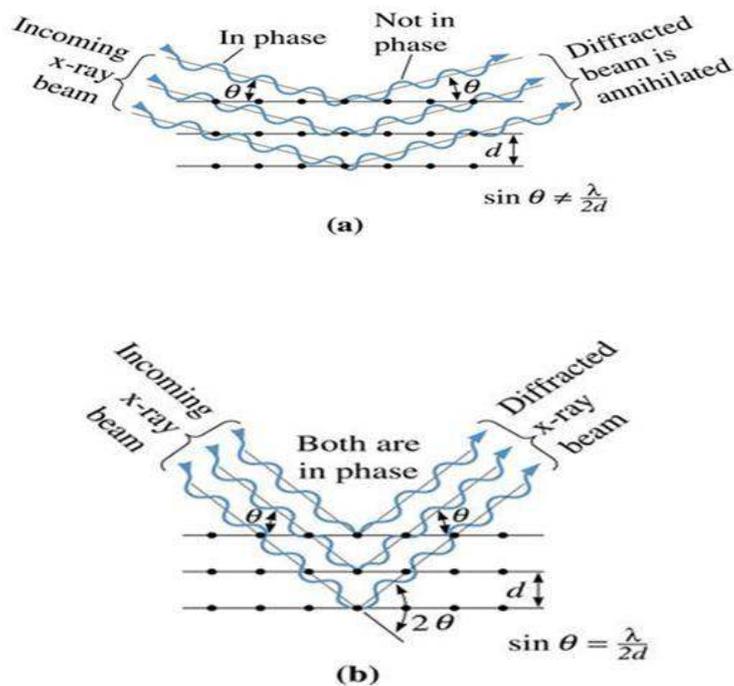


Figura 8.4: rappresentazione di una condizione in cui i raggi incidenti non sono allineati (a) ed una in cui lo sono (b).

Nel diffrattometro sorgente (S), campione (C) e rivelatore (R) sono disposti lungo una circonferenza (cerchio di Rowland, Fig. 8.8). La sorgente è fissa, mentre ciò che viene fatto ruotare è il campione di un angolo θ , nonché il rivelatore, il quale ruota in contemporanea, ma di un angolo 2θ per mantenere l'allineamento con i raggi diffratti. Riportando l'intensità del segnale raccolto dal rivelatore in funzione dell'angolo 2θ si costruisce il diffrattogramma.

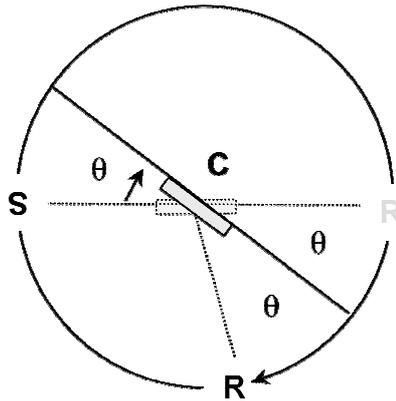


Figura 8.5: Configurazione schematica del diffrattometro RX.

La sorgente di RX nel diffrattometro è un tubo sottovuoto, in cui il catodo di tungsteno emette elettroni i quali, accelerati da una ddp, colpiscono l'anodo metallico. Quest'ultimo, a seguito del bombardamento elettronico, emette RX. Sono disponibili tubi che differiscono per il tipo di anodo metallico, vale a dire per la lunghezza d'onda dei RX emessi. La scelta del tipo di tubo quindi dipende dalla natura del campione da analizzare. Per ciascun catodo sono fissati i valori di corrente del filamento e di ddp. La profondità di penetrazione dei RX dipende dalla potenza fornita alla sorgente, oltre che dall'angolo di incidenza della radiazione ed è di circa 10-30 mm. I RX per XRD sono quindi meno penetranti di quelli per uso medico e danno informazioni sullo strato più superficiale del materiale analizzato.

I detector per diffrattometri RX, invece, sono basati sul principio della camera a ionizzazione, dove l'interazione dei RX con un gas produce ioni che, fra elettrodi con una ddp costante, si muovono producendo una corrente che è funzione dell'intensità dei RX. Un tipo di detector frequentemente usato è il contatore proporzionale, dove il numero di

impulsi elettrici (conteggi) prodotti dal passaggio di una radiazione ionizzante è una misura dell'intensità dei RX.

Riportando l'intensità del segnale raccolto dal rivelatore in funzione dell'angolo 2θ si costruisce il diffrattogramma (Fig. 8.6).

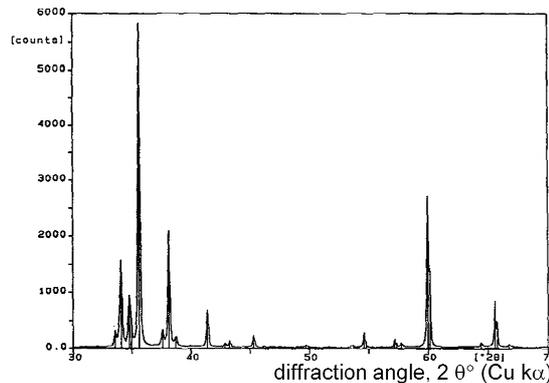


Figura 8.6: diffrattogramma RX di una generica polvere(SiC).

Dalla legge di Bragg, nota λ si può ricavare il valore di d per ciascun valore di $\sin\theta$ cui corrisponda un'intensità diversa dal rumore di fondo (quindi di ogni picco). I picchi presenti nei diffrattogrammi vengono quindi identificati confrontando i valori di d misurati con quelli riportati per le sostanze cristalline presenti in apposite tabelle di riferimento. Ciascun picco di una determinata fase corrisponde ad una delle possibili orientazioni spaziali di quella fase. L'altezza dei picchi è funzione del numero di situazioni reticolari che producono interferenza costruttiva ad un dato angolo (l'area sottesa dai picchi è correlabile alla quantità di fase presente).

Nello specifico lo strumento utilizzato per le analisi dei catalizzatori sintetizzati durante la ricerca è un Philips PW 1.5050/81 a goniometro verticale. Il metodo analitico utilizzato è stato quello delle polveri, la radiazione incidente è per la precisione generata da un anodo di $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ e di lunghezza d'onda pari a 1.542 \AA .

8.2.3 Microscopio elettronico in scansione (SEM)

Questo particolare strumento ha una risoluzione 1000 volte superiore rispetto ad un microscopio ottico ordinario, in quanto ovvia al limite risolutivo invalicabile imposto dalla lunghezza d'onda della luce nel campo del visibile, sfruttando un fascio di elettroni. Ciò perché il potere risolutivo cresce proporzionalmente al decrescere della lunghezza d'onda della radiazione impiegata.

Il microscopio elettronico è essenzialmente composto da una sorgente elettronica di conveniente intensità (generalmente un filamento incandescente che emette elettroni per effetto termoelettronico) e da un dispositivo che imprime forti accelerazioni al fascio di elettroni emesso, sottoponendoli ad una elevata tensione in un range che va da 1000 a 30000 V. Il fascio di elettroni accelerato attraversa un condensatore e un sistema di lenti elettromagnetiche che lo focalizzano sul campione, viene quindi raccolto da un opportuno rivelatore e rappresentato su uno schermo televisivo. Naturalmente tutto ciò avviene in alto vuoto (10^{-4} - 10^{-6} bar) ad opera di un sistema di pompe ioniche, al fine di ridurre le interazioni tra elettroni e molecole gassose (effetto spurio).

In queste condizioni, la lunghezza d'onda degli elettroni va da 0.1 a 0.005 Å, in modo da risultare alcune decine di migliaia di volte più piccola della luce visibile.



Figura 8.7: immagine di un Microscopio a scansione di elettroni.

Il microscopio elettronico a scansione, fornisce informazioni sull'aspetto, sulla natura e sulle proprietà della superficie e degli strati sottostanti di campioni generalmente solidi, con risoluzione media di 2÷5 nm. Investendo un campione con un fascio di elettroni ad alta energia (una bassa lunghezza d'onda corrisponde ad un'alta frequenza, cioè ad un'alta energia) vengono prodotti vari tipi di segnali. Due sono quelli che interessano principalmente questa tecnica analitica e cioè quelli dati dagli elettroni secondari e da quelli retro diffusi o "backscatterati". I secondari o SE sono a minore energia degli altri (E minore o uguale a 50 eV) e derivano dall'interazione tra i primari e quelli di valenza del composto analizzato; generalmente ci forniscono informazioni relative alla conformazione superficiale.

Gli elettroni retrodiffusi, o segnale BSE, sono elettroni di energia maggiore di 50 eV, che derivano principalmente dalle interazioni del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione. Infatti gli atomi una volta eccitati tornano in fase di rilassamento con emissione di fotoni o elettroni. Quindi possono fornire informazioni riguardo al numero atomico medio della zona di provenienza e alla struttura cristallina del campione.

Utilizzando un altro detector che si occupa di rivelare le emissioni di fotoni e radiazioni X emesse dal campione si possono invece ottenere precise informazioni sulla natura e la composizione chimica dell'area in esame. Generalmente viene impiegato un detector a dispersione di energia (EDS), ovvero viene utilizzata una tecnica spettroscopica che riesce a risalire alla natura chimica del campione in esame, grazie all'analisi delle righe caratteristiche di emissione X tipiche di ogni elemento chimico. Questo rivelatore è tipicamente un monocristallo di silicio drogato con litio, rivestito alle due estremità con uno strato conduttivo in oro, è mantenuto in alto vuoto ed alla temperatura di -192°C con azoto liquido. Il cristallo di germanio rappresenta una sua moderna e più efficiente evoluzione.

I materiali da esaminare devono essere conduttori (anche se ultimamente si riescono ad osservare anche i non conduttori) o resi tali mediante evaporazione di strati metallici (solitamente oro) molto sottili, tali da non alterare la morfologia originaria del campione:

sotto bombardamento elettronico del fascio primario un materiale non metallico, ad esempio un ossido, si caricherebbe elettricamente con conseguenti distorsioni, scariche o alterazioni del contrasto dell'immagine.

8.2.4 Misure delle aree superficiali: il metodo BET

Il metodo più efficace ed utilizzato per la misurazione dell'area superficiale di un catalizzatore è sicuramente quello BET. Questo sfrutta una molecola sonda che va ad interagire con la superficie solida fino a ricoprirla completamente formando un monostato superficiale; naturalmente tale molecola gassosa deve risultare inerte alla superficie per non alterarne le proprietà chimico fisiche. Infatti solitamente si tende ad utilizzare azoto che riesce a legarsi e successivamente ad allontanarsi dal sito di attacco senza apportare modificazioni alcune.

Risalire al valore di area superficiale a partire dalla quantità di gas adsorbito è possibile grazie alla teoria formulata nel 1938 da Stephen Brunauer, Paul H. Emmett ed Edward Teller. l'equazione che da questa si può ricavare è detta appunto equazione di BET:

$$\frac{1}{v[(P_0/P) - 1]} = \frac{c - 1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c}$$

Qui "P" e "P₀" sono le pressioni all'equilibrio e la pressione di saturazione degli adsorbati (N₂) alla temperatura di adsorbimento, "v" è la quantità di vapore adsorbita (in unità di volume) e "v_m" è la quantità adsorbita in un monostato. La costante BET "c" altro non è che:

$$c = \exp \left(\frac{E_1 - E_L}{RT} \right)$$

in cui "E₁" è l'entalpia di adsorbimento del primo strato e "E_L" rappresenta l'entalpia per tutti gli altri strati (equivale all'entalpia di liquefazione).

Se consideriamo un grafico in cui il termine dell'equazione $1 / v[(P_0 / P) - 1]$ sia posto sull'asse delle ordinate e P / P_0 sull'asse delle ascisse (*grafico BET*), l'equazione stessa corrisponde ad una funzione lineare (cioè una retta). Sperimentalmente è stato notato che la relazione risulta essere lineare nell'intervallo $0.05 < P / P_0 < 0.35$.

Conoscendo perciò la pendenza della retta e il valore dell'intercetta sull'asse delle ordinate è possibile stimare la quantità di gas adsorbito per costituire il monostrato (v_m), nonché la costante BET (c). Inoltre sapendo quali siano le dimensioni della molecola sonda si può risalire infine al valore di area superficiale del solido.

L'apparecchiatura utilizzata è costituita da un Sorpty 1750 Carlo Erba. Il campione viene appositamente sistemato nel reattore di vetro e riscaldato a 200°C sottovuoto per eliminare ogni traccia di acqua e di altri gas che potrebbero essere presenti ed adsorbiti sulla superficie interna. Dopodiché questo viene immerso in un bagno di azoto a -196°C, prima di essere sottoposto a pulsii di azoto gassoso. Verificato il valore di pressione iniziale, è possibile notare un brusco calo della stessa subito dopo l'impulso; ma nel momento in cui questa, a seguito di ulteriori pulsii, rimane costante ci fa capire che è avvenuta la saturazione del monostrato.

Lo strumento fornisce direttamente il valore di area superficiale.

8.3 L'impianto

In figura 8.8 è riportata una schematizzazione dell'impianto progettato ed impiegato.

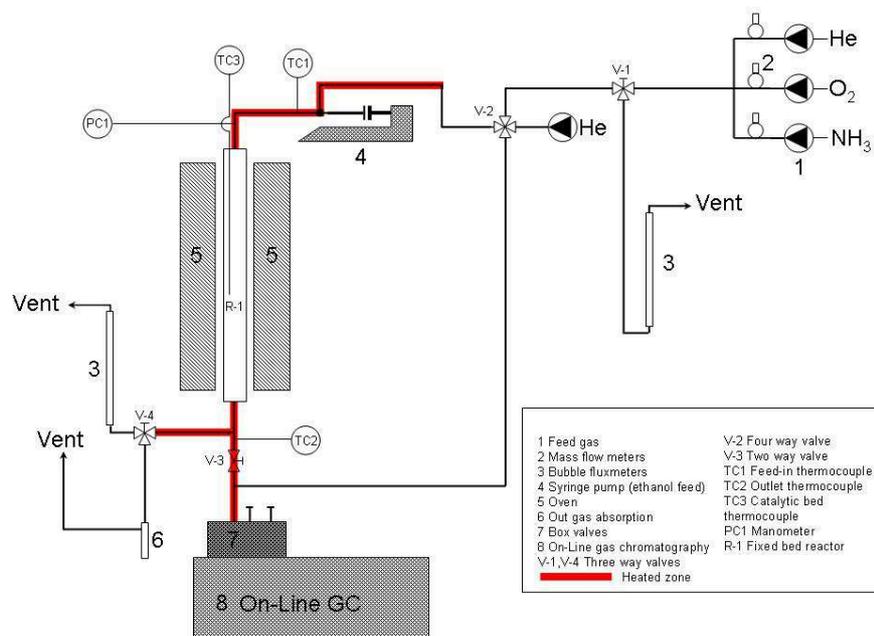


Figura 8.8: Flow-sheet semplificato dell'apparato di reazione.

La sezione che viene indicata con il numero uno fa riferimento al sistema di alimentazione dei gas di reazione. Tali componenti gassosi altro non sono che Elio, Ossigeno ed ammoniaca (diluata al 40% con He); i loro flussi sono regolati tramite un mass-flow controller e dopo essere stati opportunamente mescolati tra loro, vengono inviati nell'ambiente di reazione. L'elio viene impiegato come gas inerte al posto dell'azoto, così da permettere la rapida individuazione e quantificazione del N₂ eventualmente formato a causa della combustione completa dell'ammoniaca; l'inconveniente a cui si può andare incontro è legato alla differente conducibilità termica dei due gas, che porta come conseguenza una diversa temperatura nell'ambiente di reazione.

A questi gas viene aggiunto l'etanolo (in miscela azeotropica 95,6 : 4,4 [wt%:wt%] con acqua) nella sezione 4; in realtà a temperatura ambiente non si trova allo stato gassoso, ma essendo una miscela liquida deve essere inserita con un sistema che garantisca una precisione sufficientemente adeguata per non incorrere in errori significativi nei dati di output. Per far sì che tutto questo venga realizzato si utilizza un sistema siringa-pompa ad alta precisione opportunamente calibrato. Il liquido viene poi vaporizzato prima di essere alimentato.

La valvola V1 permette di convogliare il flusso di gas sia al reattore, che, in alternativa, al sistema di misurazione della portata (flussimetro a bolle). Al contrario la V2 dà la possibilità di condurre la miscela di reazione direttamente al sistema di analisi integrato, pur mantenendo il reattore sotto un flusso di elio ed impedendo così l'eventuale ossidazione del catalizzatore ad opera dell'ossigeno contenuto nell'aria.

La miscela gassosa arriva al reattore ad una temperatura di 200°C grazie al preriscaldamento apportato da una fascia a resistenza termica, che nello schema è indicata con una colorazione rossa.

Il reattore è tipo tubolare a letto fisso, di quarzo, con diametro interno di 0.8cm ed una lunghezza complessiva di 46cm. Il letto catalitico, composto da un setto poroso di vetro sinterizzato, è posto a circa metà altezza del reattore, ma corrispondentemente alla zona isoterma del forno riscaldante; qui il diametro interno arriva ad essere 1cm.

All'interno del reattore viene posizionato un tubo di acciaio da 1/16", al cui interno è inserita una termocoppia (TC3), capace di fornirci le temperature sviluppabili all'interno del letto catalitico.

Il flusso in uscita dal reattore viene di nuovo mantenuto ad una temperatura di 200°C, mediante un'ulteriore fascia riscaldante.

Il raffronto termico, con il quale si può risalire alla temperatura dell'ambiente di reazione, viene effettuato con una seconda termocoppia posta all'uscita del reattore(TC2) ed avvolta dalla fascia riscaldante già menzionata in precedenza.

A valle del reattore la valvola V3 permette di regolare il flusso inviato al sistema di analisi on-line; nello specifico, quando questa risulta chiusa la totalità della miscela uscente viene ad essere inserita in un sistema di condensazione ed abbattimento(6; soluzione acquosa basica) oppure inviata prima ad un secondo flussimetro a bolle e poi direttamente al vent. In questa condizioni il GC posto a valle è mantenuto in flusso di He, il quale entra nella linea sempre mediante la valvola V3.

Il sistema di campionamento è composto da due valvole a sei vie, posizionate all'interno di un forno(7) mantenuto alla temperatura di 200°C; queste sono equipaggiate con due loop calibrati(volume di 100 e 80µL).

La procedura di prelievo e calibrazione è mostrata in figura 8.9 ed è la seguente:

1. passaggio della corrente gassosa nei loop, riempimento degli stessi ed uscita al vent;
2. Inizio dell'analisi, cioè la prima valvola manda il flusso alla colonna HP MS 5A, mentre la seconda è ancora in posizione di carica;
3. Dopo 4 minuti dall'inizio della fase 2, viene inserita la miscela caricata nel loop della seconda valvola all'altra colonna, la HP Plot U Column;
4. Fine dell'analisi. Le due valvole vengono posizionate come in configurazione iniziale.

Analysis System

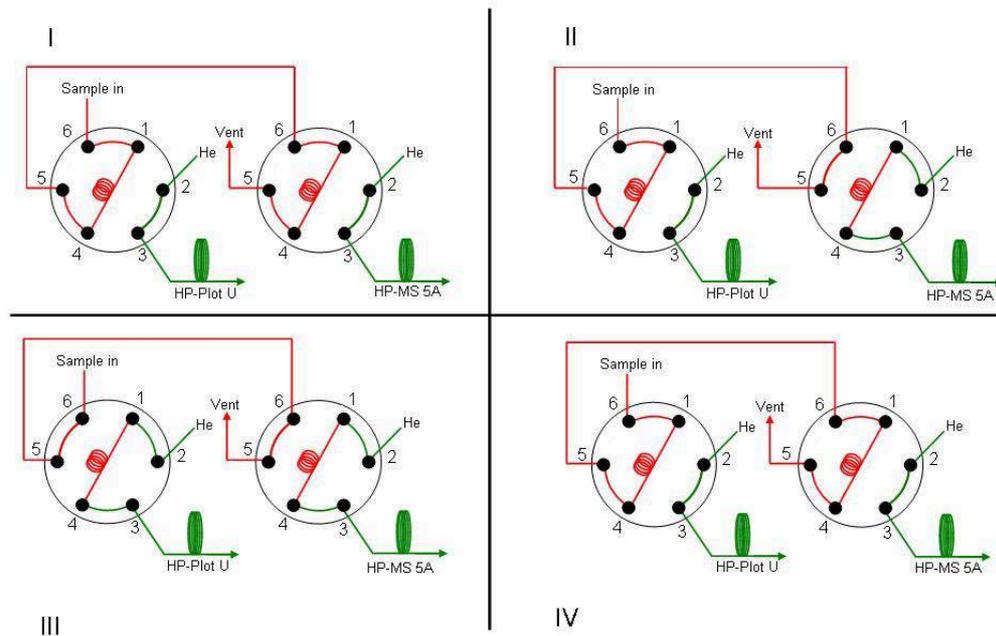


Figura 8.9: Sistema di campionamento dello strumento di analisi.

8.4 Il sistema di analisi

Come mostrato anche nello schema dell'impianto abbiamo a che fare con un Gas-Cromatografo posizionato on-line, cioè al cui interno viene direttamente immesso il flusso uscente da reattore.

Questo strumento è un HP 5890A a due colonne: una semicapillare HP Plot U, della lunghezza di 30 metri, dal diametro interno di 0.53mm ed una fase fissa di 20micron; la massima temperatura di esercizio che riesce a sopportare è di 190°C. Questa colonna è utilizzata per separare tutte le molecole del flusso con dimensioni relativamente grandi come etanolo, ammoniaca, anidride carbonica, acetaldeide, aceto nitrile ed altri composti organici.

La seconda è una HP Mole Sieve semicapillare, cioè una setacci molecolari di 30 m di lunghezza, avente diametro interno di 0.53mm e che permette di lavorare con temperature che possono raggiungere anche i 300°C. Questa particolare colonna sfrutta

una tecnica di separazione cromatografica, ovviamente applicata alla GC, che viene identificata come ad esclusione. Il suo funzionamento si basa sul fatto che il materiale poroso interno permette alle sole molecole di piccole dimensioni di rimanere intrappolate al loro interno, mentre tutte le altre riescono a passare senza essere trattene in alcun modo. Per cui si è in grado di separare ed analizzare anche ossigeno, azoto e monossido di carbonio.

Le due estremità delle due colonne sono unite mediante un sistema splitter/union (figura 8.10) e da qui i flussi in uscita vengono inviati al rilevatore a termoconducibilità. Il forno è stato opportunamente programmato per compiere un percorso termico che parte con il mantenimento a 60°C per 6.8s, per poi compiere un salto fino a 100°C in 40°C/min. L'isoterma così raggiunta viene mantenuta tale per 8.5 min, dopodiché alla velocità di 60°C/min si raggiungono i 130°C, ai quali ci si stabilizza per 5 minuti ed infine sempre alla stessa velocità si raggiungono i 170°C. Dopo 8 minuti l'analisi viene interrotta.

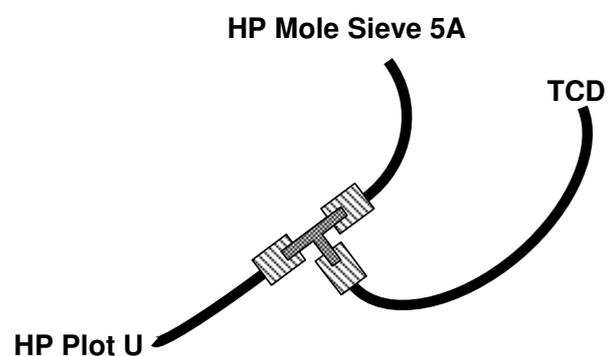
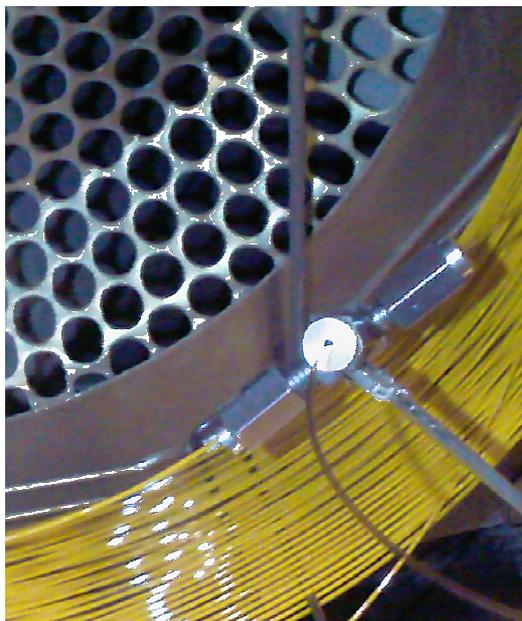


Figura 8.10: Raffigurazione del sistema splitter/union nella parte terminale delle due colonne reale(a) e semplificata (b).

8.5 Definizione delle condizioni preliminari

Per capire quale debba essere l'esatta composizione della miscela gassosa da alimentare è doveroso tenere conto della stechiometria della reazione:



Come si può notare i tre reagenti sono in rapporti equimolari. Purtroppo non è così semplice mandare al reattore quantità stechiometricamente uguali di questi tre gas, infatti si deve tenere presente che l'ammoniaca è diluita al 40% con elio, che l'alcol è in miscela azeotropica e che il tutto deve essere diluito con gas inerte per evitare di ritrovarsi all'interno della campana di infiammabilità.

Quindi ad una prima analisi si potrebbe ipotizzare di utilizzare la seguente composizione: etanolo 15%mol, 15% di ammoniaca, 15% di ossigeno ed il restante 55% costituito da elio (sia quello di diluizione dell'ammoniaca[22.5%] che quello alimentato per evitare di avere composizioni infiammabili).

Ma dai diagrammi ternari di figura 8.11 si possono vedere quali siano i vincoli legati all'infiammabilità di questo tipo di miscela e come questi abbiano influenzino fortemente la scelta della composizione di partenza da adottare

. Il diagramma di destra si riferisce alle combinazioni possibili tra ossigeno, ammoniaca ed inerte; qui è possibile notare come il MOC ci dica chiaramente che la concentrazione di ossigeno non può superare valori pari al 9-10%. Quello di sinistra, invece, fa riferimento a etanolo, ossigeno ed inerte e ci dice che la percentuale di O₂ non può essere maggiore dell'8-9%. Perciò il valore di questo gas non deve mai superare l'8%. Conseguentemente si è deciso di lavorare in condizioni ossigeno povere (circa il 5-6%) così da avere una minore diluizione dell'etanolo, che per limitare la realizzazione di reazioni consecutive di ossidazione totale a CO₂ ed azoto; il tutto mantenendo le concentrazioni di alcol ed ammoniaca circa il doppio, cioè prossime al 13%.

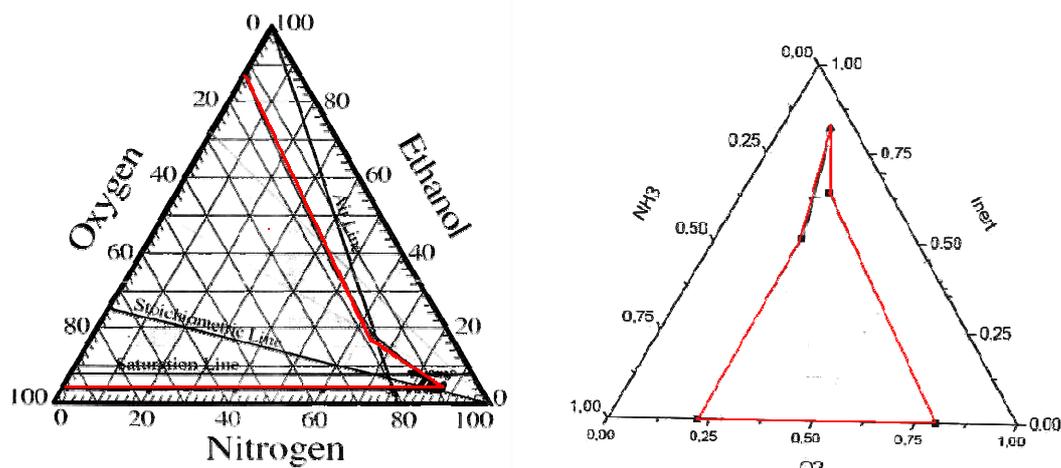


Figura 8.11: Diagrammi ternari delle miscele di alimentazione etanolo/ossigeno/inerte (a) e ossigeno/ammoniaca/inerte (b).

Si è deciso inoltre di caricare una quantità di catalizzatore che fosse compresa tra lo 0.80 e lo 0.81 g (0.80 mL di volume occupato sul letto catalitico, densità approssimabile ad 1.0 g/mL). Questo particolare quantitativo è stato scelto in modo da poter avere un tempo di residenza del flusso W/F pari a $0.85 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{mL}^{-1}$, un tempo di contatto " τ " di 0.85 s ed il corrispondente GHSV del valore di 4240 h^{-1} . Valori del genere sono stati opportunamente scelti per riuscire ad avere un buon compromesso tra conversioni e selettività, come notoriamente consigliato per catalisi di tipo eterogenea in cui siano coinvolte reazioni di ossidazione; infatti ciò che in genere si tende a fare è lavorare con τ compresi tra 0.5 e 2 secondi.

I test catalitici sono stati infine compiuti in un range di temperature che oscillavano tra i 300 ed i 450°C e ad una pressione pari a quella atmosferica.

8.6 Prove di Reattività

8.6.1 Blank Test

Prima di eseguire i primi test catalitici è stato realizzato uno studio preliminare sull'impianto riempiendo la camera di reazione con un particolare inerte solido, il corindone. Facendovi inoltre flussare i gas reagenti (ammoniaca, ossigeno, etanolo, oltre che l'elio), sono state investigate le loro conversioni partendo dai 200 fino ai 500°C. Tutto

ciò è stato fatto per capire con che entità le reazioni in fase omogenea potessero influenzare le prove catalitiche.

A 500°C si è avuto il massimo di conversione dell'etanolo, pari all'8%; i prodotti della reazione sono invece acetaldeide e CO_x (identificati grazie ai tempi di ritenzione gas cromatografici e all'analisi della soluzione uscente dal reattore con il sistema combinato GC-MS). All'aumentare della temperatura si è avuto un sensibile incremento della selettività di questi due prodotti, ed anche il bilancio di materia è risultato molto buono ad alte temperature (la somma delle selettività è del 100%) Questo ultimo effetto non è stato invece notato a basse temperature; è possibile ipotizzare che ciò possa avvenire sia a causa della formazione di composti pesanti per auto-condensazione o dimerizzazione dell'acetaldeide (favorite a bassa temperatura), con formazione di sottoprodotti non identificabili, o per l'errore analitico sistematico che assume connotazioni rilevanti quando si ha a che fare con basse conversioni.

L'errore assoluto nel calcolo della conversione è stato identificato con valori che si aggirano tra il 3 ed il 5%, mentre quello relativo alla resa è sicuramente più basso a causa dell'accuratezza delle curve di calibrazione ottenute nelle specifiche prove preliminari. L'errore sulla selettività dei prodotti è perciò la risultante dalla combinazione dei contributi apportati dai due tipi di errore precedentemente descritti.

Da queste prove si può infine concludere che il contributo termico delle reazioni in fase omogenea sulla conversione dell'etanolo è da considerarsi del tutto trascurabile nel range di temperature di interesse per le prove catalitiche.

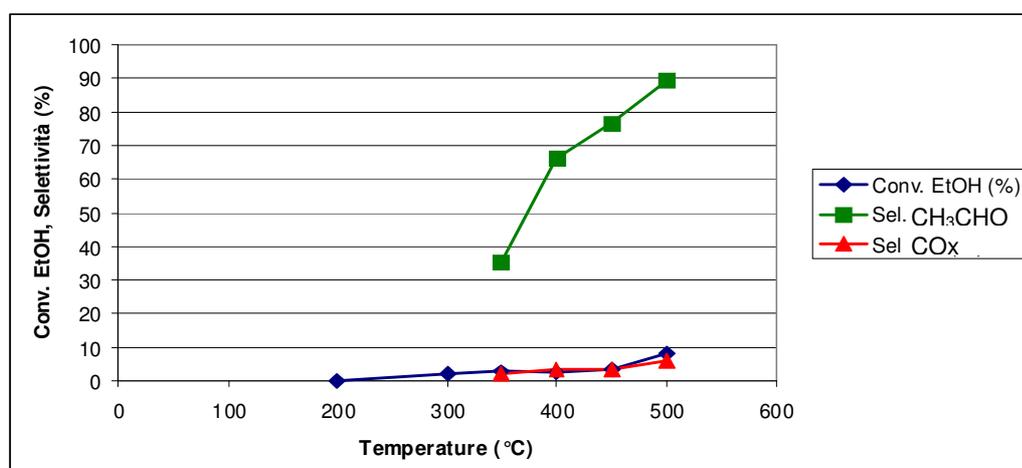


Figura 8.12: Tests di ammonossidazione dell'etanolo a reattore vuoto (miscela di reazione ammoniacale 13%, etanolo 13%, ossigeno 5% ed elio).

8.6.2 Primo test catalitico con Ossigeno come reagente limitante

A questo punto è stato deciso di caricare il reattore con il catalizzatore a base di pirofosfato di vanadile e di alimentare la miscela di reazione, con la stessa composizione adottata per il Blank test, a varie temperature (figura 8.13).

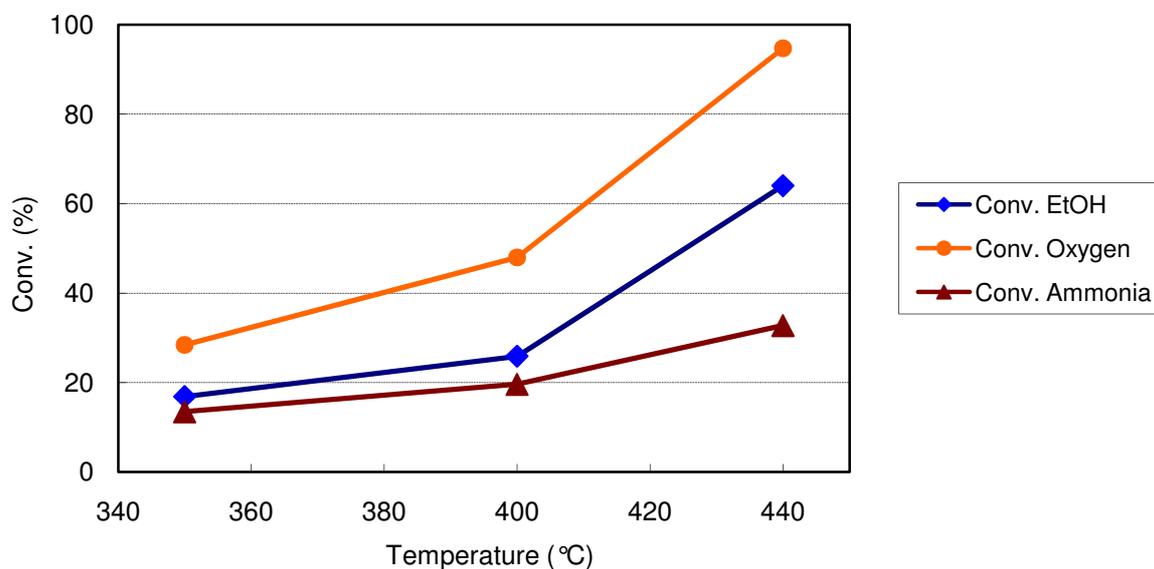


Figura 8.13: conversione gas di alimentazione in funzione della temperatura (miscela di reazione ammoniacca 13%, etanolo 13%, ossigeno 5% ed elio).

Essendo l'ossigeno il reagente limitante della reazione, appare chiaro come sia questo il gas che raggiunga valori di conversione più alti, rispetto agli altri; in particolare a 440°C ci si trova di fronte alla sua quasi completa conversione, mentre quella dell'etanolo è pari al 56% e quella dell'ammoniaca si aggira attorno al 30%

I prodotti principali di questa reazione sono: acetaldeide, aceto nitrile, CO_x ed HCN. Per ciò che riguarda la perdita di C, cioè l'ammacco di carbonio al bilancio di materia, si può affermare, come evidenziato in figura 8.14, che sia visibilmente basso ad alte temperature (circa il 10%). Ciò rende, in queste condizioni, il bilancio molto buono, cioè quasi tutto l'etanolo viene convertito in una delle molecole organiche precedentemente menzionate.

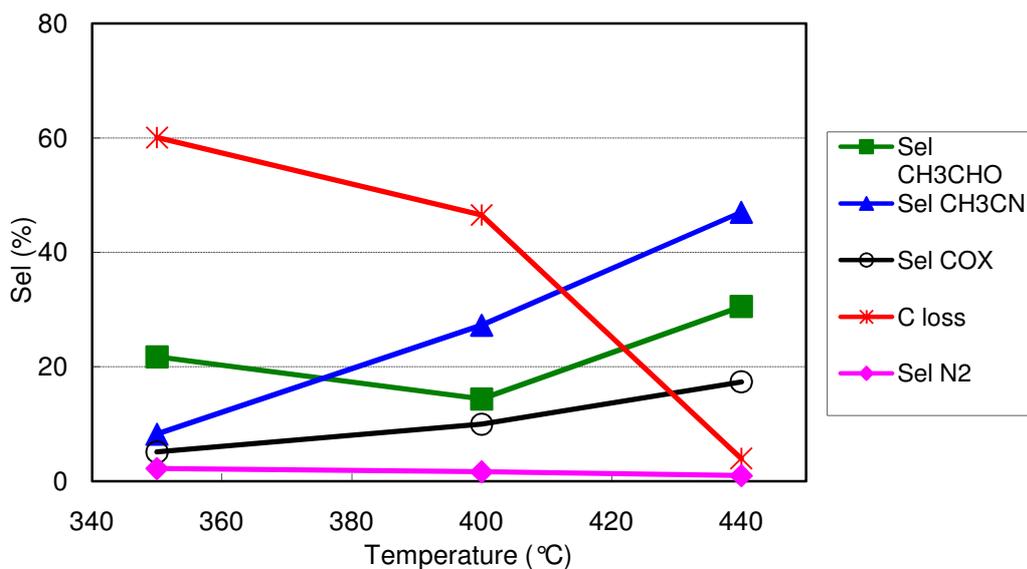


Figura 8.14: Andamento della selettività dei prodotti di reazione e del "C loss" al variare della temperatura di esercizio.

A 400°C l'ammancio di carbonio è circa il 50%, mentre a 350 tende ulteriormente a salire fino al 60%. In queste condizioni il valore di azoto molecolare dovuto alla combustione completa dell'ammoniaca è da considerarsi come molto basso.

Per identificare le molecole responsabili dell'ammancio nel bilancio di materia si è operato, come già fatto in precedenza, iniettando alla gas-massa la soluzione condensata uscente dalla camera di reazione. Il cromatogramma elaborato viene mostrato in figura 8.15 ed 8.16.

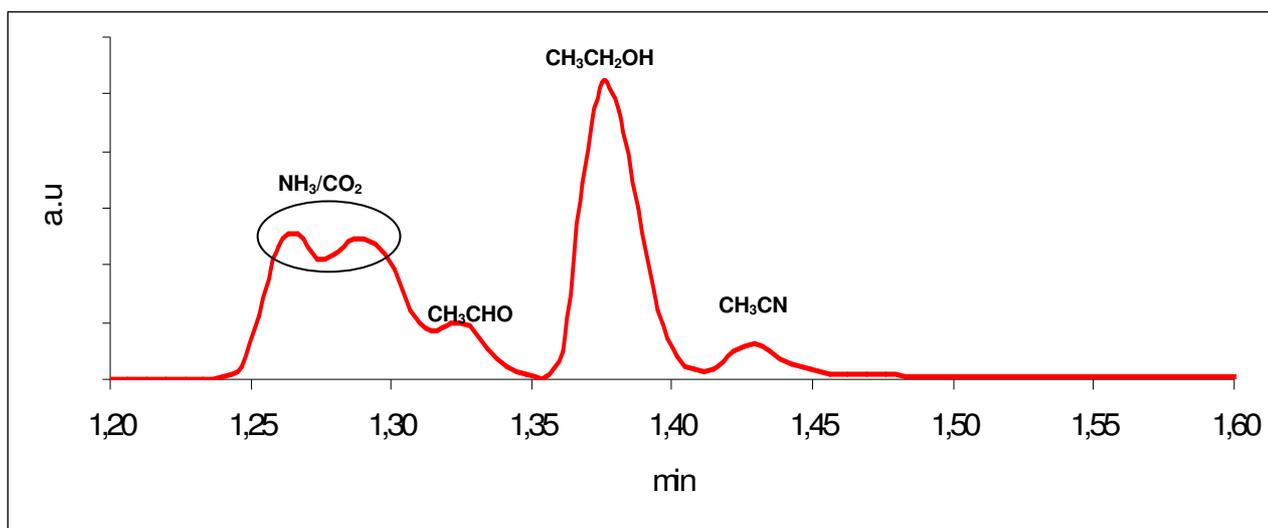


Figura 8.15: Prima parte del cromatogramma GC-MS plot.

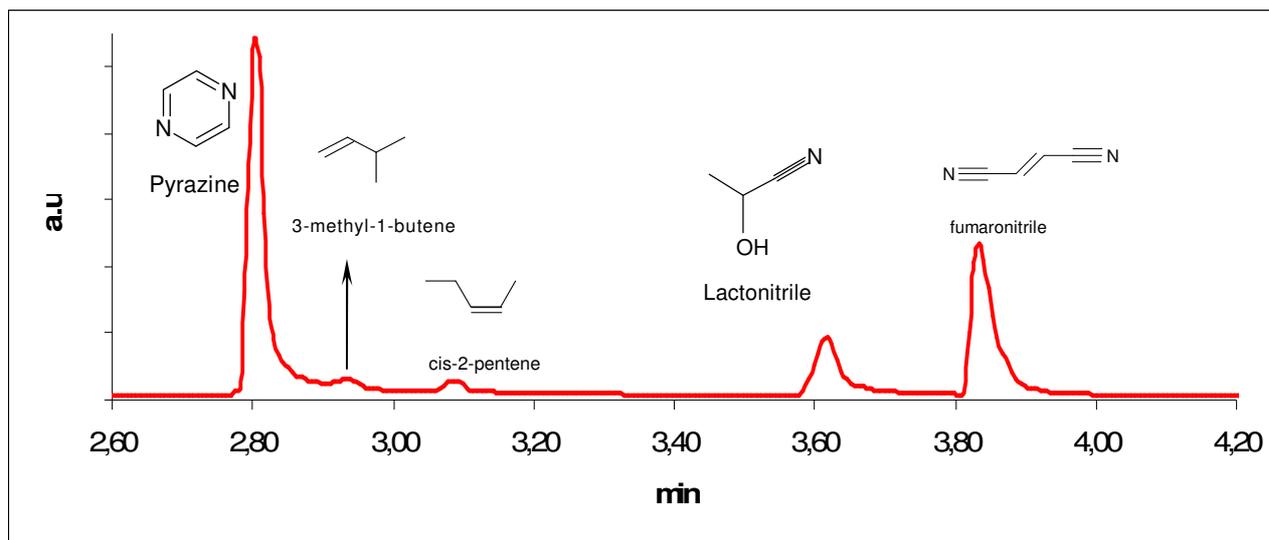


Figura 8.16: Seconda parte del cromatogramma GC-MS plot.

Tra i vari composti identificati i più importanti sono essenzialmente: pirazzina, lattonitrile e fumaronitrile. La pirazzina viene a formarsi per auto alchilazione e ciclizzazione dell'acetammide o per reazione tra due acetaldeidi ed ammoniaca, mentre il lattonitrile è una cianidrica C3 che si forma per reazione di acetaldeide ed acido cianidrico. Il fumaronitrile, infine, si ottiene per ammonossidazione del butadiene, il quale viene a realizzarsi per condensazione di etanolo ed acetaldeide con eliminazione di una molecola di acqua, secondo quanto descritto dal processo Lebedev.

In figura 8.17 è invece possibile osservare come la formazione di questi sottoprodotti sia quasi del tutto assente a 440°C.

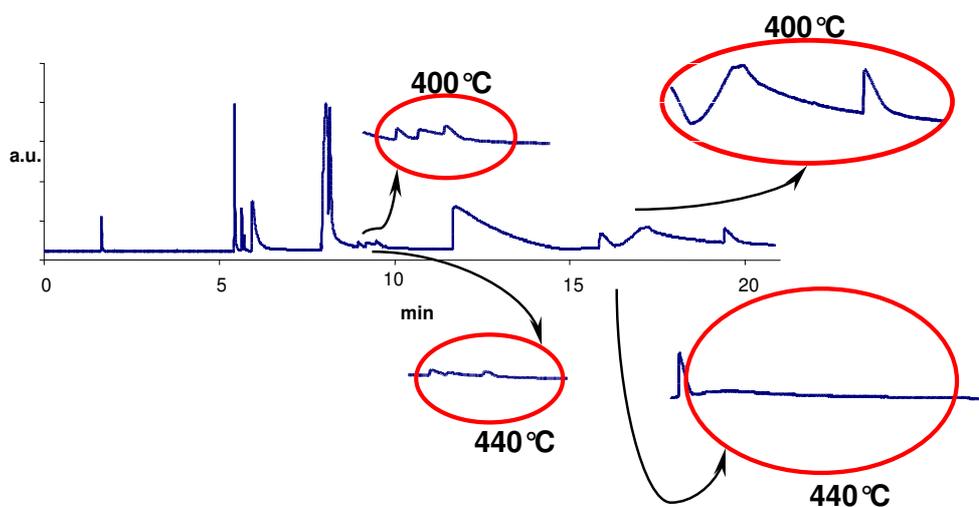


Figura 8.17: Cromatogramma del GC online sezionato per le diverse temperature 400 e 440°C.

8.6.3 Test catalitici con Etanolo come reagente limitante

Per ovviare ai problemi legati al riciclo dell'etanolo non convertito, ai quali dovremmo far fronte se lavorassimo in queste condizioni, si è deciso di sostituire l'ossigeno con l'alcol come reagente limitante della reazione. Perciò è stata immessa nel reattore una miscela avente composizione pari a: etanolo 5%, ammoniaca ed ossigeno 13% ed elio. Il valore del tempo di contatto (0.85s) è stato invece mantenuto costante.

Operando a varie temperature si è potuto notare come variassero i valori relativi alle conversioni dei reagenti e le selettività dei prodotti uscenti (figura 8.18).

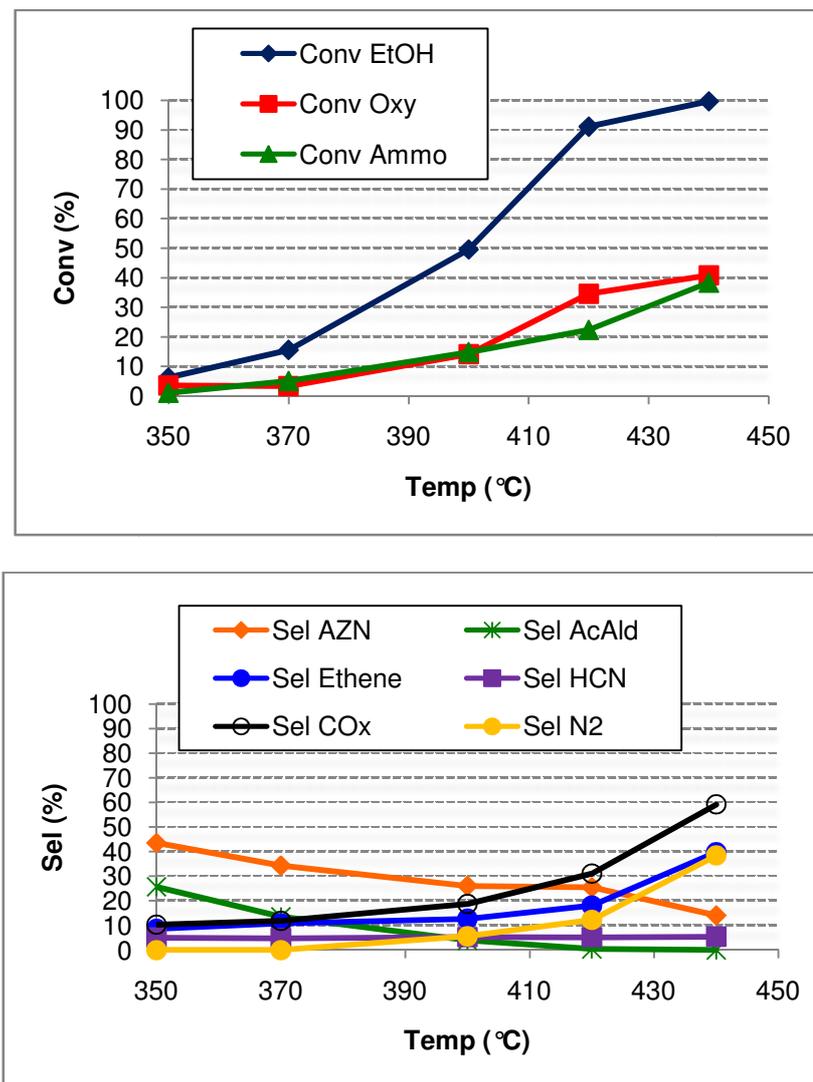


Figura 8.18: conversione dei reagenti in funzione della temperatura (a) e selettività dei prodotti in funzione della temperatura (b).

Dalla figura si può notare come l'etanolo raggiunga conversione totale alla temperatura di 440°C, mentre la conversione sia dell'ossigeno che dell'ammoniaca non supera il 40%. Un

eccesso di ammoniaca può essere utile per spingere il percorso di reazione verso la formazione di acetonitrile, facilitando cioè la trasformazione di un eventuale prodotto intermedio (per esempio, l'acetaldeide) al nitrile. D'altra parte, tuttavia, un eccesso di ossigeno, quando utilizzato in processi di ossidazione parziale, può facilitare la formazione di ossidi di carbonio (ossidazione totale).

Per ciò che riguarda i prodotti di reazione, invece, si può osservare che a 350°C si ha formazione di acetaldeide e acetonitrile come prodotti principali, ed in minor misura di etilene, ossidi di carbonio (CO_x), ed acido cianidrico. In figura 8.18 non viene riportato il termine che fa riferimento ai prodotti cosiddetti "pesanti". E' comunque importante tenere conto del contributo fornito da quest'ultimo in termini di completamento del calcolo del bilancio molare applicato al reattore. In altre parole, la differenza tra conversione dell'etanolo e somma delle rese nei vari prodotti (ognuna normalizzata rispetto agli atomi di C nel prodotto considerato), rapportata alla conversione dell'etanolo, fornisce la selettività ai prodotti di reazione che non vengono identificati e per i quali non è quindi possibile determinare la resa e la selettività. Questo valore fornisce quindi la selettività ai prodotti che a causa del loro elevato peso molecolare non vengono eluiti in colonna GC, oppure che pur venendo eluiti (magari con tempi di ritenzione elevati), non si è riusciti a identificare. In conclusione si può affermare che la selettività in questi prodotti pesanti è compresa tra il 4 e il 12% nell'intervallo di temperatura considerato.

Un ulteriore ed importante considerazione può essere fatta osservando che all'aumentare della temperatura, le selettività ad acetonitrile e ad acetaldeide diminuiscono progressivamente, mentre quelle ad etilene e ad ossidi di carbonio hanno andamento opposto. L'aumento della formazione di etilene è spiegabile tenendo conto del fatto che la disidratazione dell'etanolo ad etilene è una reazione endotermica, e quindi più favorita, dal punto di vista termodinamico oltre che cinetico, all'aumentare della temperatura. L'aumento della formazione di ossidi di carbonio è invece riconducibile alla combustione consecutiva di acetaldeide e di acetonitrile.

In definitiva, risultano evidenti quelli che sono i limiti intrinseci di questo catalizzatore, in relazione allo schema di reazione; in primo luogo, una reazione indesiderata che contribuisce notevolmente all'abbassamento di selettività è costituita dalla disidratazione di etanolo ad etilene, prodotto che, apparentemente, pare non subire reazione consecutiva di ammonossidazione. Il problema principale è costituito dal fatto che il

tentativo di alzare la conversione dell'etanolo mediante un aumento della temperatura di reazione, si traduce in un aumento considerevole della resa in etilene e della sua selettività. La stessa considerazione può essere fatta in relazione al tentativo di facilitare la trasformazione di acetaldeide (il secondo importante prodotto di trasformazione primaria dell'etanolo, oltre all'etilene) ad acetonitrile, mediante un innalzamento della temperatura, nell'ipotesi che l'acetaldeide possa essere l'intermedio nella formazione del nitrile. Questo intervento si traduce effettivamente in una diminuzione della selettività dell'acetaldeide, ma non tanto a favore dell'acetonitrile, quanto piuttosto degli ossidi di carbonio. Si può cioè affermare che questo catalizzatore è poco efficace nella trasformazione consecutiva di acetaldeide ad acetonitrile, ammesso che questa reazione sia effettivamente quella che porta alla formazione del nitrile. Infine, anche la selettività ad acetonitrile diminuisce all'aumentare della temperatura, a favore della formazione di CO_x, ulteriore conferma del fatto che, perlomeno in queste condizioni, il catalizzatore ha caratteristiche eccessivamente ossidanti.

8.6.4 Prove a "τ" variabile

Per confermare o smentire le ipotesi precedentemente fatte sono stati eseguiti test catalitici variando il tempo di contatto, in condizioni isoterme, al fine di ottenere maggiori informazioni riguardo lo schema di reazione.

Questi test sono utili non solo per verificare la presenza di due reazioni tra loro parallele come la formazione di etilene ed acetaldeide ma sono anche indispensabili per capire la correlazione tra acetaldeide ed acetonitrile. I risultati di queste prove sono riassunti in Figura 8.19 Figura 8.20.1, e in Figura 8.20.2.

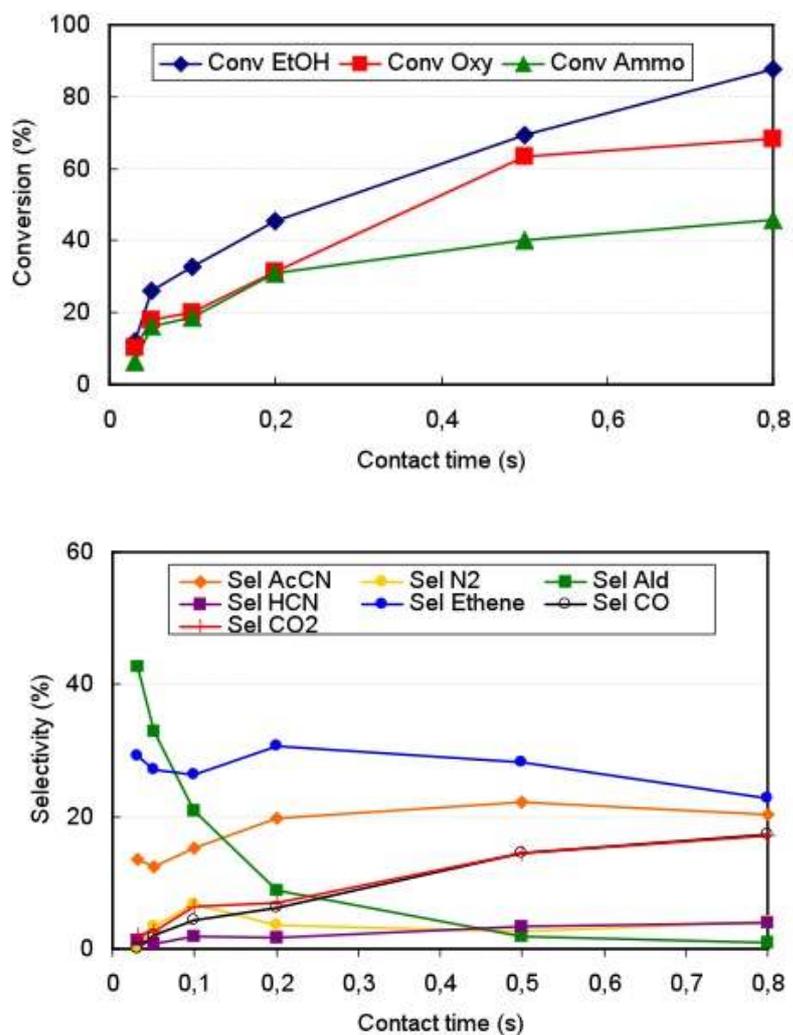


Figura 8.19: conversione dei reagenti in funzione del tempo di contatto(a) e selettività nei prodotti in funzione del tempo di contatto(b) alla temperatura di 440°C. Composizione molare dell'alimentazione: etanolo 7.5%, ammoniacca 13%, ossigeno 13%, resto He.

Le concentrazioni sono state scelte in modo da spingere la conversione dell'ammoniaca e prevenire quanto più possibile la formazione dei prodotti pesanti mentre la temperatura è quella alla quale l'etanolo è completamente convertito cioè 440°C.

Dai test a diversi tempi di contatto (da 0,03 fino a 0,8 secondi) emerge che acetaldeide ed etilene sono prodotti primari come aspettato, monossido di carbonio, biossido di carbonio e acido cianidrico sono prodotti secondari. L'acetonitrile sembra essere un prodotto primario, la selettività relativamente elevata (solo a causa del punto a 0,03 secondi) ad un tempo di contatto così basso può essere ragionevolmente spiegata considerando la velocità di trasformazione dell'intermedio in nitrile maggiore rispetto alla

velocità con la quale l'intermedio stesso desorbe dalla superficie del catalizzatore per andare in fase gas ed essere successivamente identificato al gascromatografo.

Il bilancio al carbonio non è eccellente, raggiunge infatti un massimo del 90% a bassi tempi di contatto per poi peggiorare progressivamente all'aumentare di questi ultimi arrivando ad un 75%. Ciò implica una conseguenza importante, cioè che con questo sistema catalitico il precursore dell'acetonitrile non viene trasformato efficientemente nel composto azotato. La selettività in acetaldeide infatti cala rapidamente fino a zero, a questa diminuzione non coincide però un aumento di selettività in acetonitrile; quest'ultimo tende infatti a stabilizzarsi rapidamente attorno al 20%. È quindi evidente che aumentando il tempo di contatto l'acetaldeide viene trasformata solo parzialmente in acetonitrile ed una parte di essa tende a formare prodotti pesanti e ossidi di carbonio. Per minimizzare questo fenomeno si è perciò deciso di diminuire la quantità di etanolo in alimentazione, pur rimanendo in condizioni di elevata conversione; l'alcol etilico è stato quindi immesso nella miscela di reazione con concentrazione pari al 5%.

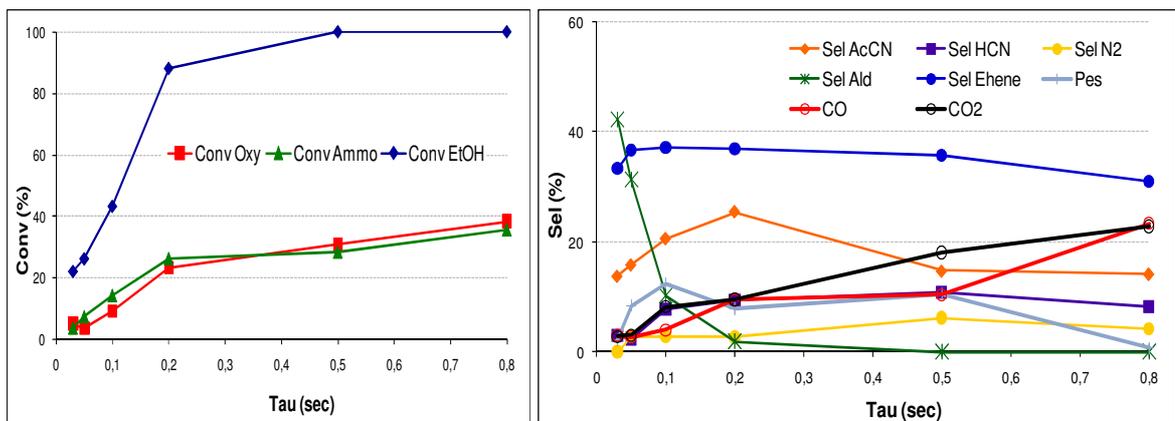


Figura 8.20.1: conversione dei reagenti in funzione del tempo di contatto(a) e selettività nei prodotti in funzione del tempo di contatto (b) alla temperatura di 440°C. Composizione molare dell'alimentazione: etanolo 5%, ammoniaca 13%, ossigeno 13%, resto He.

I dati di Figura 8.20.1 evidenziano i problemi a cui ci troviamo a far fronte e che sono legati al controllo della selettività, nel momento in cui si opera ad alta temperatura, per poter portare l'etanolo a conversioni elevate. Si nota infatti che la selettività ad etilene aumenta notevolmente, e la diminuzione della selettività ad acetaldeide diventa molto

rapida, questa volta non in favore dei composti alto bollenti, bensì con un contributo ancora più importante delle reazioni di formazione di CO, CO₂ ed HCN. Inoltre, la selettività ad acetonitrile aumenta, ma raggiunge un valore massimo, perché diventano cineticamente rilevanti le reazioni consecutive di combustione a CO, CO₂ ed N₂. In queste condizioni, infatti, diventa non più trascurabile la formazione di N₂.

Per cercare di minimizzare tutti questi effetti indesiderati, soprattutto la reazione parallela che da etanolo porta ad etilene, si è deciso di diminuire la temperatura di reazione, portandola a 370°C. Naturalmente questo condurrà inevitabilmente ad una significativa diminuzione della conversione dei reagenti, ma con la speranza che venisse reso più facile il controllo della reazione stessa.

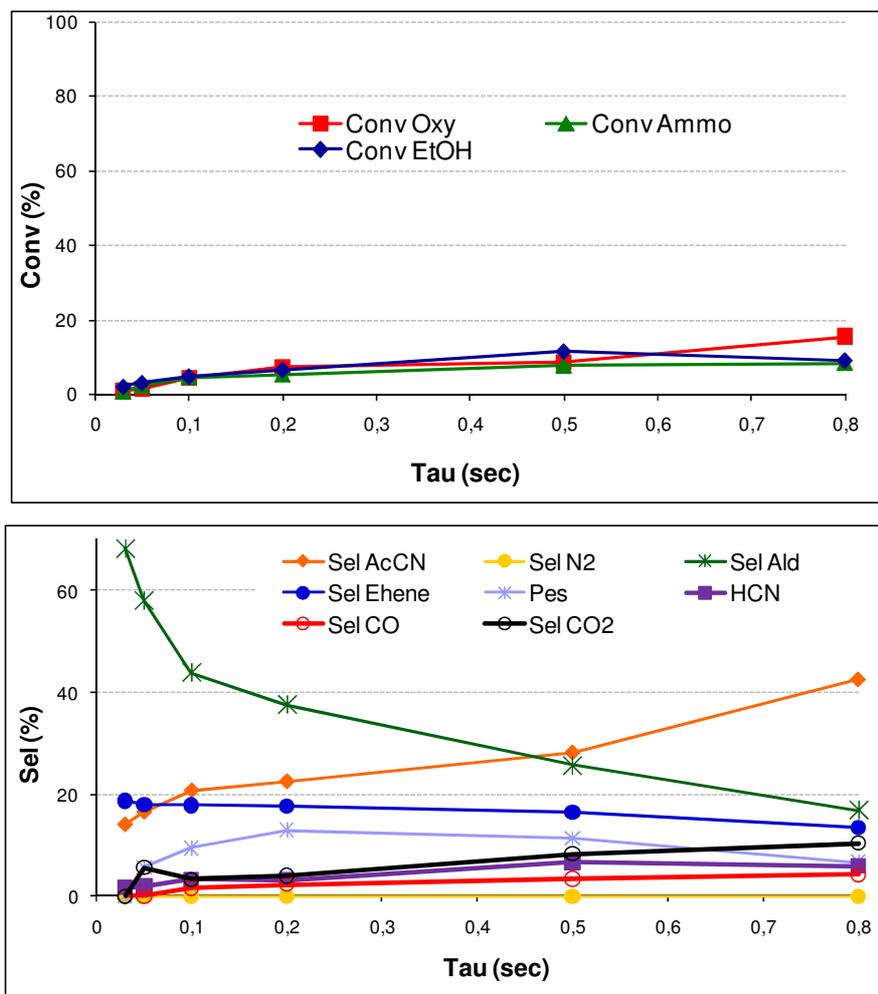


Figura 8.20.2: conversione dei reagenti in funzione del tempo di contatto(a) e selettività nei prodotti in funzione del tempo di contatto(b) alla temperatura di 370°C. Composizione molare dell'alimentazione: etanolo 5%, ammoniacca 13%, ossigeno 13%, resto He.

I risultati di Figura 8.20.2 evidenziano che all'aumentare del tempo di contatto aumenta la conversione di tutti i reagenti; a causa della bassa temperatura utilizzata, tuttavia, come già ipotizzato, i valori di conversione conseguiti sono, in ogni caso, piuttosto bassi. Inoltre è possibile definitivamente confermare che gli unici prodotti chiaramente primari sono acetaldeide (la cui selettività, se estrapolata a tempo di contatto nullo, è superiore al 70%) ed etilene; pertanto, le due reazioni primarie tra loro cineticamente parallele sono effettivamente la deidrogenazione ossidativa dell'etanolo ad aldeide e la disidratazione ad etilene.

La selettività ad etilene risulta notevolmente più bassa rispetto alle prove precedenti, confermando perciò le aspettative ed inoltre diminuisce leggermente all'aumentare del tempo di contatto, mentre quella ad acetaldeide diminuisce considerevolmente a favore della formazione, non solo di acetonitrile (fatto che conferma la dipendenza cinetica tra le due molecole), ma anche di tutti i vari prodotti secondari: HCN, CO, CO₂ e prodotti pesanti. E' da notare però che la selettività in questi prodotti di degradazione risulta notevolmente ridotta se confrontata con quella ottenuta ad alta temperatura.

Pertanto, in queste condizioni, cioè a temperatura relativamente bassa, si può affermare che l'acetonitrile è sostanzialmente stabile (non subisce cioè reazione consecutiva di combustione), ma soprattutto che l'acetaldeide subisce, comunque, una serie di trasformazioni non desiderate, che infine abbassano la selettività ad acetonitrile. Risulta quindi evidente quello che è un punto cruciale per il controllo della selettività del processo: accelerare in modo specifico la trasformazione dell'acetaldeide ad acetonitrile, limitando le trasformazioni indesiderate da acetaldeide. E' oltretutto importante limitare ulteriormente la disidratazione ad etilene, dato che l'etanolo che viene così disidratato, non sembra rientrare nel ciclo ammonossidativo, andando perciò perso in termini di selettività al nitrile desiderato.

Alla luce di quanto messo in evidenza da queste prime prove, specialmente le ultime due è possibile identificare e rappresentare uno schema di reazione preliminare per ciò che avviene sia a bassa che ad alta temperatura:

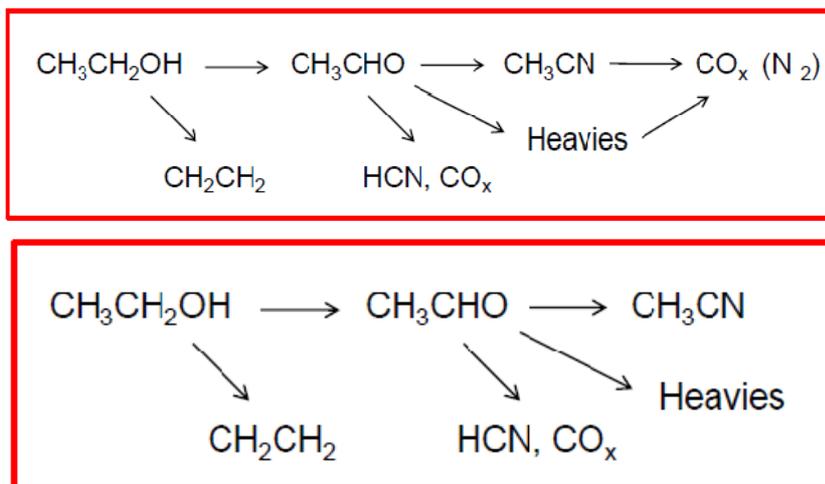


Figura 8.21: Scema di reazione ipotizzato per le prove a 440°C (a) e per quelle a 370°C (b).

Particolare non scontato è quello che ci indica come ad alta temperatura il contributo ad ossidi di carbonio dovuto alla degradazione dei composti pesanti non sia assolutamente trascurabile.

8.6.5 Prove ad etanolo variabile

Un altro importante approccio allo studio della reazione può consistere nel condurre le prove al variare della concentrazione di etanolo in alimentazione. Le reazioni coinvolte (tranne la formazione dell'etilene) richiedono una catalisi di tipo redox, e pertanto la selettività a prodotti di ossidazione parziale (acetaldeide, acetonitrile) o totale (ossidi di carbonio) è anche funzione delle caratteristiche del catalizzatore; in altre parole, più un catalizzatore è "ossidante", più è selettivo a prodotti di ossidazione totale. Al contrario, una capacità ossidante non elevata porterà preferenzialmente ai prodotti di ossidazione parziale. In catalisi di ossidazione in fase gas, pertanto, la "capacità ossidante" di un catalizzatore è funzione sia delle caratteristiche redox intrinseche del catione metallico, sia del numero di cationi ossidanti presenti alla superficie del catalizzatore in condizioni stazionarie. Per esempio, nel caso del pirofosfato di vanadile (come pure in tutti i catalizzatori per i quali è operativo il meccanismo redox di Mars-Van Krevelen), il rapporto di concentrazione tra i due cationi che partecipano al ciclo redox – in questo caso V^{5+} e V^{4+} – è funzione della composizione della fase gas, e quindi del rapporto tra la specie riducente (etanolo), e la specie ossidante (ossigeno). Pertanto, all'aumentare della frazione molare di etanolo in alimentazione il catalizzatore dovrebbe sviluppare

caratteristiche ossidanti più blande, e quindi risultare infine più selettivo ad acetaldeide e acetonitrile, e meno selettivo ad ossidi di carbonio. Sono state fatte pertanto prove al variare della concentrazione di etanolo in alimentazione, mantenendo costante però la concentrazione di ammoniaca e quella di ossigeno. I risultati di queste prove sono riassunti in Figura 8.22 (la quale riporta la conversione dell'etanolo, e le selettività nei prodotti principali).

L'effetto della composizione dell'alimentazione è stato studiato cambiando la frazione molare di etanolo in alimentazione, e studiando l'effetto della temperatura per ogni composizione dell'alimentazione. Dai risultati, è possibile affermare che all'aumentare della frazione molare di etanolo, la conversione dell'alcool diminuisce; se si confrontano le conversioni in condizioni differenziali, per esempio a 370°C, in condizioni cioè in cui la conversione può essere assimilata alla velocità di reazione (dopo trasformazione nelle unità di misure opportune), si ottiene un andamento della "velocità" in funzione della pressione parziale di etanolo quale quello illustrato in Figura 8.23. Questo andamento è tipico delle reazioni in cui si raggiunge, secondo il modello di Langmuir-Hinshelwood, una saturazione della superficie. In altre parole, mentre per basse concentrazioni di etanolo la superficie catalitica rimane relativamente "pulita", man mano che si alza la pressione parziale del reagente si arriva ad una completa saturazione dei centri attivi, per cui in corrispondenza di ulteriori incrementi di etanolo non si ha un corrispondente aumento della velocità di reazione. In pratica, questo implica anche che la disponibilità dei centri attivi ossidati, in condizioni stazionarie, cambia notevolmente al variare della pressione di etanolo. A basse pressioni parziali, una bassa concentrazione di etanolo adsorbito sui centri ossidanti V^{5+} (che per interazione con l'alcool vengono ridotti a ioni V^{4+}), rende appunto disponibile sulla superficie una elevata quantità di ioni V^{5+} liberi, che possono dare luogo a reazioni successive sull'acetaldeide o sull'acetonitrile; pertanto, il catalizzatore risulta essere fortemente ossidante. Al contrario, quando la superficie è ricoperta di etanolo adsorbito, la disponibilità di centri ossidanti liberi è inferiore, e quindi il catalizzatore risulta essere un ossidante meno efficace. Al limite, in queste condizioni si può anche generare la situazione opposta a quella precedente, in cui la disponibilità di centri ossidanti è talmente bassa che non solo non si formano ossidi di carbonio, ma viene compromessa anche la possibilità di trasformazione successiva dell'acetaldeide ad acetonitrile.

La selettività ad etilene, al contrario, risente molto poco della variazione di etanolo; questo conferma che i centri attivi responsabili della disidratazione dell'etanolo sono di natura diversa rispetto a quelli che catalizzano la deidrogenazione ossidativa dell'alcool. Poiché le due reazioni sono tra loro parallele, e sono le uniche reazioni primarie, fenomeni di saturazione non cambiano il rapporto relativo delle due reazioni (e quindi la selettività iniziale a etilene ed acetaldeide), quando essi coinvolgono sia i centri ossidanti (ioni V^{5+}), che quelli acidi (gruppi P-OH superficiali). Questo spiega perché la selettività ad etilene dipende poco dalla frazione molare di etanolo.

La selettività ad acetaldeide aumenta, mentre quella ad acetonitrile diminuisce (in modo ancora più marcato) all'aumentare della frazione molare dell'alcol; analoga variazione si ha per la selettività a prodotti pesanti. La selettività a CO_x è simile a bassa temperatura per le diverse prove, mentre ad alta temperatura diventa nettamente maggiore per le prove condotte a bassa concentrazione di etanolo. Si conferma quindi quanto ipotizzato: in condizioni di bassa concentrazione di etanolo (condizioni quindi mediamente più ossidanti), l'acetaldeide formata viene trasformata più efficacemente ad acetonitrile, poiché anche questo passaggio richiede comunque uno stadio di deidrogenazione ossidativa:



Tuttavia, l'elevata capacità ossidante del catalizzatore è anche causa della combustione consecutiva dell'acetonitrile, che porta alla diminuzione della selettività con corrispondente aumento di quella ad ossidi di carbonio. Ad elevata pressione parziale di etanolo, cioè in condizioni mediamente più riducenti, l'acetonitrile è più stabile, ma d'altro canto la sua selettività è bassa perché l'acetaldeide dà luogo alla formazioni di prodotti pesanti. Questo è dovuto sia alla scarsa disponibilità di centri ossidanti, sia alla elevata concentrazione di etanolo ed acetaldeide adsorbiti, che favoriscono reazioni bimolecolari di condensazione. Non si può escludere che la presenza dei centri acidi favorisca queste reazioni di condensazione.

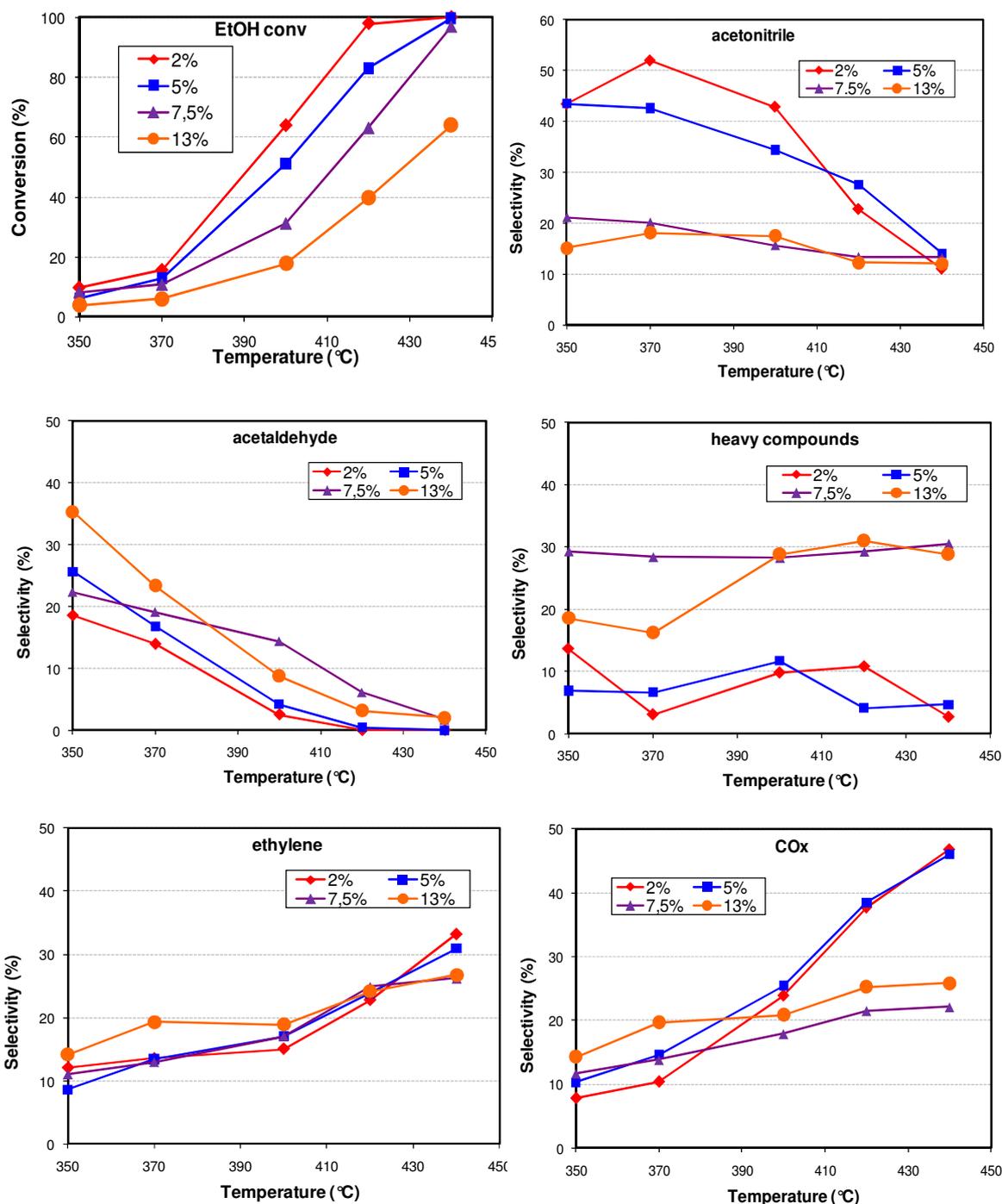


Figura 8.22: prove condotte variando la frazione molare di etanolo in alimentazione (dal 2% al 13% molare). Effetto della temperatura sulla conversione, e sulle selettività in acetonitrile, acetaldeide, composti pesanti, etilene e COx. Tempo di contatto: 0.85 s e composizione molare dell'alimentazione: etanolo variabile, ammoniaca 13%, ossigeno 13%, resto He.

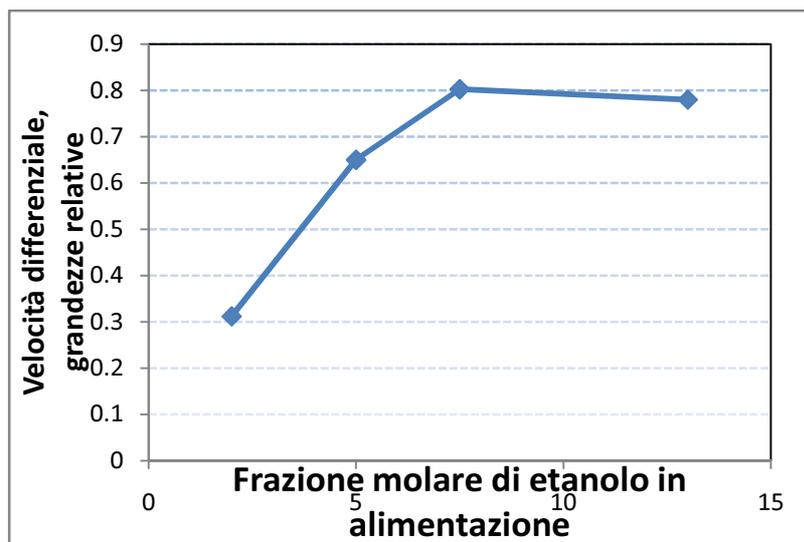


Figura 8.23: velocità differenziale di trasformazione dell'etanolo in funzione della frazione molare di etanolo in alimentazione. Temperatura 370°C, tempo di contatto: 0.85 s, composizione molare dell'alimentazione: etanolo variabile, ammoniaca 13%, ossigeno 13%, resto He.

Dai risultati ottenuti in queste ultime prove si possono tracciare i relativi meccanismi di reazione:

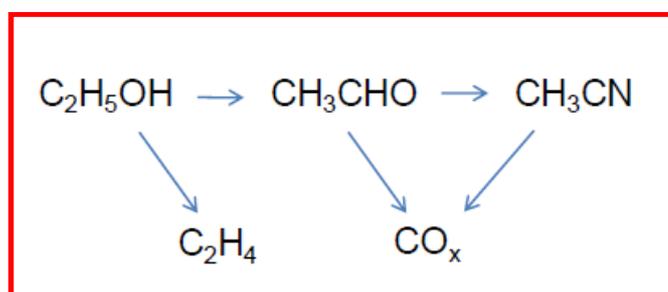


Figura 8.24: Schema di reazione ipotizzato a bassa pressione parziale di etanolo.

Lavorando a bassa pressione parziale di etanolo, siamo in condizioni di scarsa saturazione dei siti attivi catalitici, per cui l'ossidazione a CO_x risulta favorita sia dall'aldeide che dal nitrile. Al contrario, come precedentemente spiegato, andando ad occupare tali siti, incrementando cioè la pressione parziale dell'alcol etilico nella miscela di reazione, la formazione di composti pesanti diventa quantitativamente rilevante a scapito della formazione degli ossidi di carbonio:

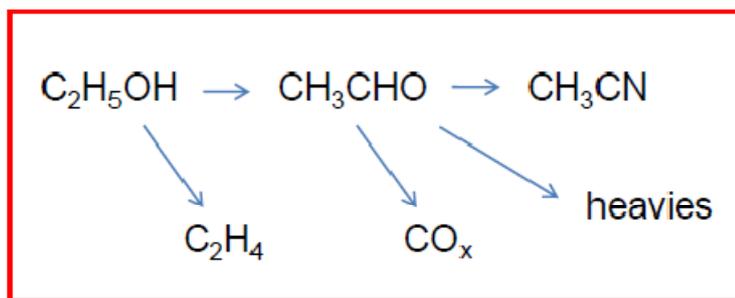
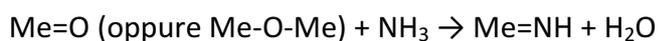
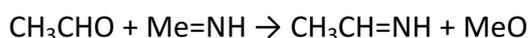


Figura 8.25: Schema di reazione ipotizzato a più elevata pressione parziale di etanolo.

E' anche importante notare che l'ipotesi fatta costituisce una semplificazione, perché, per esempio, non tiene conto dell'adsorbimento ed attivazione dell'ammoniaca. Questo risulta ancora un punto aperto, per tutte le reazioni di ammonossidazione; l'ammoniaca, infatti, dovrebbe dare interazione con i centri acidi (nel nostro caso, i centri P-OH), ma è noto che le ammonossidazioni avvengono altrettanto efficacemente su catalizzatori che non hanno alcuna acidità superficiale. Si ritiene in genere che l'ammoniaca dia luogo a delle specie metallo-immino, per eliminazione di acqua:



dove poi i gruppi Me=NH (o Me-NH-Me) agiscono da centri attivi nei confronti del reagente; nel nostro caso:



(questo stadio non è una reazione redox, ma coinvolge solo lo scambio di specie O^{2-} e $(\text{NH})^{2-}$).

In tal caso, l'ammoniaca andrebbe a competere con l'etanolo sugli stessi tipi di centri attivi, ioni V^{5+} [cioè sui gruppi $(\text{V}=\text{O})^{3+}$], ma potrebbe anche adsorbire sugli ioni ridotti, V^{4+} , e andrebbe quindi a competere con l'ossigeno molecolare, il cui ruolo è appunto quello di riossidare gli ioni ridotti a V^{5+} , e ripristinare lo ione O^{2-} ceduto dal catalizzatore per formare H_2O (o CO_x). E' però chiaro che l'ossidazione dell'ammoniaca a N_2 richiede comunque l'interazione con i centri ossidanti, cioè con lo ione V^{5+} .

Si è anche cercato di identificare la natura dei cosiddetti "prodotti pesanti"; come detto sopra, si tratta principalmente di molecole con più di 2 atomi di C, eluite a tempi di ritenzione piuttosto lunghi in colonna GC o che essendo talmente altobollenti, non vengano ne eluiti o ne vaporizzati nell'iniettore. A conferma dell'esistenza di prodotti pesanti, abbiamo notato la formazione di residui oleosi nella parte finale del reattore,

soprattutto quando si lavora ad alta concentrazione di etanolo in alimentazione. E' stato possibile infine identificare alcuni tra i prodotti meno alto-bollenti: lactonitrile, fumaronitrile, 2-etilidenammino propionitrile, pirazina e metilpiridine, oltre che alcuni idrocarburi alifatici insaturi, quali 2-pentene e 3-metil-1-butene.

Un aspetto importante è costituito dallo stadio di reazione dell'acetaldeide con l'ammoniaca attivata, a dare acetonitrile. Maggiore è la velocità della reazione tra l'aldeide e la specie attiva (come detto sopra, probabilmente un gruppo $[V=NH]^{3+}$), maggiore sarà la selettività ad acetonitrile, e minore quella ai sottoprodotti di trasformazione dell'acetaldeide (prodotti pesanti e CO_x). La velocità della reazione dovrebbe dipendere dalla concentrazione di acetaldeide adsorbita e della specie metallo-immino, che a loro volta dipendono dalla disponibilità di centri V^{5+} (necessari per la deidrogenazione ossidativa di etanolo ad acetaldeide), e dalla disponibilità di centri attivi necessari per la formazione della specie $V=NH$.

Si può affermare quindi che in linea di principio all'aumentare della pressione parziale di ammoniaca dovrebbe diminuire la conversione dell'etanolo (a causa della competizione tra i due reagenti per l'adsorbimento sugli stessi tipi di centri attivi), ma la selettività ad acetonitrile dovrebbe aumentare, perché dovrebbe essere favorita la reazione tra acetaldeide e specie $V=NH$. Se invece la formazione di acetonitrile avviene per reazione tra acetaldeide adsorbita e ammoniaca in fase gas (meccanismo Rideal), non si dovrebbe osservare un effetto negativo della pressione parziale di ammoniaca sulla conversione dell'etanolo. L'effetto dell'ammoniaca riveste grande importanza anche in considerazione del fatto che in teoria sarebbe necessario lavorare con i rapporti di alimentazione tra i reagenti coincidenti con quelli stechiometrici, o al massimo con un leggero eccesso di ammoniaca, al fine di evitare costi aggiuntivi associati al recupero e riciclo dell'ammoniaca non convertita. Nel caso in cui invece entrambi i reagenti debbano pre-adsorbire sul catalizzatore per venire attivati, il rapporto stechiometrico della reazione potrebbe essere ben diverso da quello necessario per conseguire elevata conversione dell'etanolo, perché i due reagenti potrebbero avere una costante di adsorbimento sul centro attivo ben diversa tra loro. In altre parole, un eccesso di ammoniaca si potrebbe rendere necessario per potere avere un rapporto tra i reagenti prossimo a quello stechiometrico allo stato adsorbito.

8.6.6 Prove ad ammoniaca variabile

Dapprima è stata investigata la presenza di interazioni specifiche metallo strutturale-ammoniaca mediante un test di desorbimento TPD (figura 8.26). Qui si è evidenziato come promuovendo l'adsorbimento di ammoniaca sulla superficie del catalizzatore, al momento del rilascio di questa molecola gassosa per innalzamento termico, sono stati notati due innalzamenti del segnale dovuti alle interazioni chimiche e fisiche tra le due fasi.

Inoltre si è notato che il desorbimento superficiale, sia fisico che chimico, avviene al di fuori del campo di temperature a cui vengono tendenzialmente condotte le prove catalitiche. Questo fatto offre la possibilità di poter lavorare in condizioni di elevata pressione parziale di ammoniaca, in quanto questa verrebbe adsorbita sulla superficie e non ne rimarrebbe, invece, in fase gas; cioè sarebbe tutta disponibile a reagire nella reazione di ammonossidazione. Perciò lavorando in concentrazioni di NH_3 superiori allo stechiometrico dovremmo essere in grado di spingere quanto più possibile la conversione ad aceto nitrile.

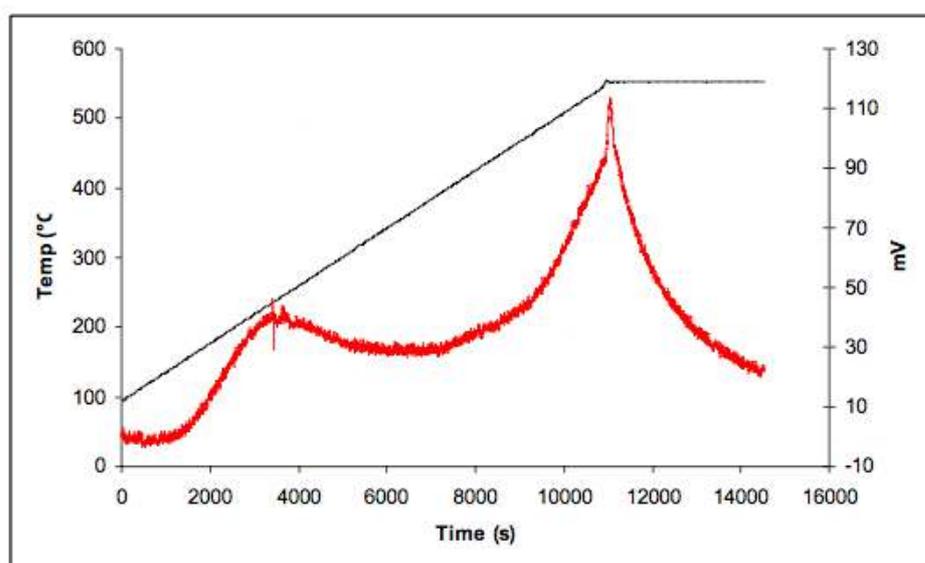


Figura 8.26: TPD di desorbimento di ammoniaca sul VPP.

Dal grafico in figura 8.26 si nota la presenza di due diverse tipologie di siti acidi: uno a forza minore la cui intensità di desorbimento raggiunge un massimo alla temperatura di 200°C circa ed uno a forza maggiore il cui picco di desorbimento è raggiunto alla temperatura di 500°C. Considerando la temperatura alla quale vengono condotti i test

catalitici è evidente che l'ammoniaca utilizzata per generare il nitrile fa parte di quella quantità chemiadsorbita ed attivata che è ampiamente disponibile nel range di temperatura 350-440°C.

Al fine di confermare le ipotesi fatte e verificare quindi il grado di interazione dei reagenti con il catalizzatore, abbiamo condotto delle prove variando la pressione parziale di ammoniaca in alimentazione. I risultati sono illustrati in Figura 8.27; le prove sono state fatte alla temperatura di 370°C, mantenendo costante la frazione molare di etanolo (5%) e di ossigeno (13%). Si nota che la conversione dell'etanolo diminuisce all'aumentare della pressione parziale di ammoniaca, fino a raggiungere un valore costante. Si conferma quindi che i due reagenti sono in competizione tra loro per l'adsorbimento sul medesimo tipo di centro attivo.

La selettività ad acetonitrile aumenta di un valore pari alla diminuzione di selettività ad acetaldeide. Questo fatto però si verifica fino ad un certo valore che fa riferimento alla concentrazione di ammoniaca in alimentazione, che risulta essere circa quello stechiometrico (13%), infatti dopo l'aumento della selettività in acetonitrile subisce un rallentamento, mentre la selettività stessa dell'aldeide sembra assestarsi su valori di poco inferiori al 20%. Questo sta ad indicare che esiste una reale competizione sui siti attivi che impediscono l'aumento ulteriore della conversione dell'aldeide.

Per ciò che fa riferimento alle selettività ad ossidi di carbonio, queste rimangono pressoché invariate; si osserva però un aumento della selettività ad HCN e una diminuzione di quella a prodotti pesanti.

Oltre a confermare definitivamente che l'acetonitrile deriva dalla reazione tra acetaldeide ed ammoniaca, questi dati confermano anche la necessità di una frazione molare di ammoniaca in alimentazione superiore a quella stechiometrica, per potere accelerare la trasformazione consecutiva dell'acetaldeide.

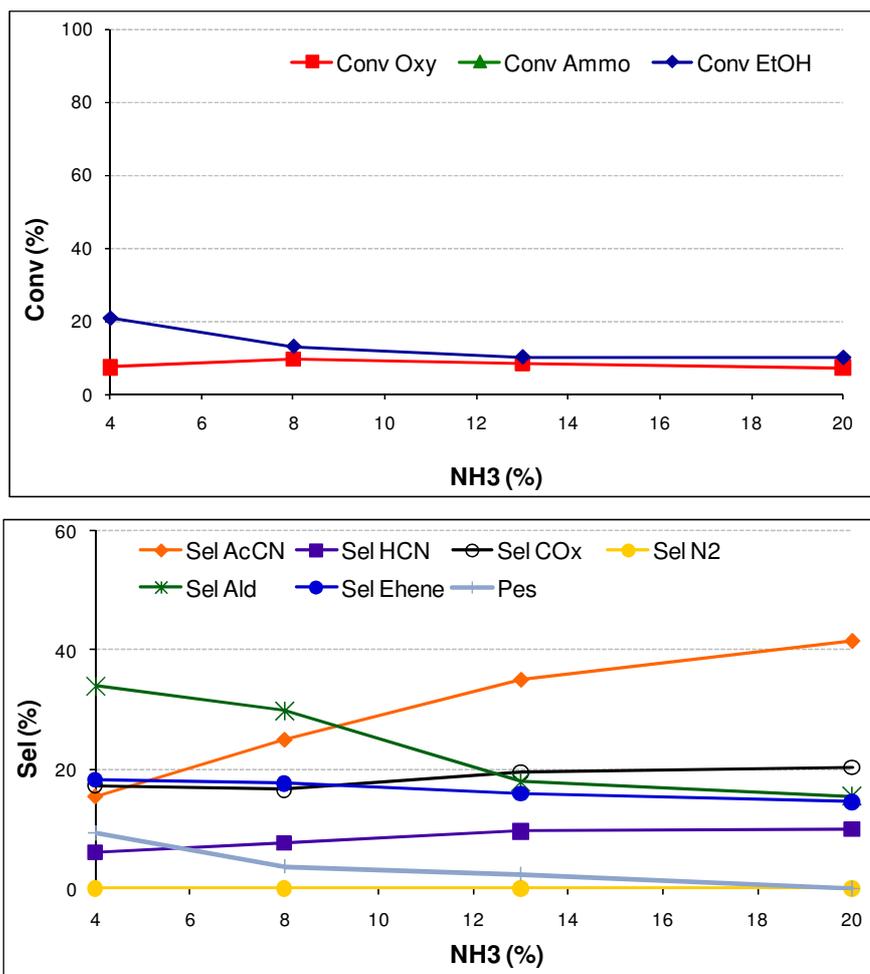


Figura 8.27: conversione dei reagenti(a) e selettività nei prodotti in funzione della frazione molare di ammoniaca in alimentazione(b) alla temperatura di 370°C e con composizione molare dell'alimentazione: etanolo 5%, ammoniaca variabile, ossigeno 13%, resto He.

Dalla figura 8.27 si nota molto bene che nonostante l'eccesso di ammoniaca alimentata rimane una discreta quantità di acetaldeide potenzialmente convertibile a nitrile. Abbiamo pertanto deciso di alimentare una notevole quantità di ammoniaca in eccesso, 3 volte lo stechiometrico, al fine di spingere al massimo la conversione dell'aldeide nel prodotto azotato. I risultati sono mostrati in figura 8.28.

Ad elevate pressioni parziali di ammoniaca la conversione dell'etanolo viene inibita significativamente, l'effetto ricercato sulla selettività in acetonitrile è riscontrabile solamente a 370°C dove quest'ultima è leggermente più alta rispetto ai test col 13% di ammoniaca alimentata, tuttavia come ulteriore conferma dell'effetto competitivo dei reagenti sui siti attivi si nota come la selettività in nitrile risulti addirittura inferiore rispetto a quando l'ammoniaca è alimentata in minor eccesso. Fatto ancor più importante è

che nonostante la presenza di un larghissimo eccesso di ammoniaca rimanga nuovamente acetaldeide non convertita a bassa temperatura. Da ciò si deduce che l'attivazione dell'ammoniaca sui siti attivi del pirofosfato di vanadile potrebbe non essere sufficientemente efficace per poter ottenere acetonitrile con buone rese.

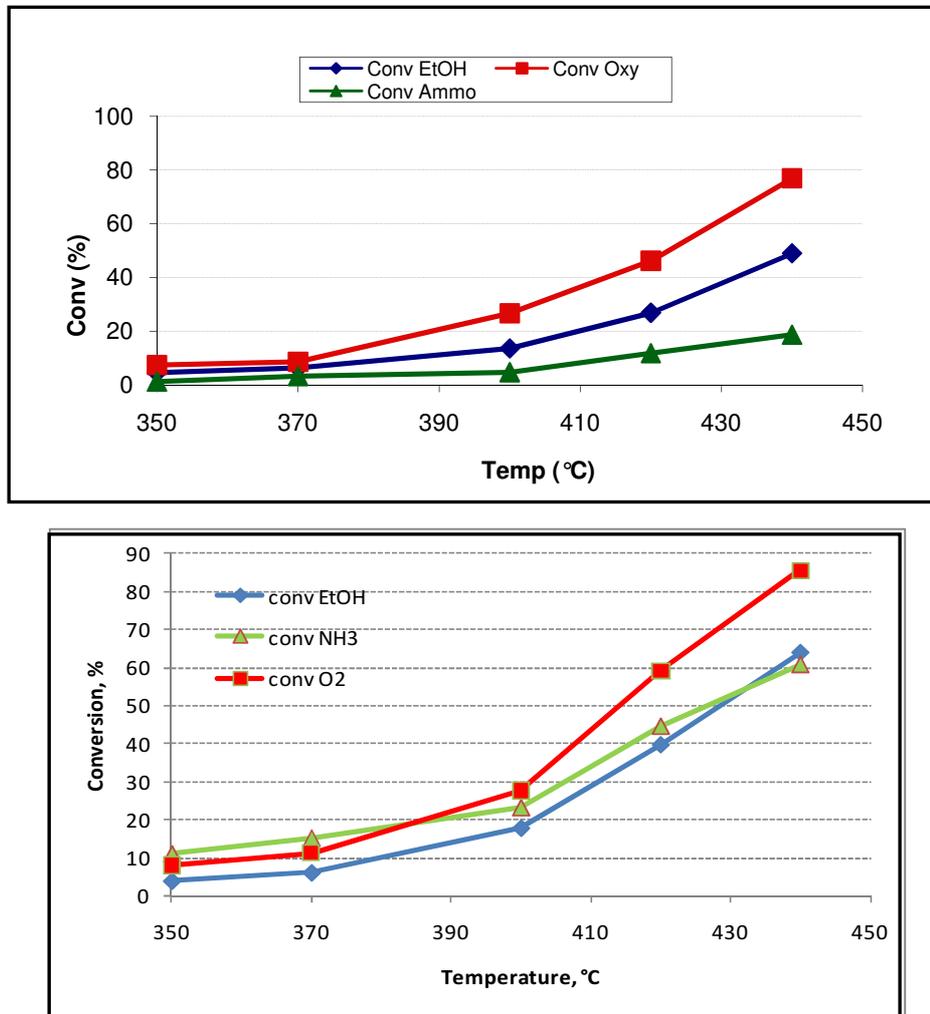


Figura 8.28: Confronto tra le conversioni di etanolo, ammoniaca ed ossigeno alimentando NH₃ al 39% (a) ed al 13% (b).

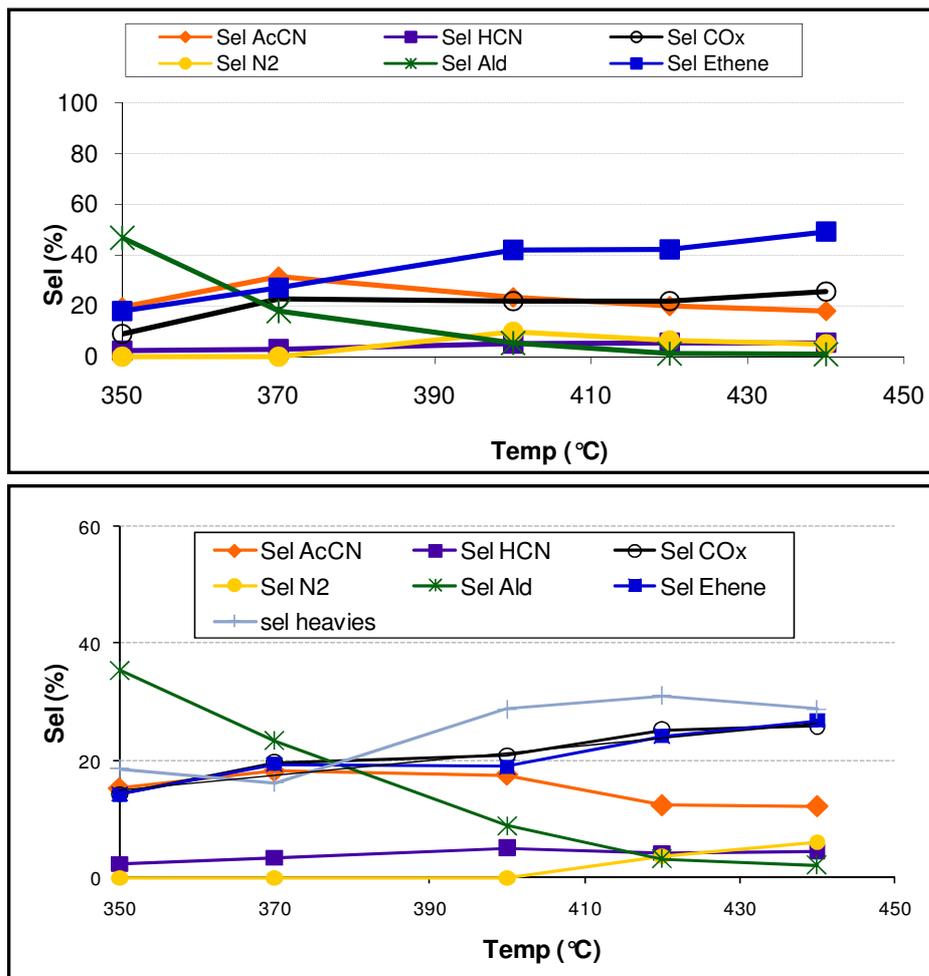


Figura 8.29: Selettività nei prodotti finali alimentando NH₃ al 39% (a) ed al 13% (b).

8.6.7 Prove ad Ossigeno variabile

Oltre all'effetto dovuto alla pressione parziale dell'ammoniaca è stata investigata anche l'influenza dell'ossigeno nell'ambiente di reazione (figura 8.30). La prova non ha fornito dati eclatanti se non quello che il miglior quantitativo di ossigeno risulta essere quello relativo al valore stechiometrico (13%). Concentrazioni superiori dovrebbero in linea teorica portare ad un aumento di selettività in aceto nitrile, dato che comunque il passaggio dall'ipotetico intermedio al prodotto desiderato finale richiede l'ossigeno per avvenire; purtroppo la presenza di un quantitativo rilevante di questo gas non fa altro che favorire l'ossidazione a CO_x dell'aldeide e dell'acetonitrile stesso, nonostante che ci si trovi in condizioni di bassa temperatura, in cui le ossidazioni complete dovrebbero essere meno favorite.

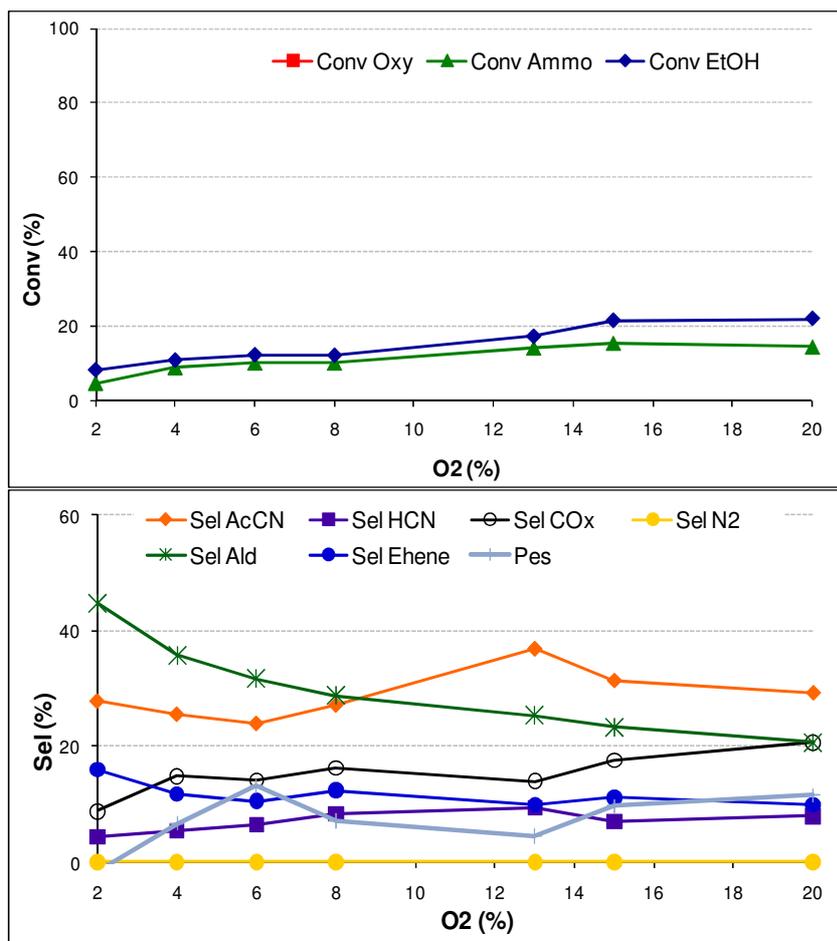


Figura 8.30: conversione dei reagenti(a) e selettività nei prodotti in funzione della frazione molare di ossigeno in alimentazione(b) alla temperatura di 370°C e con composizione molare dell'alimentazione: etanolo 5%, ossigeno variabile, ammoniaca 13%, resto He.

8.6.8 Reazioni in fase omogenea

Dai diversi test finora condotti emerge come non sia trascurabile il problema del controllo della selettività in acetaldeide, essa è infatti cineticamente correlata alla generazione dell'intermedio imminico (ipotizzato) e può essere vista come acetonitrile potenziale; è necessario quindi ottimizzarne la conversione attraverso la reazione con l'ammoniaca attivata senza permettere che essa subisca reazioni di ossidazione totale ed essere facilmente trasformata in CO e CO₂. L'acetaldeide, come altre aldeidi a catena corta, è caratterizzata da una elevata reattività: essa può non solo essere facilmente ossidata sulla superficie del catalizzatore ma può anche desorbire e successivamente reagire in fase gas attraverso reazioni di tipo radicalico che rapidamente la degradano ad ossidi di carbonio.

Per capire quale fosse il contributo derivante dalle reazioni in fase omogenea sono stati eseguiti test minimizzando il volume morto del reattore riempiendolo con un solido inerte (steatite) al di sopra del letto catalitico. Tale operazione dovrebbe anche dare indicazioni sull'entità di etilene generato per via puramente termica (disidratazione favorita ad alta temperatura) e quello che invece deriva dal contributo dei siti acidi tipo Broensted presenti sulla superficie del catalizzatore. La miscela alimentata è composta da etanolo 7.5%, ammoniacca 13% ed ossigeno 13% ad un τ pari a 0.8s.

In figura 8.31 sono riportate conversione dei reagenti e selettività nei prodotti in funzione della temperatura.

Confrontando gli andamenti in figura con quelli della medesima reattività eseguita senza l'utilizzo dell'inerte solido si può affermare che: 1) la formazione di etilene è poco o nulla influenzata dalla presenza dell'inerte. 2) a bassa temperatura la selettività acetaldeide è leggermente inferiore e quella in acetonitrile leggermente superiore rispetto ai test condotti senza solido inerte. 3) la selettività in COx è sempre elevata, escluso il punto a più bassa temperatura, proprio come nelle prove senza steatite. 4) In entrambi i casi le selettività in prodotti pesanti sono simili, essi quindi non risentono della presenza di un inerte solido. 5) in entrambi i casi le conversioni sono molto simili.

Concludendo è stato dimostrato che il contributo ai COx derivante dalla degradazione dell'acetaldeide in fase gas è trascurabile, come anche il contributo dell'etilene generato per via termica è trascurabile rispetto a quello generato per via catalitica.

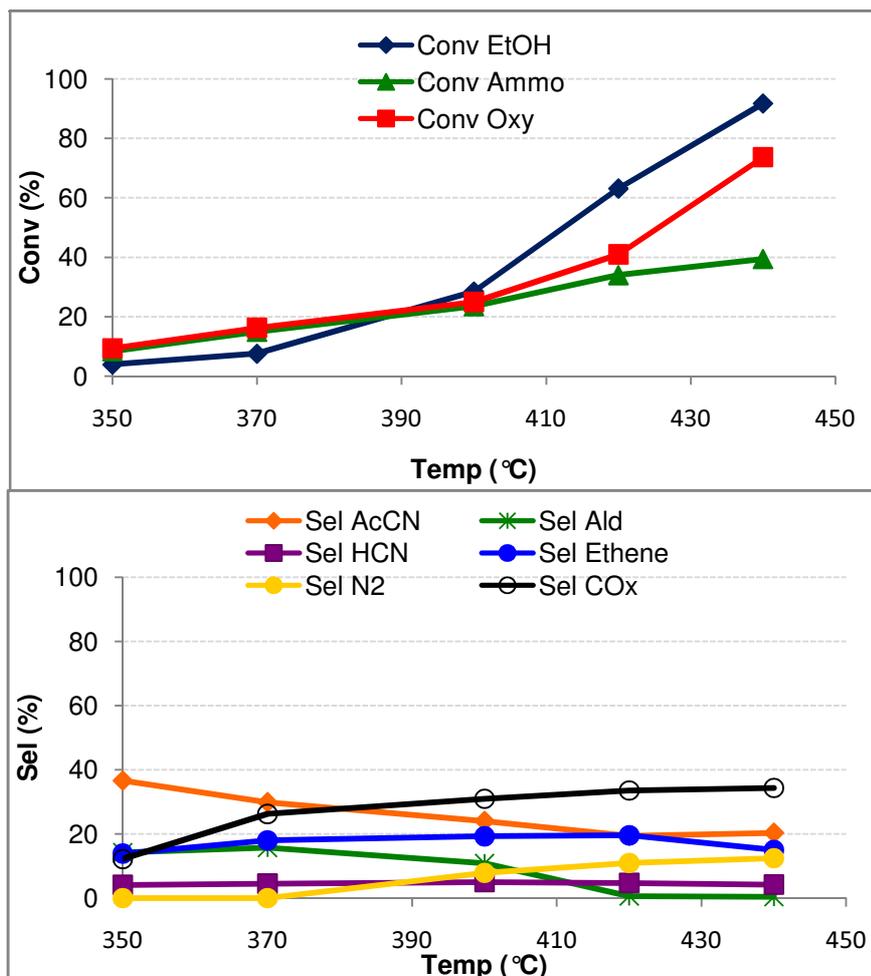


Figura 8.31: Conversioni dei reagenti(a) e selettività nei prodotti (b) alimentando la miscela di reazione (etanolo 7.5%, ammoniaca ed ossigeno 13%) nel reattore riempito con catalizzatore (0.8g) e steatite come inerte.

8.6.9 Studio dei vari passaggi della reazione

Dopo aver provato a variare il quantitativo immesso nella miscela di reazione dei reagenti, aver eseguito prove a temperatura e tempo di contatto variabile, sono stati ipotizzati dei percorsi di reazione, i quali necessitano adesso delle dovute conferme. Per fare ciò si è deciso di alimentare al reattore delle miscele contenenti non più etanolo, ma i vari intermedi e prodotti organici della reazione stessa.

8.6.9a Alimentazione dell'Acetaldeide

Alimentare direttamente acetaldeide, assieme ad ammoniaca ed ossigeno, può essere fatto per verificare che la formazione di HCN e COx, oltre che dell'acetonitrile, deriva

direttamente dall'aldeide stessa (Figura 8.32). Le condizioni utilizzate sono però diverse da quelle delle prove con etanolo; infatti, abbiamo dovuto tenere una bassa pressione parziale di acetaldeide in alimentazione (0.5% di acetaldeide, con 13% di ammoniaca e 13% di ossigeno), al fine di evitare la polimerizzazione e la formazione di prodotti pesanti di condensazione dell'aldeide nelle linee dell'impianto. Nelle condizioni utilizzate, pertanto, per quanto detto sopra, è possibile ipotizzare che il catalizzatore si trovi in una situazione maggiormente ossidante, e che quindi possa favorire la formazione dei sottoprodotti, quali COx, N₂ ed HCN. I dati riportati in figura confermano questa ipotesi; si vede che oltre ad acetonitrile, si ottengono con elevata selettività anche i sottoprodotti menzionati, ma fortunatamente non si è avuta formazione di prodotti pesanti. Il bilancio al carbonio è quindi risultato buono (superiore al 90%).

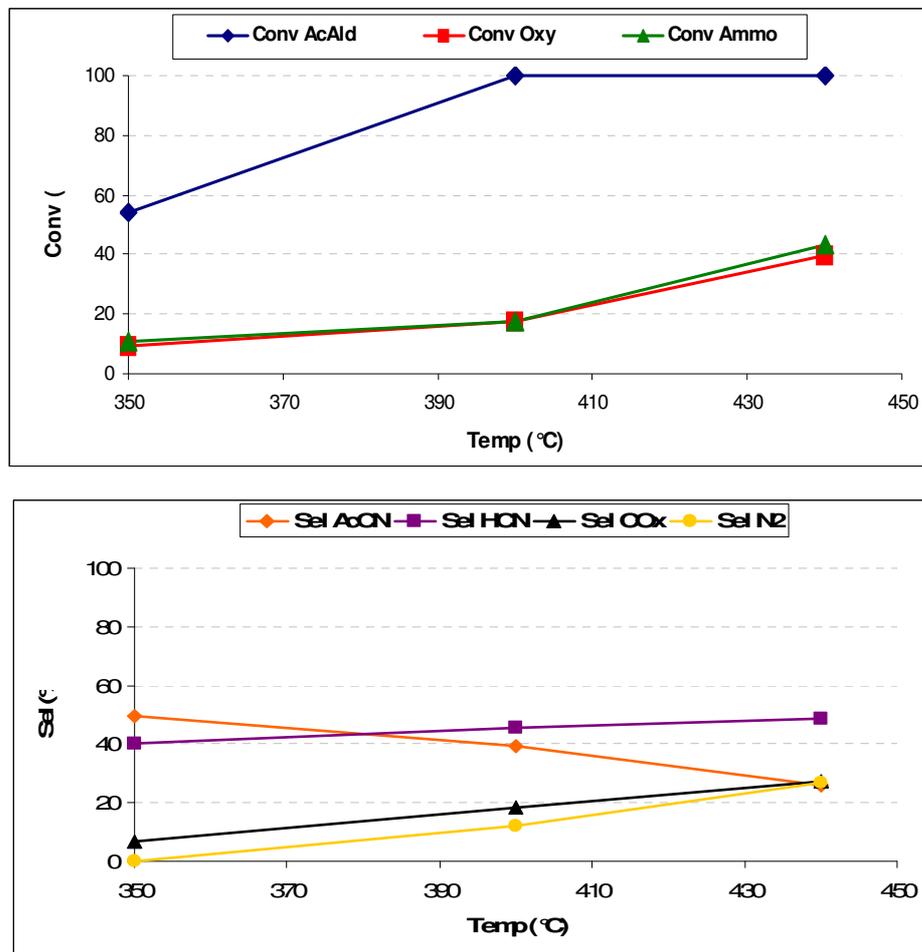


Figura 8.32: Effetto della temperatura sulla conversione dei reagenti (a), e sulla selettività nei prodotti (b). Tempo di contatto 0.85 s. Composizione dell'alimentazione: 0.5% acetaldeide, 13% ammoniaca, 13% ossigeno.

Sono state compiute anche prove alimentando la stessa miscela di reazione a 350°C, ma variando il tempo di contatto. I dati forniti, come evidenziato in figura 8.30, sono di difficile interpretazione, ma è comunque possibile affermare che l'acetonitrile sia il diretto prodotto dell'aldeide e che sia questo ad essere degradato ad acido cianidrico; tutti e due ad alto tempo di contatto portano alla formazione di CO_x.

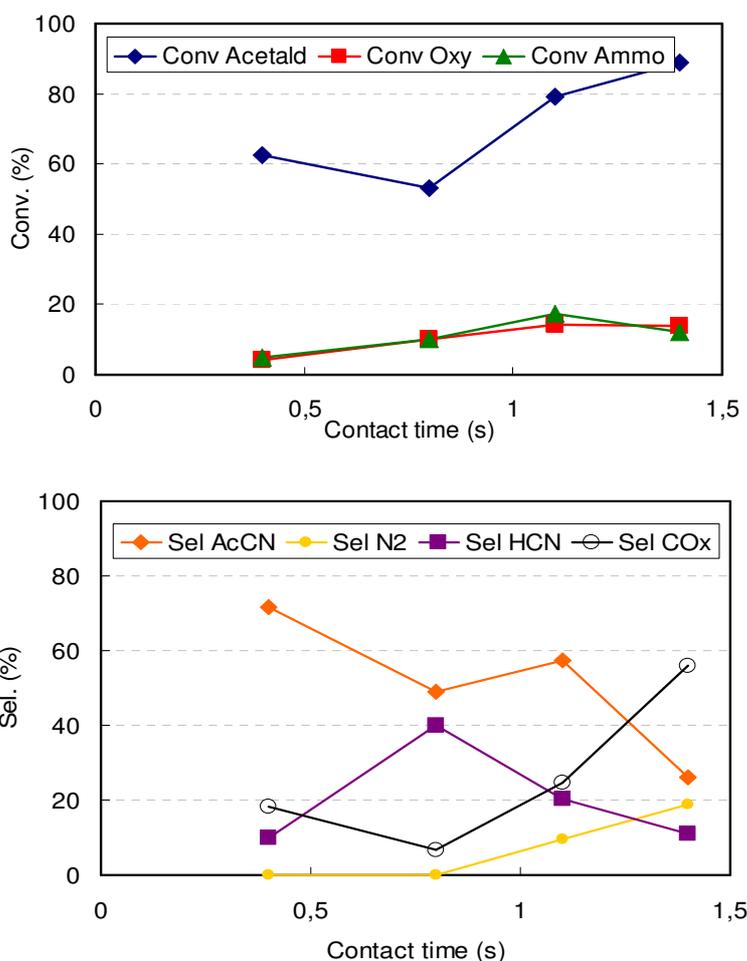


Figura 8.33: Influenza del tempo di contatto sulla conversione dei reagenti e sulla selettività nei prodotti della reazione dell'aldeide fatta avvenire nelle stesse condizioni delle prove di ammonossidazione.

La difficoltà di lavorare con l'acetaldeide è stata messa in evidenza effettuando una prova in cui questa è stata alimentata alla concentrazione di (solamente) l'1.5%. L'impianto si è facilmente ostruito in uscita ed ha richiesto, quindi, una sua profonda pulizia. Inoltre il cromatogramma ottenuto come dato di output presentava tutta una serie di prodotti alto bollenti, che sono stati poi correttamente identificati con la GC-MS (figura 8.34) e che sono da considerarsi i responsabili dei problemi di quanto avvenuto nelle linee attraverso cui fuoriescono i prodotti di reazione.

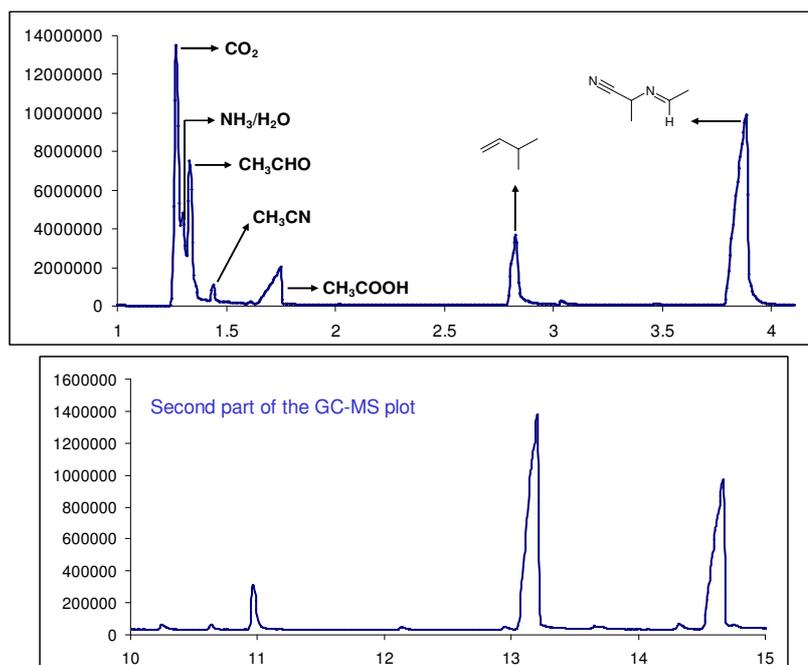
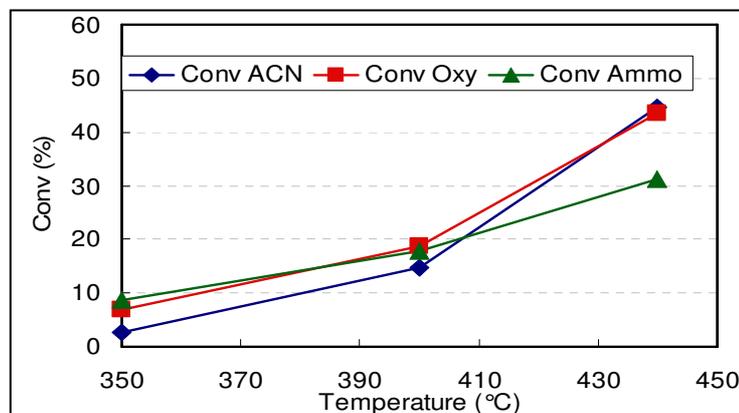


Figura 8.34: cromatogramma ottenuto al GC-MS dei prodotti di reazione alimentando il 1.5% di acetaldeide.

8.6.9b Alimentazione dell'Acetonitrile

Il particolare comportamento dell'acetonitrile, riscontrato nelle prove precedenti, è stato confermato ed ampliato alimentando direttamente al reattore il nitrile come molecola organica reagente, insieme ovviamente ad ammoniaca ed ossigeno. Questo test di stabilità a più alta concentrazione di nitrile (7.5%) ci fa capire che i prodotti principali sono acido cianidrico ed ossidi di carbonio, ma si evidenzia anche la presenza di composti azotati pesanti che rendono scarso il bilancio al carbonio (figura 8.35). Alimentando invece solo l'1% di aceto nitrile si vede che le selettività di HCN e CO_x crescono a scapito proprio dei pesanti (figura 8.33).



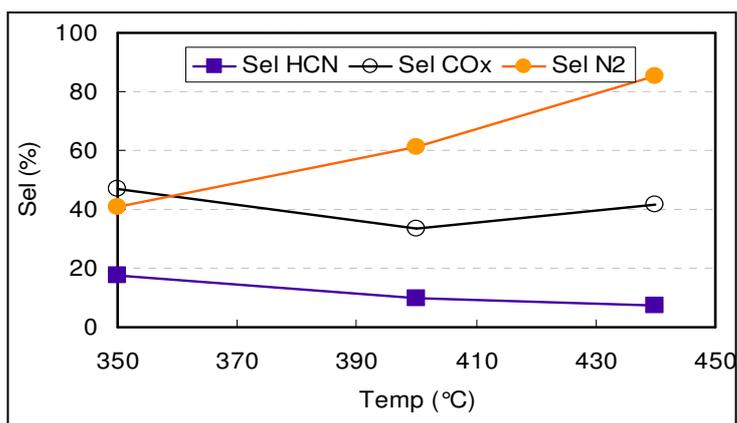


Figura 8.35: Conversione dei reagenti aceto nitrile al 7.5%, ammoniaca ed ossigeno (a) e selettività dei vari prodotti di reazione(b).

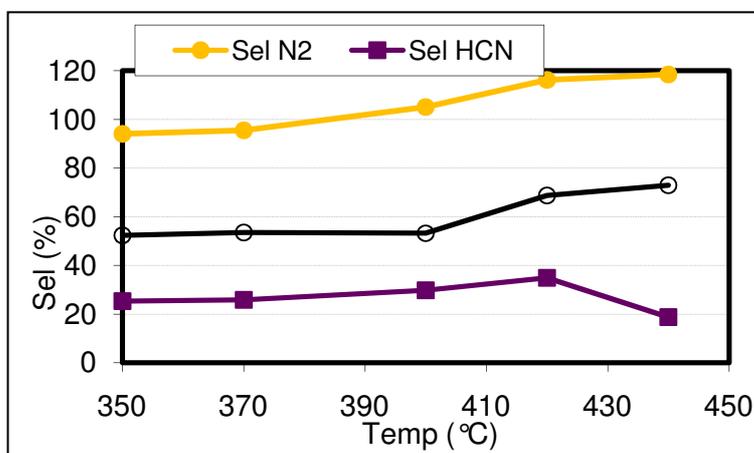
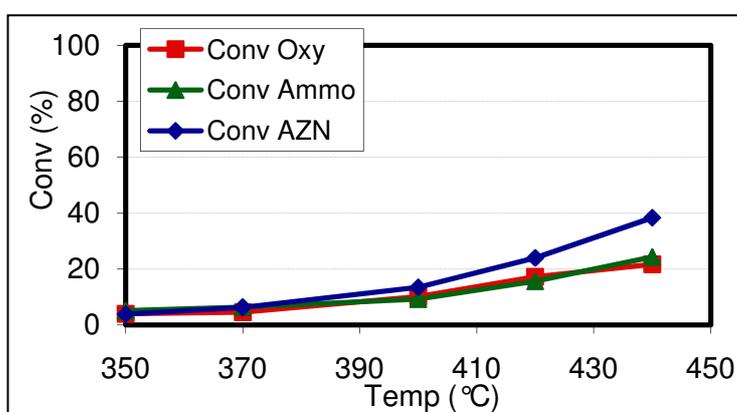


Figura 8.36: Conversione dei reagenti aceto nitrile al 1%, ammoniaca ed ossigeno (a) e selettività dei vari prodotti di reazione(b).

E' d'obbligo precisare che la selettività dell'azoto supera il 100% perché tendenzialmente questa viene calibrata tenendo conto dell'azoto che deriva dalla sola conversione dell'ammoniaca, ma in questa prova l'atomo di azoto risulta già presente nella molecola organica alimentata (aceto nitrile); per cui appare chiaro come il valore finale di N_2 possa essere maggiore rispetto a quello derivante dalla sola NH_3 .

Analogamente a quanto è stato fatto per l'acetaldeide, anche in questo caso si è cercato di capire se la degradazione dell'acetonitrile fosse dovuta a sole reazioni di tipo radicalico presenti nella fase gas o se il contributo maggiore derivasse da reazioni di degradazione catalizzate dal pirofosfato di vanadile. Per fare ciò sono stati eseguiti test dove acetonitrile, ammoniaca e ossigeno sono alimentati all'interno del reattore senza catalizzatore. In figura 8.34 sono mostrate conversione dell'acetonitrile e selettività nei prodotti in funzione della temperatura.

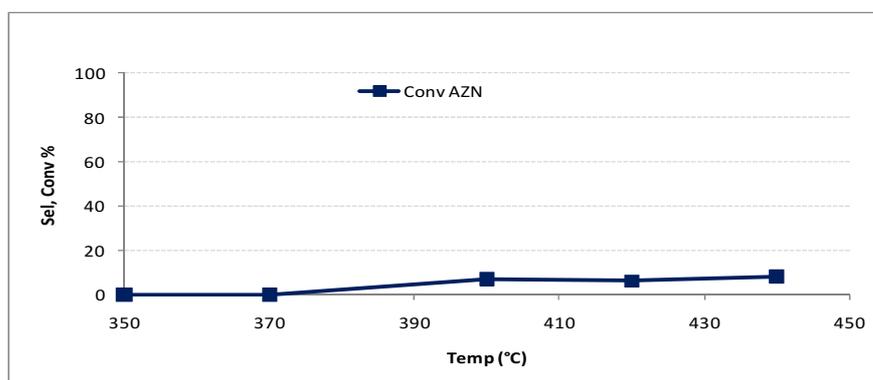


Figura 8.37: Conversione dell'acetonitrile alimentato all'1%, con ossigeno al 13%, resto He. Temperatura 440°C.

8.6.9c Alimentazione dell'Etilammina

E' necessario notare che la formazione di acetonitrile per reazione tra acetaldeide e ammoniaca, con formazione dell'immina, non è un aspetto scontato. In letteratura, infatti, vengono riportati almeno altri due meccanismi per la formazione di nitrili da alcoli: (a) lo scambio diretto del gruppo $-OH$ con $-NH_2$ (con eliminazione di H_2O), e la formazione dell'ammina, che successivamente è soggetta a deidrogenazione ossidativa al nitrile; (b) l'ossidazione dell'aldeide ad acido carbossilico, e la formazione dell'ammide e poi del nitrile; ma quest'ultimo meccanismo, che coinvolge comunque l'acetaldeide come intermedio, nel nostro caso può essere scartato, perché non abbiamo mai osservato la formazione di acido acetico o acetammide.

Per cui si è deciso di alimentare l'etilammina come reagente organico nella miscela di reazione dato che questa, insieme all'immina, potrebbe essere la più indicata a ricoprire il ruolo di intermedio della reazione. Lavorando alle condizioni in cui si verrebbe a formare

nell'ambiente di reazione, potremmo ottenere le risposte desiderate osservando semplicemente la sua reattività ed il suo comportamento.

Inserendola con una concentrazione pari allo 0.9%, insieme ad ossigeno(13%) ed elio(non viene inserita ammoniaca in quanto nella molecola è già presente il gruppo amminico), ad una temperatura variabile tra i 350 ed i 440°C ed un tempo di contatto pari a 0.8 secondi, si è notato che questa risulta abbastanza reattiva, con conversioni da subito alte(100%) e selettività in CO_x del 60%. Purtroppo la selettività ad aceto nitrile è sufficientemente bassa (al massimo 20% a 350°C) da permetterci di escludere l'ammina dalla lista dei possibili intermedi.

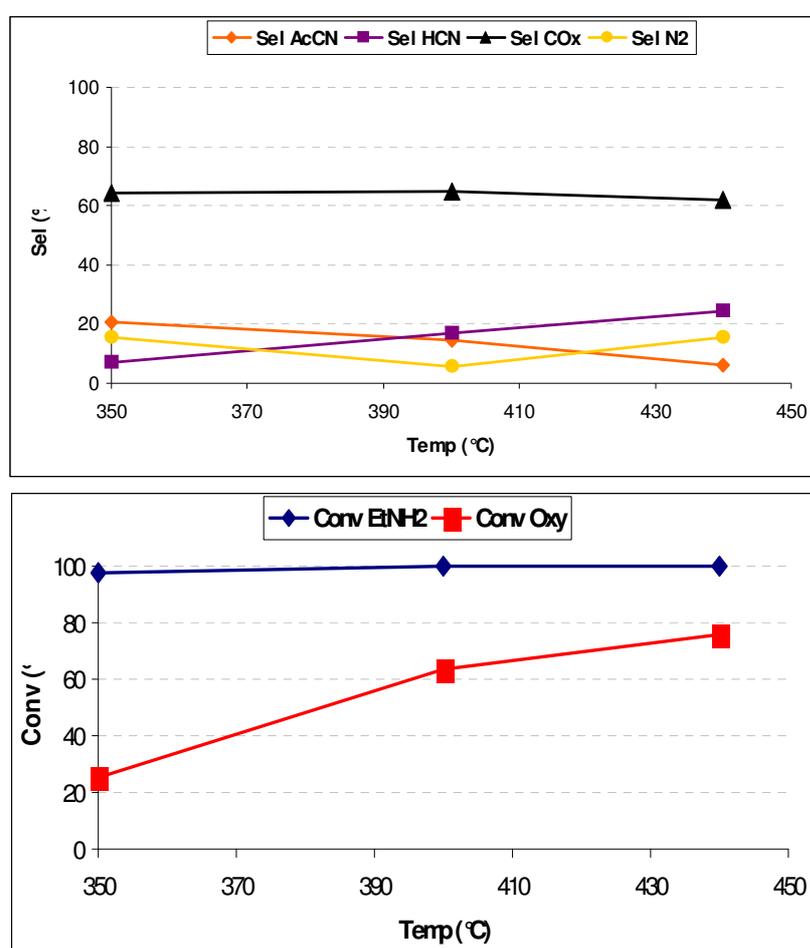
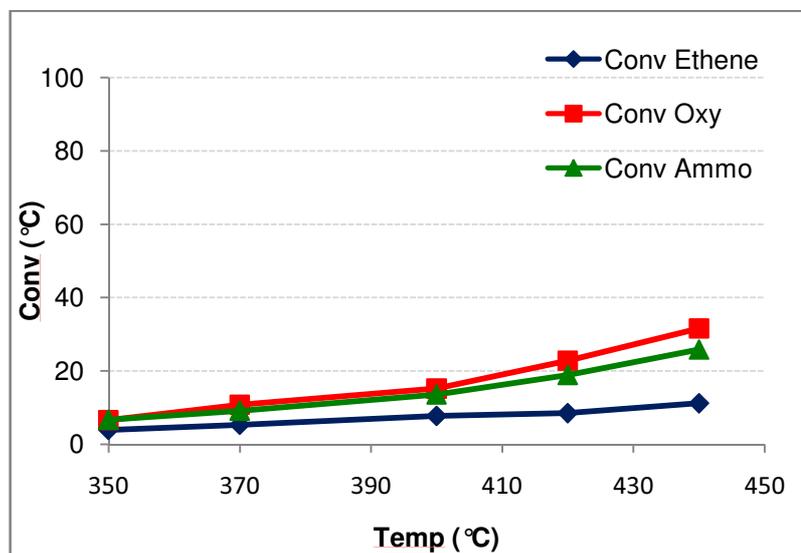


Figura 8.38: Conversione dell'etilammina alimentato all'0.9%, con ossigeno al 13%, resto He.
Temperatura 350-440°C.

8.6.9d Alimentazione dell'Etilene

In precedenza avevamo già escluso che la formazione di etilene potesse avvenire in fase gas per disidratazione dell'etanolo desorbito, ma anzi si poteva affermare che fossero i centri acidi del catalizzatore stesso, i veri responsabili della sua presenza. Ciò che rimaneva da investigare era quindi la sua reale stabilità nell'ambiente di reazione, cioè se questa molecola potesse in qualche modo essere recuperata e ricondotta ad aceto nitrile. Questa stabilità è stata provata operando come già era stato fatto nelle prove precedenti. La miscela di reazione composta da etilene (7.5%), da ammoniaca ed ossigeno(13%) ed elio è stata alimentata a varie temperature e con il solito tempo di contatto di 0.8 secondi.

Questa prova ha evidenziato una volta per tutte che dall'etilene non si ottiene in alcun modo l'acetone nitrile, inoltre la conversione totale era piuttosto bassa (valore massimo ottenuto a 440°C e circa il 10%) e si è notata la presenza in rilevanti quantità di un prodotto sconosciuto alto bollente(eluito a 23.7minuti), che molto probabilmente va a rafforzare la presenza dei composti pesanti anche durante la reazione con etanolo come molecola organica di partenza.



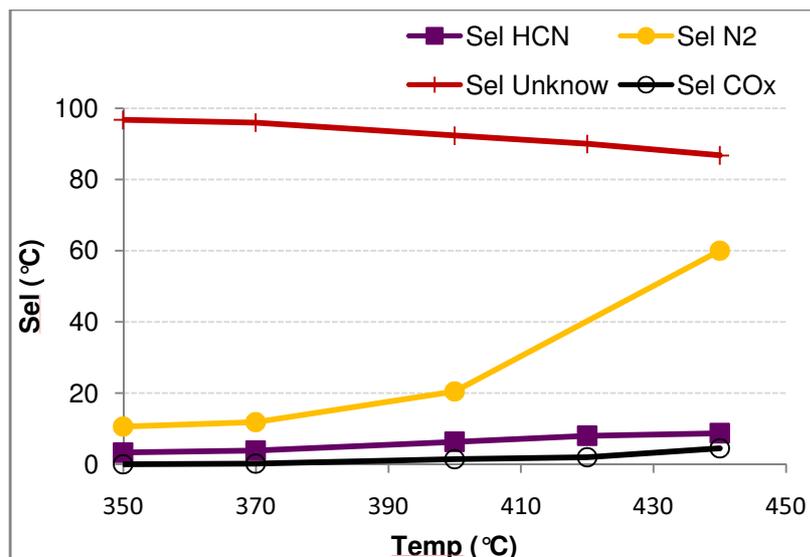


Figura 8.39: Conversione della miscela di reazione (etilene 7.5%, ossigeno ed ammoniaca 13%) (a) e selettività nei prodotti (b).

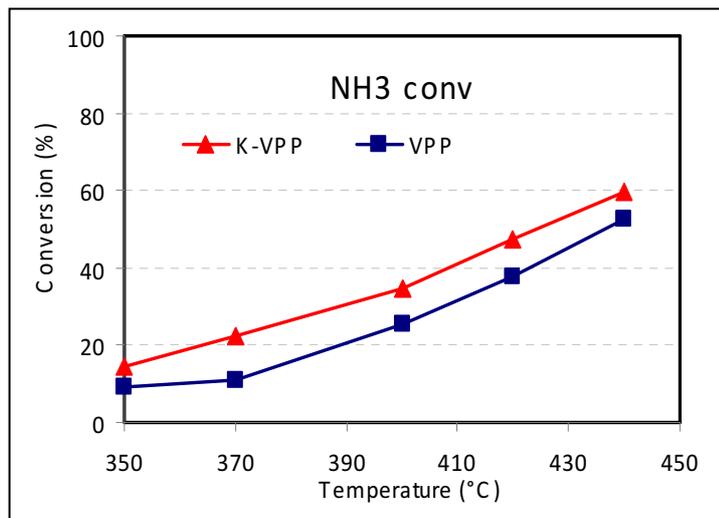
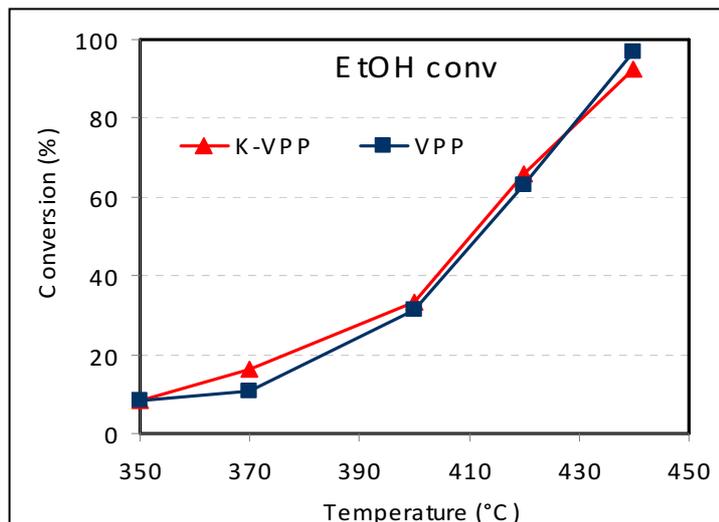
8.6.10 Ottimizzazione del catalizzatore: K doping.

Come precedentemente dimostrato uno dei punti deboli di questo sistema catalitico è l'acidità superficiale causata dai gruppi P-OH presenti sulla superficie del catalizzatore. Conseguenza diretta di questo è la selettività assolutamente non trascurabile in etilene che si aggira intorno al 20% a bassa temperatura per poi aumentare fino ad un massimo del 40-45% a 440°C. D'altra parte le prove sopra descritte dimostrano che non vi è alcuna possibilità di ottenere acetonitrile a partire da etilene. Pertanto è necessario minimizzare la formazione di etilene poiché questo è rappresentabile come etanolo perso ed inutilizzato.

Un modo ragionevole per evitare la disidratazione del etanolo è aggiungere piccole quantità di metalli alcalini per poter mitigare l'elevata acidità superficiale tipo broensted. Nel caso specifico è stato sintetizzato un campione contenete potassio con rapporto 1:10 rispetto al vanadio superficiale. Per ottenere questo campione è stato sufficiente impregnare il catalizzatore con una soluzione di potassio nitrato, successivamente il campione è stato essiccato al rotavapor ed infine calcinato in atmosfera statica di azoto per 4 ore alla temperatura di 550°C.

I risultati dei test catalitici in termini di conversione dei reagenti e di selettività nei prodotti in funzione della temperatura sono mostrati nelle figure 8.40e 8.41.

Dal confronto delle conversioni risulta subito evidente che il campione col potassio non determina differenze significative rispetto al campione senza potassio, questo è vero anche per quanto riguarda il confronto delle selettività dal quale non emergono differenze sostanziali dal campione senza potassio, in particolare si nota come in termini di selettività in etilene il drogaggio col potassio non abbia comportato una sensibile riduzione della formazione dell'etilene.



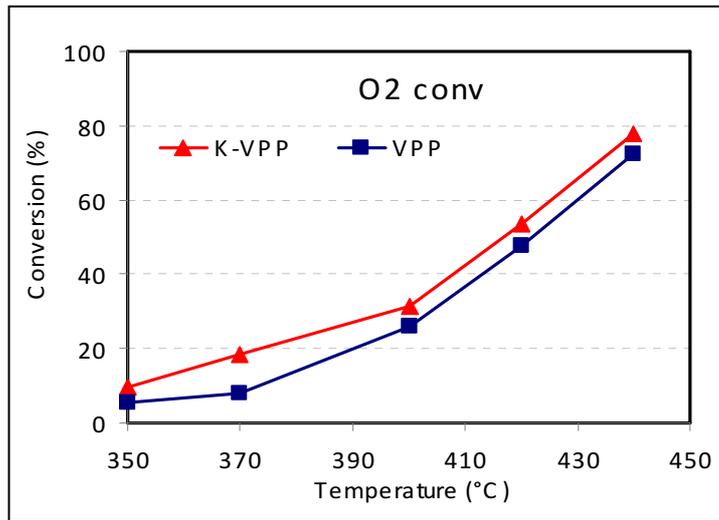
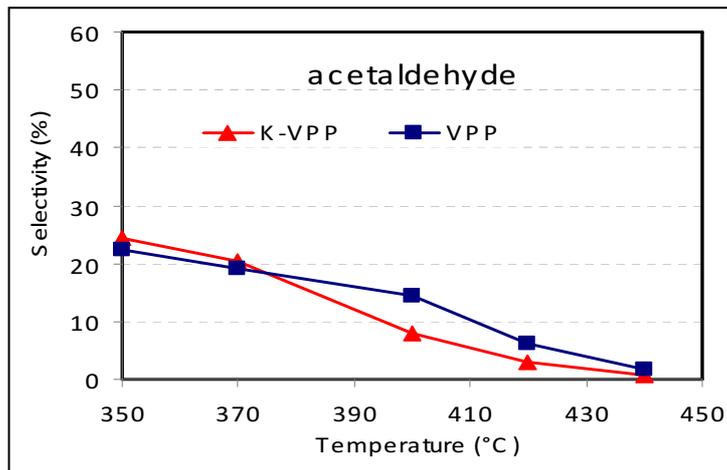
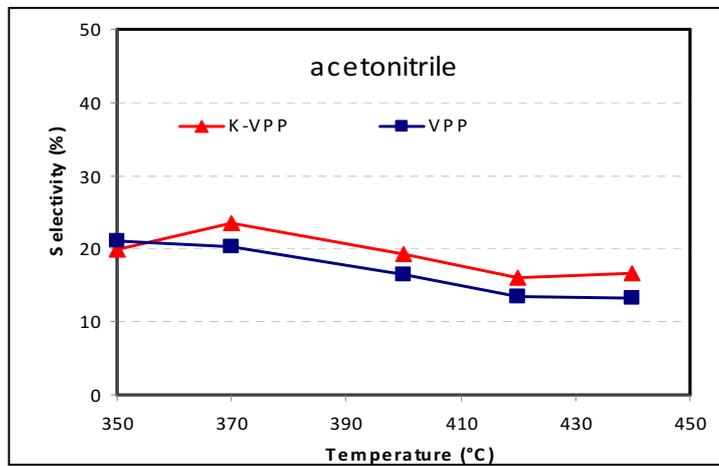


Figura 8.40: Confronto tra le conversioni della miscela di reazione ottenute con il catalizzatore non drogato e quello contenente il potassio.



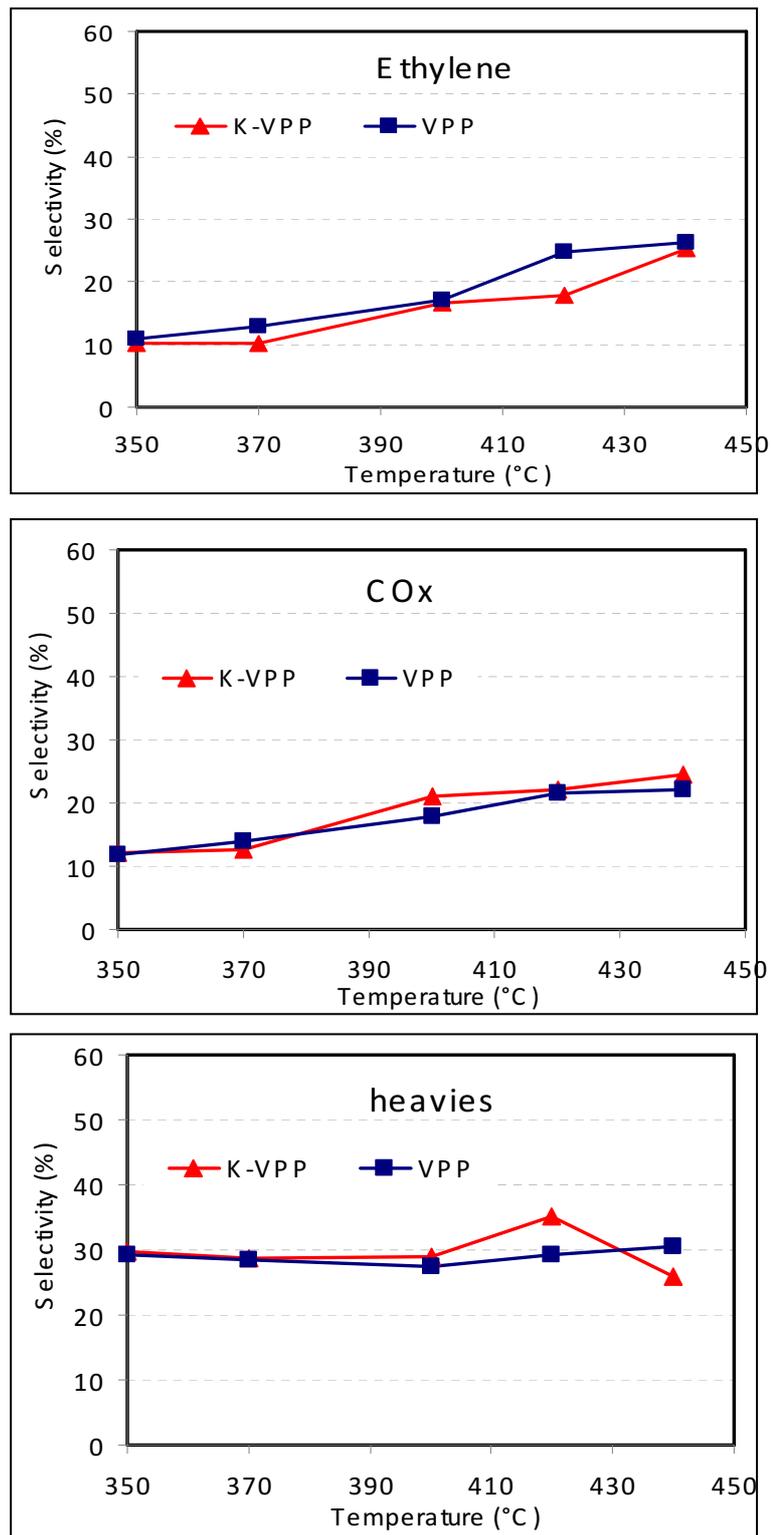


Figura 8.41: : Confronto tra le selettività dei prodotti di reazione ottenute con il catalizzatore non drogato e quello contenente il potassio.

9 Risultati e discussioni

In definitiva, alla luce dei risultati ottenuti nelle varie prove catalitiche effettuate, è possibile tracciare lo schema di reazione generale, illustrato in Figura 8.42. Ovviamente il contributo delle diverse reazioni riportate è funzione delle condizioni operative, quali temperatura, tempo di contatto e frazione molare di ossigeno ammoniacale e soprattutto di etanolo in alimentazione.

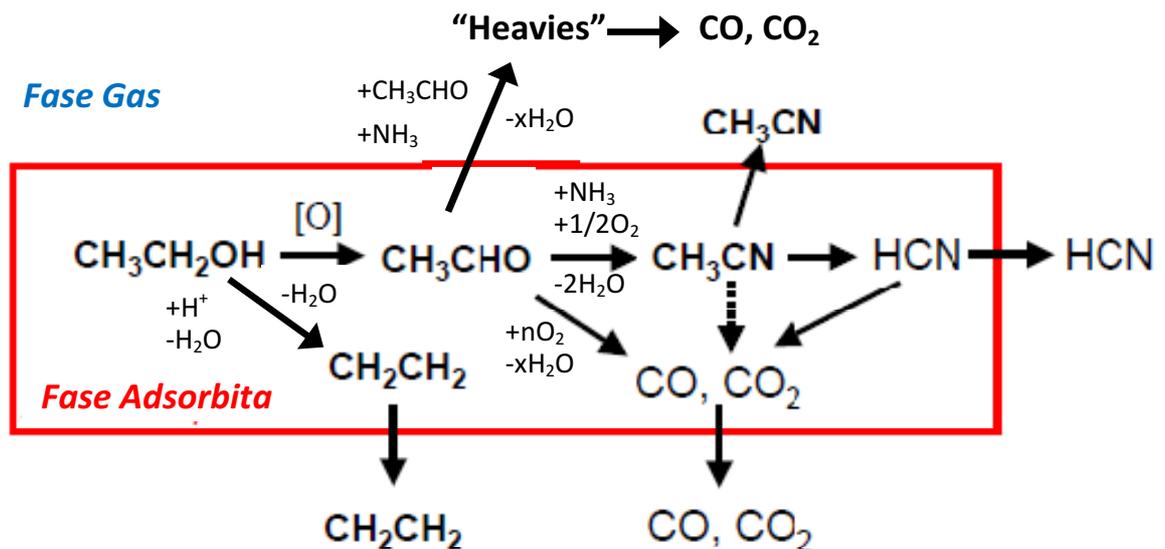


Figura 8.42: schema di reazione della ammonossidazione di etanolo ad acetonitrile.

Va ricordato che il passaggio da aldeide a nitrile è intervallato da un passaggio, in cui probabilmente viene a formarsi un intermedio di tipo imminico. Purtroppo non essendo, allo stato attuale, riusciti a dimostrare la sua reale presenza, non è logico inserire questo passaggio nello schema di reazione; tuttavia è già un risultato più che positivo essere riusciti ad escludere che questo fatidico intermedio possa essere un composto amminico od acetammidico.

10 Conclusioni

Il lavoro di tesi, che ha visto coinvolta la mia partecipazione, ha permesso di evidenziare gli aspetti critici nella reazione di sintesi di acetonitrile mediante ammonossidazione in fase gas a partire da etanolo ed in cui come catalizzatore modello è stato utilizzato pirofosfato di vanadile.

Il primo tra questi consiste nella presenza di una reazione parallela di disidratazione dell'etanolo ad etilene, prodotto che poi purtroppo non subisce ulteriore trasformazione; tale reazione è catalizzata da centri acidi, che nel caso del sistema utilizzato sono costituiti da gruppi P-OH.

Il secondo problema è costituito dal fatto che l'acetaldeide, intermedio chiave nella formazione di acetonitrile, subisce anche altre reazioni definibili nel nostro caso come "parassite"; il contributo di queste reazioni indesiderate è funzione soprattutto della composizione dell'alimentazione. Quando la corrente di alimentazione è ricca in etanolo, quindi quando siamo in condizioni di saturazione della superficie, il catalizzatore possiede una capacità ossidante inferiore, per cui la selettività ai sottoprodotti ossidi di carbonio, HCN e N₂ risulta relativamente bassa. Tuttavia, si formano prodotti pesanti a causa di reazioni di condensazione, probabilmente catalizzate dai centri acidi.

Al contrario, quando la frazione molare di etanolo è sufficientemente bassa (inferiore al 7%), si ottiene bassa selettività a prodotti pesanti, ma elevata selettività a prodotti di degradazione ossidativa.

Inoltre la resa massima in acetonitrile ottenuta, risultato che ovviamente più ci interessa, è solamente del 28%.

E' pertanto necessario sviluppare un catalizzatore che da una parte non posseda centri acidi, e che dall'altra sia efficace nella formazione della specie attiva per la trasformazione dell'acetaldeide ad aceto nitrile, limitando al contempo la formazione dei prodotti di degradazione ossidativa.

Infine si può concludere che anche se i risultati numerici non sono stati confortanti in termini di conversioni, selettività e rese nei prodotti desiderati, sono al contrario da ritenersi più che soddisfacenti se si tiene presente che con questo catalizzatore si è giunti

a cogliere la quasi totalità degli aspetti legati allo schema di reazione e che siamo adesso in grado di capire come ci si debba muovere per ottimizzare il processo stesso.

Ringraziamenti

Giunto a conclusione del proprio percorso universitario, può sembrare naturale soffermarsi a ripensare a tutto quello che è successo negli anni e che ti ha portato al conseguimento di questo obiettivo. In realtà tutto è avvenuto così in fretta e gli anni si sono susseguiti con talmente tanta rapidità, che non ho avuto neanche il tempo di potermi mettere a pensare ad ogni singolo momento, ad ogni episodio, ma neanche ai momenti più significativi che hanno contraddistinto questi ultimi cinque anni. Sforzandomi, comunque, di compiere quanto detto, non posso far altro che ripensare ai bellissimi giorni di ogni secondo semestre che mi hanno visto coinvolto nell'organizzazione del torneino di calcio della facoltà e quelli del suo svolgimento; non c'è dubbio che siano stati i momenti migliori. Quindi è doveroso che la prima, o le prime, persone che io debba ringraziare, siano quelle che hanno ideato il trofeo Oasi felice (anche se siamo stati noi a chiamarlo così) e tutti quelli che ne hanno preso parte, sia come giocatori che come spettatori.

Tra questi non posso non citare i magnifici vincitori dell'edizione 2010, le Macchine Agricole, che senza Andrea Carella forse non sarebbero mai esistite (e non avrebbero neanche avuto mai questo orribile nome, al quale però siamo così affezionati). Grazie a tutti ragazzi!

I compagni di università da nominare sarebbero troppi, e presupposto che voglio ringraziarli tutti, non posso esimermi certo dal nominare il gruppetto storico: Faustino, il Ciaby, Paolino, Ciro, Carella (anche se a momenti alterni! Ah ah ah ah!) e Faga! A voi è doveroso un ringraziamento speciale perché siete stati degli amici con la A maiuscola, con voi io non ho mai avuto bisogno di fingere, o di adeguarmi alle vostre piccole pecche, voi siete sempre stati voi ed io sono sempre stato me stesso. Anzi avete fatto venire fuori il meglio che era in me! E' un vero peccato che le nostre strade si debbano dividere... Grazie di cuore.

Chi poi non può non meritarsi un ringraziamento è il mio relatore di tesi il professor Fabrizio Cavani, che grazie alla sua capacità di coinvolgere gli studenti, ha saputo attrarre anche me nella sua “cerchia” di laureandi. Grazie anche perché è riuscito a trovarmi un posticino per la tesi, e grazie per avermi fatto scegliere il dottorando con cui avrei lavorato. E qui passiamo al capitolo Fede ed Alle, alle vicende che ci hanno legato, al tempo che vi ho fatto perdere tra una scelta di una tesi ed un'altra, ma soprattutto a tutto ciò che siete stati in grado di mostrarmi e di insegnarmi. Credo che non avrei potuto scegliere due dottorandi migliori; a volte rimango stupito se mi metto a pensare a quante cose sapete e a come riuscite a risolvere ogni problema che vi si presenta davanti. Grazie mille. Notate vi ringrazio anche se ancora non ho fatto la presentazione di fronte a tutto il lab dove di sicuro mi stroncherete, ma non importa, i miei ringraziamenti sono dovuti comunque. E poi siete i miei soggetti preferiti in Galleria Lu Ciano!

Insieme a loro voglio ringraziare tutti i miei compagni di laboratorio, chi mi scassa tutti i giorni per i miei capelli (Peppino), chi mi chiama Maestro(Giova), il mio più grande fan (Kry), chi mi dice sempre “me lo puppi?” (Luca), il più grande Ducatista non valentiniano che conosca (Davide) e tutti gli altri, compreso chi non c'è più...

Un sentito grazie va anche alla Chimet nelle persone del Dott. Squarcialupi e del Dott. Pratesi, i quali mi hanno spronato e convinto a completare i miei studi; poco importa se le nostre strade non dovessero mai incontrarsi,(anche se io spero proprio di no) io vi sarò comunque e per sempre debitore.

Il ringraziamento più grande va comunque alla mia meravigliosa famiglia, all'amore della mia vita, la mia Laura, ai suoi genitori, alla Giuliana ed al grande Nanni, il nonno che ormai non avevo più da tempo. Grazie perché mi avete sempre sostenuto, e grazie perché vi siete fidati di me e delle mie capacità, nonostante vi avessi dato più volte prova di come io invece possa sbagliare e fallire. Grazie ai miei perché i vostri sforzi mi hanno permesso di finire gli studi, non potrò mai ripagare quanto avete fatto per me, ma vi assicuro che farò quanto mi è possibile per sdebitarmi.

Grazie Fabry perché sei sempre stato il fratello che ognuno può solo desiderare, ci sei sempre ed anche se io non mi faccio mai sentire, te ti preoccupi sempre per me... se io

oggi sono quello che sono e se sono riuscito a raggiungere questo risultato, gran parte del merito è anche tuo.

Come sempre le mie ultime parole sono dedicate a colei che mi trasmette la forza di andare avanti e di perseguire i miei obiettivi tutti giorni. Non mi stancherò mai di dire che sei stata la mia salvezza, sei stata la brezza d'aria fresca che ha ravvivato la mia torrida vita, sei la colonna senza la quale crollerei in un istante. Grazie Laura, grazie. Sei l'ispirazione della mia vita.

Bibliografia

- ⁱ Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology.
- ⁱⁱ Distillers Co., GB723003, 1955 (D.J.Hadley, C.A. Woodcock).
- ⁱⁱⁱ Eastman Kodak Co., U.S.2786867, 1957 H.J. Hagemeyer, B. Thompson, C.W. Hargis).
- ^{iv} Ruhrchemie AG, DE 3014729, 1981 (G.Horn, D. Frohning, H. Liebern).
- ^v U. Feldhunes, H.J. Schafer, *Synthesis* 1982, 145.
- ^{vi} Ruhrchemie AG, DE 3014729, 1981 (G.Horn, D. Frohning, H. Liebern).
- ^{vii} W. Nagata, M. Yoshioka, *Org. React. (N.Y.)* 25, 1977 255-476.
- ^{viii} Degussa, EP 36441, 1981 (A. Kleeman, B. Leheman, H. Klenk).
- ^{ix} Asahi Chemical Industry Co., JP 84 15 788, 1984.
- ^x Rhone Poulenc, DE-OS 2 141 657, 1970 (Y. Couille, R. Gardon).
- ^{xi} Showa Denko, *Hydrocarbon Preocess.* 45 (1969) no. 11 252.
- ^{xii} Ueno, EP 0 074 116, 1981 (R. Ueno, K. Sakota, K. Kawata, Y. Naito).
- ^{xiii} BASF, DE-OS 2 682 055, 1976 (D. Schneider, H. Scheuermann).
- ^{xiv} Hoechst, DE-OS 2 550 262, 1975 (F. Hagedorn, E. Klauke, K. Wedemeyer).
- ^{xv} F. Becke, T. Burger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 716 (1968) 78-82.
- ^{xvi} Giordano N., Caporali G., Ferlazzo N. (1965) US Patent 3,226,421, Edison Italy.
- ^{xvii} Callahan J.L., Grasselli R.K., Milberg E.C., Strecker H.A., (1970) *Industril engineering chemical product: Research and Development*, 9, 134.
- ^{xviii} Grasselli R.K.,(1999) *Handbook of heterogeneous catalysis*, Vol 5.
- ^{xix} Burrington J.D., Kartisek C.T. Grasselli R.K. (1984) *Journal of catalysis*, 87, 363.
- ^{xx} Adams C.R., Jennigs T.J. (1963) *Journal of catalysis*, 2, 63 and 3, 549.
- ^{xxi} Keulks G.W., (1970) *journal of catalysis*, 19, 232 and Bradzil, Suresh, Grasselli (1980) *Journal of catalysis*, 66, 347.
- ^{xxii} Moureau, *Ann. Chem. Phys.* 2 (1894) 187-191.
- ^{xxiii} Hadley, Hancock (ed): *Propylene and its industrial derivates*, Halsted Press, N.Y. 1973, Chap 11.
- ^{xxiv} Standard Oil Of Ohio, US 2904580, 1957 (J. D. Idol, Jr).
- ^{xxv} Sokolov, *Massobmennye Protsessy Khim. Tekhnol.* 4 (1969) 62.
- ^{xxvi} Sokolov, *Rev. Chem.* 20 (1969) 169-172.
- ^{xxvii} Sokolov, Sevryugova, Zhavoronkov, *Theor. Osn. Khim. Tekhnol.* 3 (1969) 499-453.
- ^{xxviii} Sokolov, *Proc. Int. Symp. Distill.* 3 (1969) 110-117.
- ^{xxix} Japan Corporate News (http://www.japancorp.net/Article.Asp?Art_ID=14097)
- ^{xxx} Brazdil J.F. (2006) *Topics in catalysis*, 38, 289.
- ^{xxxi} Guttmann, Grasselli, Brazdil (1988) US Patent 4,746,641, Standard Oil Comp., OH, USA.
- ^{xxxii} Birchall, Sleight (1976) *Inorganic Chemistry*, 15, 868.
- ^{xxxiii} Hansen, Stahl, Nilsson, Andersson (1993) *Journal Of Solid State Chemistry*.
- ^{xxxiv} (a) Centi, Parethoner (1995) *Studies in surface science and catalysis*, 91, 59. (b) Centi, Mazzoli (1996) *Catalysis today*, 28, 351.
- ^{xxxv} Sokolovskii, Davydov, Ovsitser (1995) *Catalysis reviews-Sciece and Engieneering*, 37, 425.
Osipova, Sokolovskii (1979) *Kinetics catalysis*, 20, 910.
- ^{xxxvi} Ballarini, Cavani, Giunchi, Masetti, Trifirò, Ghisetti, Cornaro, Catani (2001) *Topics in catalysis*, 5, 111.
- ^{xxxvii} Ballarini, Cavani, Cimini, Trifirò, Millet, Cornaro, Catani (2006) *Journal of Catalysis*, 241, 255.
Ballarini, Cavani, Cimini, Trifirò, Catani, Cornaro, Ghilsetti (2003) *Applied Catalysis A: General*, 251, 49.
Ballarini, Catani, Cavani, Cornaro, Ghilsetti, Millini, Stocchi, Trifirò (2001) *Studies in surface science and catalysis*, 136, 135.
- ^{xxxviii} Grasselli, Buttrey, DeSanto, Burrington, Lugmair, Volpe, Weingan (2004) *Catalysis today*, 91-2, 251.
- ^{xxxix} (a)Furuoya (1999) *Studies in Surface Science and Catalysis*, 121, 343. (b)Furuoya, Kitazawa (1984) US Patent 4,436,671, assigned to Takeda Chem Ind.
- ^{xl} Peters, Schevelier (2006) WO Patent 2006/053786 A1, assigned to DSM IP Assets.
- ^{xli} (a) Couille, Perron (1972), UK Patent 1.394,207, assigned to Rhone-Poulenc. (b)Couille, Perron (1971), Fr Patent 2,151,704.
- ^{xlii} Reddy, Manohar (1993) *Journal of the chemical society-Chemical Communications*, 330.
- ^{xliiii} Grasselli, Suresh (1981) US Patent 4,271,091, assigned to Standard Oil Co.
- ^{xliv} Simon, Geramin (1980) *Bullettin de la societe Chimique de France*, 3-4, 149.

-
- ^{xlv} (a) Centi, Perathoner (1998) *Studies in surface science and catalysis*, 119(Natural gas conversion V),569.
(b) Catani, Centi, (1991), *Journal of the chemical society D-Chemical Communications*, 1081.
- ^{xlvi} Boubaker, Fessi, Ghorbel, Marceau, Che (2004) *Studies in surface science and catalysis*, 154C, 2655.
- ^{xlvii} RogerJ Card, J. Lawrence Schmitt (1981) *J.Org. Chem*, 46,754-757.
- ^{xlviii} Y. Zhang, Y. Zhang, Cheng Feng, Chuanjiang Qiu, Yanlong Wen, Jiquan Zhao (2009) Elsevier B.V.