

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologia della Chimica Industriale

STUDIO DELLA METILAZIONE DEL FENOLO IN FASE
GAS SU CATALIZZATORI A BASE DI OSSIDI
METALLICI

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Bianca Gumina

RELATORE

Chiar.mo Prof. Fabrizio Cavani

CORRELATORE

Dott. Tommaso Tabanelli

Sessione I

Anno Accademico 2012-2013

PAROLE CHIAVE

Metilazione del fenolo

Catalisi eterogenea

Ossidi metallici

Deidrogenazione del metanolo

INDICE

	<i>Pag.</i>
1. INTRODUZIONE	3
1.1. METILAZIONE DEL FENOLO CON METANOLO	3
1.1.1. Reagenti di metilazione	3
1.1.2. Prodotti di metilazione	10
1.1.3. Processo industriale	11
1.2. CATALISI	13
1.2.1. Catalizzatori basici	14
1.2.2. Catalizzatori acidi	16
1.3. PROVE DI REATTIVITÀ CON CATALISI ACIDA E BASICA	17
1.3.1. Ruolo del metanolo e proprietà deidrogenanti	17
1.3.2. Alchilazione del fenolo con metanolo	18
1.3.3. Alchilazione del fenolo con formaldeide	20
1.3.4. Alchilazione del fenolo con metilformiato	22
1.3.5. Formaldeide: vero agente alchilante su catalizzatori basici	23
1.3.6. Ruolo svolto dal catalizzatore	24
1.4. REAZIONI DEL METANOLO SU MGO	25
1.5. MECCANISMO DI REAZIONE	26
1.5.1. Conclusioni	27
2. OBIETTIVO DEL LAVORO DI TESI	29
3. RISULTATI E DISCUSSIONE	30
3.1. COMPOSTI CHIMICI, NOMENCLATURA E SIGLE UTILIZZATE	30
3.2. CARATTERIZZAZIONE CATALIZZATORI	31
3.2.1. Misure di area superficiale	31
3.2.2. Analisi di spettroscopia Raman	31
3.2.3. Analisi di diffrazione ai raggi X	33

3.3. REAZIONE DEL FENOLO CON METANOLO SU V/FE/O	34
3.3.1. Effetto della temperatura di reazione e del tempo di contatto	34
3.3.2. Influenza della presenza di H ₂ O	36
3.3.3. Influenza del rapporto molare tra i reagenti nella miscela di alimentazione	37
3.3.4. Influenza della percentuale di organico alimentato	38
3.4. REAZIONE DEL 2,6-XILENOLO CON METANOLO SU V/FE/O	40
3.5. VERA NATURA DELLA FASE ATTIVA SU V/FE/O	42
3.6. CONFRONTO TRA V/FE/O, Fe ₃ O ₄ , V ₂ O ₅ E V ₂ O ₃	44
3.7. CONFRONTO TRA V/FE/O E MGO	50
3.8. STUDIO DI SUPERFICIE MEDIANTE SPETTROSCOPIA IR	51
4. CONCLUSIONI	58
5. PARTE SPERIMENTALE	59
5.1. TEST CATALITICI	59
5.1.1. Caratteristiche dell'impianto di laboratorio	59
5.1.2. Procedure operative	61
5.1.3. Analisi dei prodotti	61
5.1.4. Espressione dei risultati	66
5.1.5. Prove di decomposizione del metanolo	67
5.2. SINTESI DEI CATALIZZATORI	68
5.3. CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI	69
5.3.1. Determinazione dell'area superficiale	69
5.3.2. Analisi di diffrazione ai raggi X (XRD)	70
5.3.3. Analisi di fluorescenza ai raggi X (XRF)	72
5.3.4. Analisi di spettroscopia Raman	73
5.4. STUDIO DI SUPERFICIE MEDIANTE SPETTROSCOPIA INFRAROSSA (IR)	74
BIBLIOGRAFIA	77

1. INTRODUZIONE

1.1. METILAZIONE DEL FENOLO CON METANOLO

Il processo di metilazione del fenolo è di grande rilevanza industriale grazie al fatto che i prodotti metilfenolici ottenuti, trovano applicazioni in diversi settori industriali (farmaceutico, cosmetico, polimerico, ecc.) poiché sono importanti *chemicals* e *intermedi*, pertanto hanno molteplici impieghi, tra cui: sintesi di resine e novolacche, antisettici, antiossidanti, pitture, vitamine, agenti di protezione per la pelle e additivi per cibi.¹

Da metà degli anni '60 è stato necessario mettere a punto un processo industriale per la produzione di cresoli e xilenoli dato l'ottenimento dalle vie tradizionali, ovvero per isolamento dai catrami di carbone (coal tar, ottenuti nel processo di cracking ad alta temperatura) e dagli "esausti" caustici di raffineria, non era più in grado di soddisfare la richiesta in continuo aumento di tali prodotti. Così fu sviluppato *ad hoc* il processo di metilazione del fenolo in fase vapore, che ancor oggi costituisce il principale metodo di produzione di xilenoli questi prodotti. Tale processo è rivolto in particolare all'ottenimento di o-cresolo e 2,6-xilenolo, in presenza di catalizzatori solidi.²

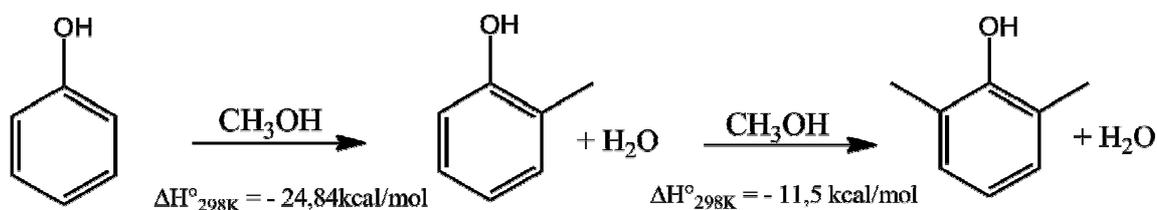


Figura 1 Reazione di metilazione del fenolo

1.1.1. Reagenti di metilazione

Fenolo

Il fenolo è la molecola capostipite della classe dei composti aromatici, derivati dal benzene, che recano un gruppo ossidrilico (-OH) direttamente sull'anello aromatico; tali composti aromatici vengono infatti chiamati fenoli.

Il fenolo fu scoperto nel 1834 da Runge nel catrame di carbon fossile, da cui si ottiene tutt'ora per estrazione con idrossido di sodio dagli oli che distillano fra 150 e 200°C. A temperatura ambiente si presenta come un solido cristallino di colore bianco e fonde a 40,9°C.³

La particolare reattività del fenolo ha fatto sì che questo diventasse un precursore chiave nell'industria chimica, materia prima per la produzione di numerosi intermedi e prodotti finiti (Figura 2).

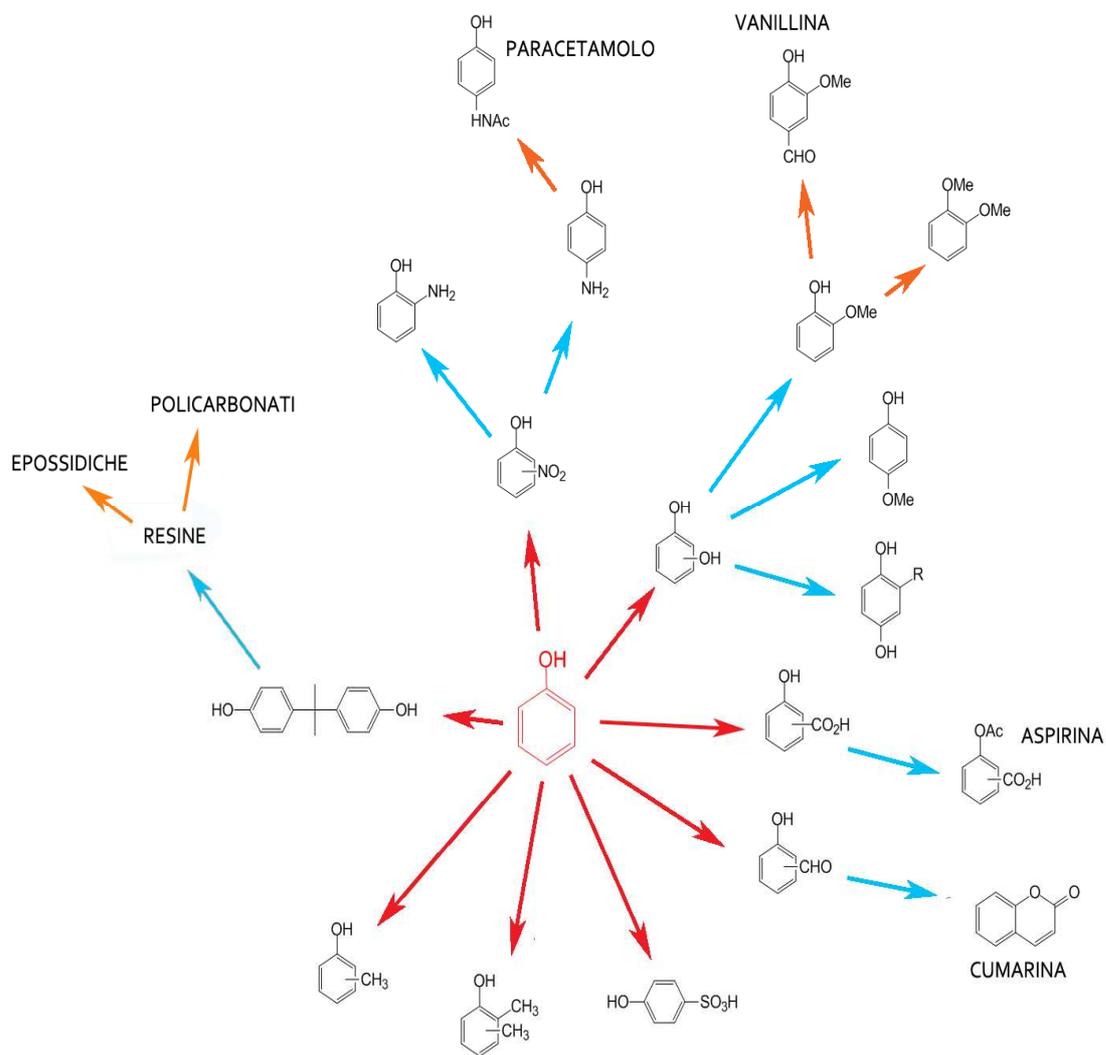


Figura 2 L'albero del fenolo

Il gruppo ossidrilico, con le sue caratteristiche di sostituito attivante orto e para orientante, rende il fenolo un buon reagente in grado di subire facilmente reazioni di sostituzione elettrofila aromatica nelle posizioni attivate dell'anello aromatico.

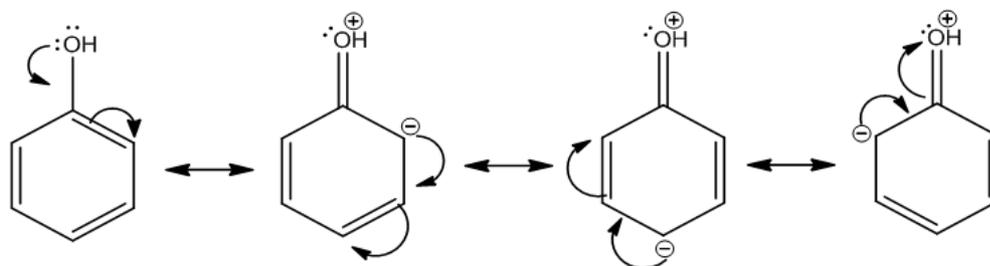


Figura 3 Strutture di risonanza della delocalizzazione di carica del fenolo

Nonostante la presenza del gruppo ossidrilico, i composti fenolici spesso non si comportano da alcoli, per via della loro maggiore acidità, in quanto la carica negativa dell'anione (formatasi in seguito alla dissociazione dell'idrogeno del gruppo ossidrilico) viene stabilizzata per risonanza sull'anello aromatico.

Industrialmente, il fenolo viene sintetizzato a partire da cumene, a sua volta ottenuto per alchilazione del benzene con propilene, impiegando come catalizzatori acido fosforico o tricloruro di alluminio. L'isopropilbenzene (cumene) così sintetizzato viene ossidato con aria ad alta pressione in ambiente basico, ottenendo la formazione dell'idroperossido di cumene; tale ossidazione è resa possibile in quanto l'intermedio radicalico principale è di tipo terziario, alla cui stabilità si aggiunge l'ulteriore stabilizzazione derivante dall'anello aromatico sul quale viene delocalizzata la carica. Inoltre gli unici sottoprodotti che si ottengono sono acetone ed acetofenone (sostanza utilizzata in cosmesi) entrambi di importanza commerciale. Trattando l'idroperossido con acido solforico, infine, si ottiene la disproporzionazione di quest'ultimo a fenolo ed acetone ⁴ (Figura 4).

Nuove vie di sintesi del fenolo a partire da biomasse sono attualmente oggetto di studio e di sperimentazione. La lignina, struttura portante dei composti legnosi, non è altro che un complesso polimero costituito da unità fenoliche e loro derivati. Essa caratterizza circa il 20% delle biomasse attualmente prodotte ogni anno e si trova principalmente nella parete cellulare delle cellule vegetali. Dopo esser stata separata, tramite frazionamento, da cellulosa ed emicellulosa (impiegate per la produzione rispettivamente di carta e zuccheri semplici), la lignina viene disgregata sottoponendola ad intensi attacchi acidi.

Una metodologia di depolimerizzazione completa a composti fenolici, tuttavia, è ancora in corso di sperimentazione.

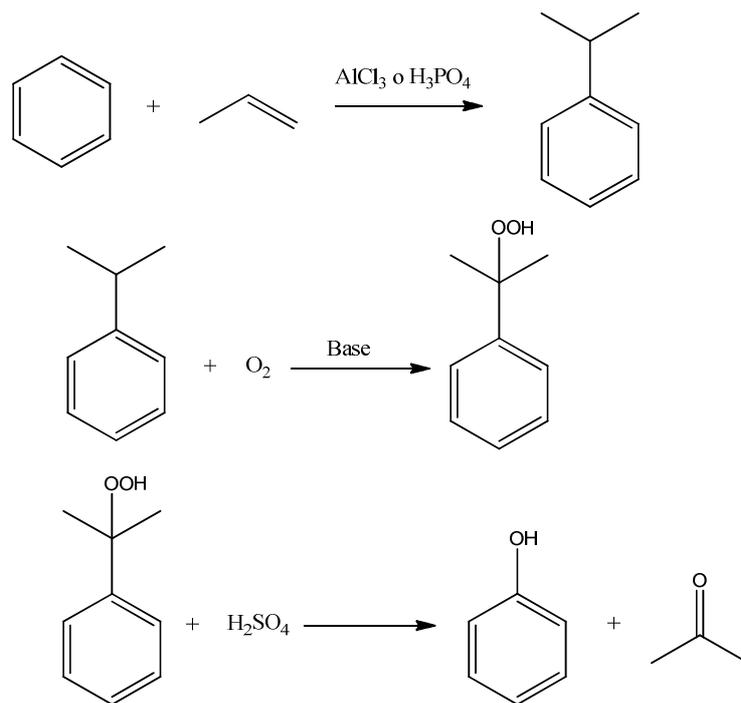


Figura 4 Sintesi del fenolo⁴

Metanolo

Il metanolo è uno dei più importanti building block della chimica.

Viene prodotto in notevole quantità ed il suo principale utilizzo, pari all'85% della sua produzione totale, è nell'industria chimica come reagente o come solvente per sintesi. Il rimanente 15% è impiegato come combustibile nel settore energetico, un utilizzo quest'ultimo in continua crescita.⁵

L'alcool metilico a temperatura ambiente si presenta sotto forma di liquido incolore, solubile in acqua, in altri alcoli, in esteri e nella maggior parte dei solventi organici. È leggermente solubile in grassi ed oli. Grazie alla sua polarità dissolve molti sali inorganici.⁵

Il metanolo è il più semplice alcool alifatico e la tipicità della sua reattività deriva dal gruppo ossidrilico. Questo è infatti caratterizzato da un centro elettrofilo (l'atomo di carbonio) e da un centro nucleofilo (l'atomo di ossigeno a maggiore elettronegatività).

Alcune delle tipiche reazioni del metanolo, sono:⁵

- Deidrogenazione e deidrogenazione ossidativa
- Carbonilazione
- Esterificazione con acidi organici o inorganici
- Eterificazione

Industrialmente il metanolo viene prodotto a partire dal gas di sintesi (miscela di CO e H₂); i principali equilibri coinvolti nella sintesi industriale sono i seguenti:



La reazione (1) è la reazione complessiva, ottenuta dalla somma delle reazioni (2) e (3) che mostrano il vero meccanismo di reazione. Tutte queste reazioni sono esotermiche e portano ad una diminuzione complessiva del numero di moli per cui la formazione del metanolo è favorita da elevate pressioni e basse temperature, secondo il principio di Le Chatelier, mentre la conversione massima è determinata dalla composizione all'equilibrio. Oltre le prime due reazioni da cui si ha formazione di metanolo, occorre considerare anche la reazione tra idrogeno monossido di carbonio e acqua (3) (*water gas shift reaction*). Le reazioni (2) e (3) risultano essere indipendenti, mentre la reazione (1) è la somma delle altre due.⁶

La produzione industriale di metanolo può essere suddivisa in tre stadi principali:

1. Produzione del gas di sintesi
2. Sintesi del metanolo
3. Trattamento del metanolo grezzo

Per la produzione di gas di sintesi è possibile partire da carbone, gas naturale o petrolio. L'economicità della materia prima è il criterio base su cui viene presa una decisione, tuttavia aspetti quali la disponibilità a lungo termine, il consumo di energia e la tutela ambientale, devono essere presi in considerazione. Il gas naturale è la materia prima scelta più comunemente per produrre gas di sintesi volto alla produzione di metanolo, grazie al suo più elevato rapporto atomico H/C.

Nella sezione di preparazione del gas di sintesi la carica idrocarburica viene prima depurata, in primis dallo zolfo, quindi convertita ad alta temperatura in gas di sintesi ed infine compressa alla pressione operativa di sintesi del metanolo.

Per la conversione in gas di sintesi sono disponibili diverse tecnologie (usualmente denominate *reforming*), come:

- il processo a stadio singolo in reattore tubolare

- il reforming a doppio stadio
- il reforming autotermico (ATR, AutoThermal Reforming).

Nella sezione di sintesi del metanolo, il gas di sintesi viene convertito in metanolo grezzo, contenente acqua e piccole quantità di sottoprodotti. Il metanolo in forma grezza si ottiene per separazione dalla miscela di prodotti in fase gas, grazie ad un separatore e ad un flash, e in ultimo viene distillato. L'operazione di distillazione consente di rimuovere acqua ed altre impurezze.

La quantità e la composizione di tali impurezze dipende dalle condizioni di reazione, dal gas di sintesi utilizzato, dalla tipologia e dal tempo di vita del catalizzatore (spesso caratterizzato da ossidi di rame e zinco supportati su allumina). Le impurezze contenute nel metanolo possono essere “leggere” (metilformiato, acetone, dimetileteri) o “pesanti” (alcoli a lunghe catene idrocarburiche, chetoni, acido formico, acido acetico).

La tipologia di reattore più efficiente e più utilizzata è costituita dal reattore a tubi dritti ad acqua bollente (BWR, Boiling Water Reaction).

In quei casi in cui è necessaria una capacità molto elevata, è necessario installare più di un reattore; la soluzione ritenuta più vantaggiosa è quella che impiega tre reattori adiabatici, con raffreddamento indiretto tra un reattore e l'altro.

La sezione di distillazione del metanolo comunemente è costituita da un sistema di colonne di distillazione che provvede alla rimozione dell'acqua e dei sottoprodotti sopra-
menzionati.⁶

Di seguito viene riportato uno schema che illustra le applicazioni chimiche del metanolo, reagente chiave per l'industria chimica (Figura 5).

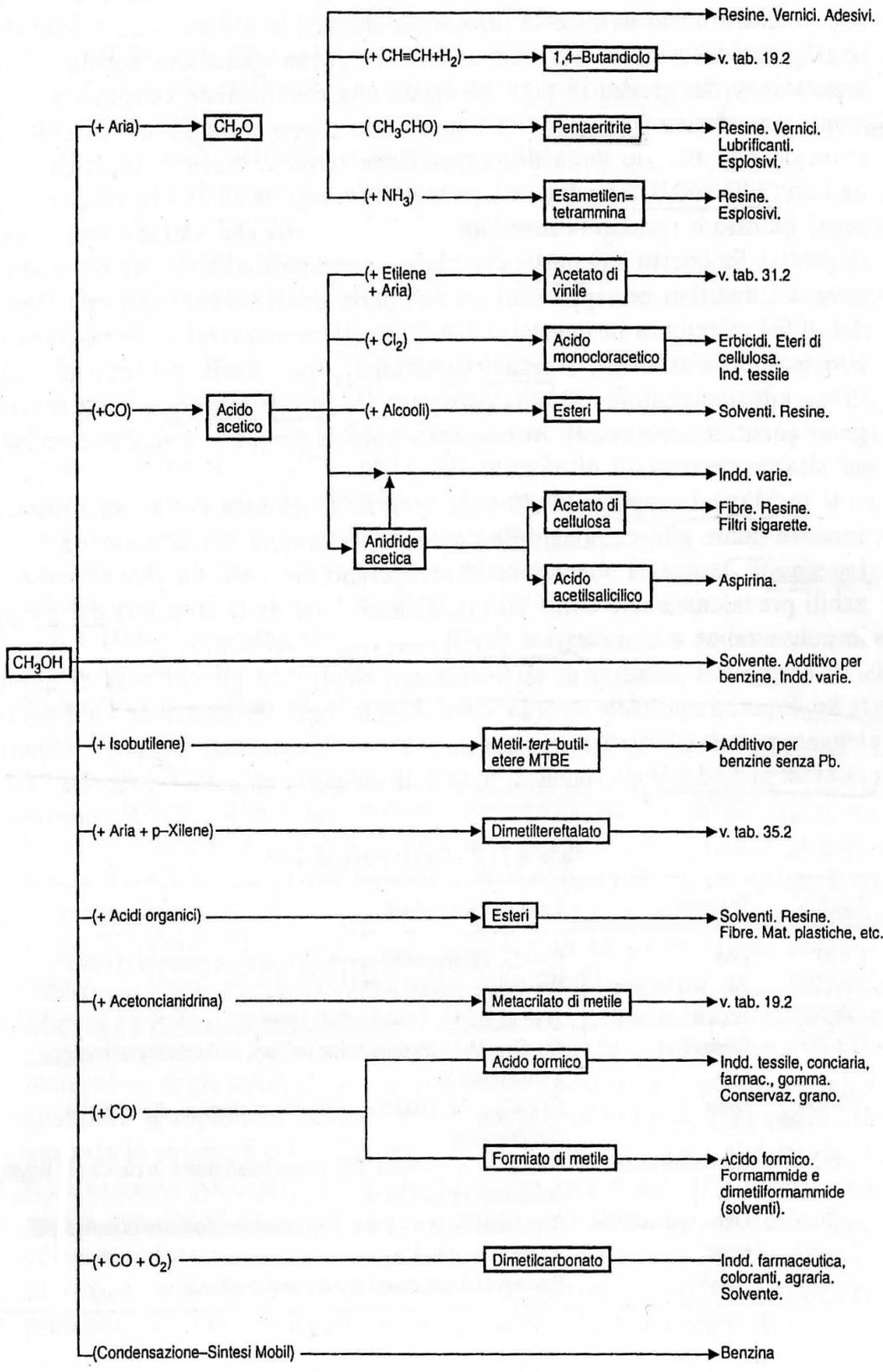


Figura 5: L'albero del metanolo⁷

1.1.2. Prodotti di metilazione

I prodotti ottenibili dalla metilazione del fenolo si possono distinguere in due principali classi:

- Prodotti dell'alchilazione sull'anello aromatico (C-alchilati);
- Prodotti dell'alchilazione sull'ossigeno fenolico (O-alchilati).

Per i composti di C-alchilazione (nello specifico *C-metilazione*, dato che l'agente alchilante utilizzato è il metanolo) si distinguono tre tipologie di prodotti:

- Mono-metilati, noti come cresoli;
- Di-metilati, noti come xilenoli;
- Tri-metilati (trimetilfenoli).

Le rese e le selettività nei vari prodotti non sono determinate esclusivamente dai rapporti stechiometrici dei reagenti di partenza, bensì vengono fortemente influenzate dalle condizioni operative, quali temperatura, tempo di residenza all'interno del reattore e tipologia di catalizzatore utilizzato.

Di seguito vengono riportati i principali utilizzi dei prodotti di maggior rilevanza commerciale, ottenibili dalla reazione di metilazione del fenolo in fase gas.

L'**o-cresolo**: viene usato (in particolare in Giappone) per produrre resine novolacche epossio-orto-cresolo, e per modificare le resine fenolo-formaldeide; è un importante precursore di numerose tinture e di diversi intermedi farmaceutici; l'alchilazione di o-cresolo con propilene porta al carvacrolo (3-isopropil-6-metilfenolo), commercialmente rilevante sia come antisettico che come fragranza; piccole quantità di o-cresolo vengono alchilate con isobutene in modo da ottenere composti adoperati come precursori per vari antiossidanti e farmaci; una parte consistente dell'o-cresolo prodotto in Europa viene usato come reagente di partenza per l'ottenimento di erbicidi ed insetticidi; l'o-cresolo viene inoltre usato come solvente, come inibitore di polimerizzazione per la produzione e distillazione dello stirene e come materiale di partenza per la sintesi della cumarina.²

Il **p-cresolo**: è un importante intermedio nella formazione di antiossidanti (con svariate applicazioni soprattutto in ambito farmaceutico e cosmetico) e di conservanti per i materiali plastici, per l'olio dei motori e per i cibi.²

Il **2,6-xilenolo**: viene utilizzato soprattutto per produrre resine poli-fenilenossido, che si distinguono per l'alta resistenza all'impatto, per la stabilità termica, per la

resistenza alle fiamme e per la stabilità dimensionale; l'ossidazione del 2,6-xilenolo porta alla formazione di una forma dimera del 2,6-xilenolo che è a sua volta un monomero utilizzato per produrre resine epossidiche che incapsulino i semiconduttori avanzati; viene anche adoperato come reagente per effettuare l'alchilazione con metanolo, in un processo in fase liquida, al fine di ottenere 2,3,6-trimetilfenolo, un importante intermedio per la sintesi della vitamina E.²

Il **2,4,6-trimetilfenolo**: trova la sua principale applicazione come intermedio per la produzione della vitamina E.²

I prodotti di O-alchilazione, in questo caso eteri fenolici, sono soliti emanare un caratteristico odore gradevole. Nella metilazione del fenolo, l'etere fenolico che si forma è principalmente il metil fenil etere, più comunemente noto come **anisolo**, il quale è un importante intermedio nella sintesi di composti organici, soprattutto di farmaci, aromi e fragranze; viene inoltre impiegato come solvente o come mezzo per trasferire calore, o ancora come amplificatore del numero di ottano per la benzina.⁸

1.1.3. Processo industriale

La metilazione del fenolo con metanolo industrialmente viene condotta sia in fase gas che in fase liquida, tuttavia è più diffuso il primo sistema, in quanto è più semplice e più selettivo e consente quindi di ottenere prodotti a purezza più elevata. Il processo in fase liquida, infatti, per via della sua minor selettività nei prodotti di interesse, porta con sé problemi legati alla separazione dei prodotti, comportando perciò dei costi più elevati.²

Il processo industriale in fase gas si mostra alquanto versatile, poiché consente di ottenere la distribuzione dei prodotti di metilazione desiderati, regolando opportunamente le condizioni operative (in particolare temperatura e tempo di residenza) e scegliendo il tipo di catalizzatore da impiegare. Un aspetto favorevole di tale processo è che esso consente di ottenere i prodotti mediante un unico stadio di reazione; per contro la successiva fase di separazione dei prodotti dalla miscela di reazione risulta alquanto costosa. Questo è dovuto da una parte ai punti di ebollizione dei diversi composti, molto vicini tra loro, dall'altra alla purezza del prodotto che, in taluni casi, deve rispettare richieste molto stringenti. Va considerato inoltre il costo dei reagenti: il fenolo non è un reagente economico e il metanolo è soggetto a decomporsi notevolmente in reazione, pertanto è necessario alimentarne un notevole eccesso.²

Di seguito viene riportata una descrizione generica della conduzione del processo di metilazione del fenolo in fase gassosa.

L'impianto industriale è costituito da due sezioni principali: la sezione di reazione e la sezione di separazione. La prima sezione dell'impianto è la più importante, in quanto avviene la conversione della miscela alimentata nei prodotti desiderati. Solitamente viene utilizzato un reattore multi-tubolare in cui il catalizzatore è solido, impaccato in letti fissi all'interno dei tubi.

La miscela di alimentazione è composita, in quanto è costituita da una frazione fresca e da una frazione di riciclo di fenolo e metanolo. Essa viene pompata al reattore, dove passa esternamente ai tubi, come fluido refrigerante per contenere la temperatura della corrente uscente dal reattore entro un livello ragionevole, recuperando parte del calore necessario a scaldare la corrente di riciclo; la miscela di alimentazione, infine, viene fatta passare in un ulteriore scambiatore di calore in cui viene vaporizzata e reintrodotta nel reattore.⁹

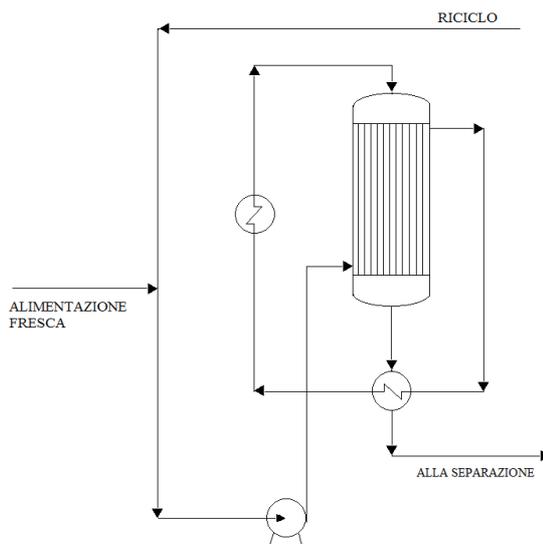


Figura 6 Sezione di reazione

Il processo viene generalmente condotto a pressione atmosferica (oppure a pressione leggermente supra-atmosferica) e la temperatura operativa viene scelta nell'intervallo di 300-460°C, a seconda della natura del catalizzatore e della composizione dei prodotti desiderata.²

Spesso viene co-alimentata acqua nella miscela reagente al fine di ridurre la decomposizione del metanolo, prolungare il ciclo di rigenerazione ed il tempo di vita del catalizzatore che, a seconda dei casi, può arrivare ad operare per diverse migliaia di ore.

Per contrastare la decomposizione del metanolo, è possibile adottare diverse altre strategie, tra cui aggiungere alla miscela di alimentazione sostanze quali biossido di zolfo, solfuro di idrogeno, monossido di carbonio, biossido di carbonio, oppure è possibile frazionare l'alimentazione dei reagenti in diverse parti del reattore.²

I residui carboniosi che si depositano sul catalizzatore, vengono rimossi di tanto in tanto per combustione.²

La corrente uscente dal reattore è costituita da cresoli, xilenoli, acqua, da metanolo e fenolo non convertiti e da incondensabili. Essa cede una parte del suo calore alla miscela di alimentazione in uno scambiatore di calore, dopodiché viene condensata e introdotta nella sezione di separazione. Gli incondensabili (H_2 , CH_4 , CO_2 , CO), formati principalmente a causa della decomposizione del metanolo, vengono usati come gas combustibile per la produzione di vapore.²

Dalla miscela uscente dal reattore viene distillato per primo il metanolo residuo, riciclato in testa al processo. Una via alternativa alla distillazione è l'adsorbimento dei composti fenolici su di una resina adsorbente e riciclare al reattore la soluzione acquosa di metanolo, ma questa via è meno diffusa.²

L'acqua rimasta nel prodotto di reazione viene rimossa per distillazione azeotropica con toluene, oppure come miscela azeotropica con fenolo non convertito. In quest'ultimo caso è necessario effettuare lo *stripping* del fenolo dalla frazione delle acque di scarico rimaste e riciclarlo.²

La miscela disidratata viene frazionata in etere fenolico, fenolo, o-cresolo ($\geq 99,5\%$) e 2,6 xilenolo impiegando un'ulteriore serie di colonne di distillazione ad alta efficienza, le quali operano in continuo e sotto vuoto. La frazione di etere fenolico e fenolo viene riciclata.²

I residui di distillazione solitamente sono costituiti da 2,3-, 2,4- e 2,5-xilenolo e 2,4,6- e 2,3,6-trimetilfenolo vengono spesso bruciati come combustibile; tuttavia se vengono prodotti in quantità considerevoli, soprattutto i trimetilfenoli, vengono separati e recuperati.²

1.2. CATALISI

Per condurre il processo di metilazione del fenolo vengono usati catalizzatori con proprietà di tipo acido o di tipo basico. È stato constatato, infatti, che le caratteristiche acido-base dei catalizzatori svolgono un importante ruolo

nella distribuzione dei prodotti di alchilazione; le selettività dei prodotti primari, inoltre, cambiano notevolmente a seconda della tipologia del catalizzatore utilizzato.¹

I sistemi catalitici svolgono quindi un ruolo chiave nell'influenzare la *chemoselettività* verso i prodotti C-metilati (alchilazione dell'anello aromatico) o verso gli O-metilati (alchilazione dell'ossigeno fenolico e formazione di eteri), e nell'indirizzare la *regioselettività* verso fenoli orto- o para-metilati.

1.2.1. Catalizzatori basici

I catalizzatori aventi proprietà basiche, possono essere classificate in tre principali tipologie:

- i. Ossidi di metalli alcalini e alcalino-terrosi, supportati e non supportati;
- ii. Ossidi misti di metalli di transizione o di post-transizione;
- iii. Ossidi misti contenenti sia metalli alcalino-terrosi che metalli di transizione.¹⁰

Considerando le principali aziende che conducono metilazione del fenolo in fase gas, si trova che General Electric e BASF utilizzano MgO, dotato di una spiccata orto-C-selettività tanto che gli isomeri meta e para non si formano nemmeno ad alta temperatura (540°C).² Asahi Chemical, invece, utilizza catalizzatori a base di ossidi misti di ferro e vanadio supportati;¹¹ tali ossidi misti di Fe-V, spesso supportati su silice, consentono di produrre simultaneamente o-cresolo e 2,6-xilenolo a relativamente bassa temperatura (320-340°C). Mitsubishi Petrochemical Co. impiega catalizzatori a base di ossidi di manganese, mentre Mitsui Toatsu Chemical usa ossidi di cromo, entrambi a temperature di reazione intermedia (390°C). Tali ossidi vengono generalmente combinati con piccole quantità di altri ossidi di metalli alcalini, alcalino-terrosi o di transizione (ad es.:Ce, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Al, Ga, Sn, Pb, Mg, Na, ecc.) in modo da migliorare le prestazioni operative, tra cui: allungare il tempo di vita del catalizzatore e ridurre la decomposizione del metanolo che viene ampiamente osservata su catalizzatori a base di ossido di ferro, vanadio, cromo e manganese.²

La basicità dei catalizzatori è dovuta principalmente alla densità di carica elettronica che si accumula sugli atomi di ossigeno dell'ossido ed al carattere covalente del legame Me-O. I legami più forti sono quelli degli ossidi di metalli alcalini e alcalino-terrosi, i quali tuttavia possono disattivarsi per interazione con molecole acide, tra cui

anche acqua e anidride carbonica. Reattività simile è mostrata anche da quegli ossidi misti che accoppiano la basicità caratteristica degli ossidi dei metalli alcalini e alcalino-terrosi, con le proprietà coordinanti degli ossidi dei metalli di transizione.¹⁰ A tal proposito un esempio calzante è quello del MgO, in cui la forza basica di estrazione dei protoni viene modulata mediante l'introduzione di altri cationi.¹²

Per questi motivi i catalizzatori basici meno soggetti a disattivazione e, di conseguenza, preferibili per applicazioni industriali risultano essere: gli ossidi misti a base di V/Fe, o di MgO come ossido singolo oppure misto con altri metalli.¹³ L'aggiunta di cationi Fe³⁺ al MgO, ad esempio, mitiga la forza basica dei siti grazie alla più elevata elettronegatività del ferro rispetto al catione magnesio, riducendo la densità di carica sugli atomi di ossigeno vicini e rendendo questi ultimi meno basici rispetto a quelli in posizioni reticolari adiacenti agli atomi di magnesio.¹⁴

Queste tipologie di catalizzatori, quindi, possiedono da una parte delle notevoli caratteristiche basiche dovute alla densità di carica negativa concentrata sugli atomi di ossigeno del reticolo; dall'altra possiedono anche siti del tipo acido di Lewis, caratterizzati dai cationi metallici della superficie che agiscono verso l'anello aromatico. Tali interazioni migliorano ulteriormente la formazione del prodotto di orto-C-metilazione, con trascurabile formazione del prodotto di O-metilazione e di para-C-metilazione. La natura dei siti di superficie e la loro interazione con i reagenti è responsabile del tipo di prodotti ottenuti e della loro selettività.¹²⁻¹⁵

Le principali caratteristiche che contraddistinguono la reattività dei catalizzatori basici si possono riassumere in:

- i. *Regioselettività* molto elevata in C-metilazione: il rapporto orto/para è molto più elevato di 2 nella maggior parte dei casi e comunque è influenzato dalle caratteristiche dei catalizzatori;
- ii. *Alta chemo-selettività*: rapporto di selettività O-/C-metilazione generalmente molto basso.¹⁰

Infatti, la spiccata regioselettività della metilazione del fenolo con i sistemi catalitici basici, è spiegata dal modello di adsorbimento del fenolo sulla superficie proposto da Tanabe. Questo modello prevede che l'anione fenato si adsorba verticalmente sulla superficie dell'ossido a causa delle repulsioni elettrostatiche che intercorrono tra la nube di elettroni π dell'anello aromatico e la densità di carica negativa concentrata sugli atomi di ossigeno del reticolo. Ciò rende la posizione para meno

disponibile per l'attacco del metanolo adsorbito, mentre le posizioni orto, essendo più vicine alla superficie, sono più facilmente alchilabili.¹⁶⁻¹⁷

Su sistemi acidi, quale $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, invece, la geometria di adsorbimento del substrato aromatico è parallela alla superficie catalitica, dato che gli atomi metallici sulla superficie sono caratterizzati da lacune elettroniche in grado di interagire in maniera attrattiva con la nube elettronica π dell'anello aromatico; in questo modo la posizione para è più disponibile all'alchilazione aumentando la selettività nei confronti dei prodotti para metilati a discapito di quelli orto metilati.¹⁶⁻¹⁷

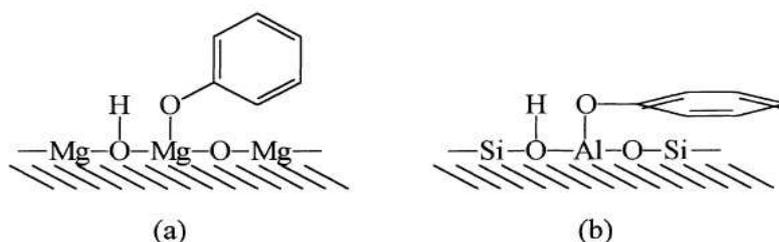


Figura 7 Schema di adsorbimento del fenolo: a) su siti basici b) su siti acidi deboli.¹⁶

1.2.2. Catalizzatori acidi

Tra i catalizzatori che possiedono proprietà da acido di Bronsted, le tipologie maggiormente studiate per la metilazione del fenolo con metanolo, sono: (i) fosfati metallici (AlPO_4 , BPO_4 , fosfati di terre rare), (ii) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sia tal quale che con aggiunta di ioni metallici alcalini o alcalino terrosi, in modo da conferire anche caratteristiche basiche e (iii) zeoliti, alcune di esse scambiate con cationi metallici soprattutto alcalini e alcalino-terrosi.¹⁸

I catalizzatori aventi proprietà acide di Bronsted sono solitamente molto attivi e consentono di raggiungere elevate conversioni del substrato aromatico a temperature relativamente basse ($300\text{-}350^\circ\text{C}$). Essi danno preferenzialmente O-metilazione; la C-alchilazione necessita, infatti, di siti acidi più forti rispetto a quelli che portano alla formazione di O-alchilati. Alcune zeoliti utilizzate, ad esempio, essendo dotate di caratteristiche meno acide, sono risultate più selettive verso la formazione dell'anisolo piuttosto che dei cresoli.¹⁹ L'anisolo stesso può, a sua volta, agire da agente metilante e contribuire alla formazione di cresoli a temperature più elevate. Questi, a valori di conversione elevati, caratterizzano i prodotti prevalenti della reazione di metilazione del fenolo assieme agli anisoli polimetilati. La formazione dei cresoli per via diretta risulta essere in competizione con la reazione di O-metilazione.¹⁰

La forza acida è dunque un parametro chiave per ottenere alta selettività ad anisolo a conversione relativamente alta di reagente.

1.3. PROVE DI REATTIVITÀ CON CATALISI ACIDA E BASICA

In questo paragrafo vengono riportati i principali risultati che hanno condotto a chiarire i seguenti aspetti:

1. L'effettivo ruolo svolto dal metanolo e dal catalizzatore (acido o basico);
2. Il vero meccanismo di metilazione del fenolo con metanolo.

I sistemi catalitici presi in esame, sono i seguenti:

- **MgO**, ossido basico utilizzato industrialmente dalla General Electric per la sintesi di o-cresolo e 2,6-xilenolo;
- Ossido misto di magnesio e ferro (**Mg/Fe/O**); è stato affermato che l'ossido di ferro è il componente principale del sistema catalitico ottimale per la metilazione selettiva del fenolo;²⁰ è noto che Mg/Fe/O catalizza in fase liquida e in fase gas la reazione di metilazione sia del m-cresolo¹² che del fenolo.²¹
- **H-mordenite**, zeolite commerciale, per studiare la catalisi di tipo acida.

Sui tre substrati catalitici menzionati, il fenolo è stato fatto reagire sia con metanolo sia con i sottoprodotti che derivano dalla deidrogenazione del metanolo, ovvero formaldeide (H₂CO) e metilformiato (CH₃OCHO), in modo da verificare il loro possibile ruolo come agenti metilanti nella reazione di alchilazione del fenolo con metanolo.

È necessario fare una breve digressione per spiegare l'origine di questo studio e il perché della scelta di alimentare, come agenti metilanti, formaldeide o metilformiato.

1.3.1. Ruolo del metanolo e proprietà deidrogenanti

Uno dei principali problemi nel processo industriale di metilazione del fenolo è la consistente decomposizione cui va incontro il metanolo; di conseguenza il processo viene condotto alimentando questo reagente in largo eccesso, in modo da raggiungere un'accettabile conversione di fenolo per passaggio. La letteratura tende a trascurare il problema della decomposizione del metanolo e in generale non si cura molto del ruolo che questo effettivamente svolge nel meccanismo di reazione. Tuttavia è noto come il metanolo sia soggetto a differenti trasformazioni a seconda delle proprietà superficiali del

catalizzatore.²²⁻²³ In particolare vale la pena porre l'attenzione su quanto veniva riportato in letteratura a proposito del MgO, il quale, infatti, oltre ad essere usato per la metilazione del fenolo, catalizza anche, ad alta temperatura, la deidrogenazione del metanolo a formaldeide²⁴. È anche noto come la formaldeide stessa possa sviluppare con gli ossidi misti tutta una serie di interazioni, che vengono riportate nella review di Barteau.²⁵

Pertanto di seguito vengono esposti i punti salienti della ricerca sul ruolo del metanolo nella reazione in esame.

1.3.2. Alchilazione del fenolo con metanolo¹⁰

Confrontando i risultati ottenuti dai test catalitici condotti alimentando metanolo e fenolo su MgO e su Mg/Fe/O si nota che la principale differenza risiede nella diversa attività catalitica. Questa risulta più spiccata sull'ossido misto Mg/Fe/O, sottolineando l'importanza del ferro nella reazione. In entrambi i casi il prodotto di reazione preponderante è o-cresolo, la cui selettività diminuisce all'aumentare della temperatura, a favore della selettività in 2,6-xilenolo.

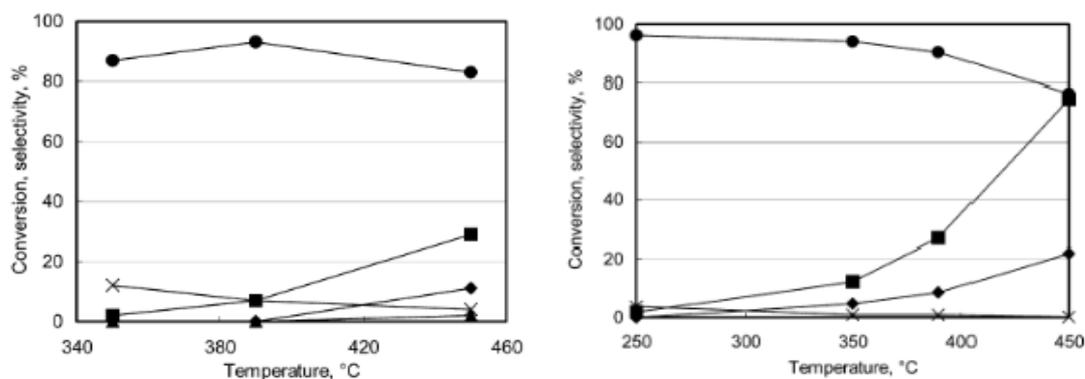


Figura 8 Conversione del fenolo (■), selettività ad o-cresolo (●), p-cresolo (▲), 2,6-xilenolo (◆) e anisolo (×) in funzione della temperatura. Composizione di alimentazione (frazioni molari): metanolo 0.108, fenolo 0.011, azoto 0.881. Catalizzatore: Mg/O (a sinistra) e Mg/Fe/O (a destra).¹⁰

Sul catalizzatore acido H-mordenite, la conversione del fenolo raggiunge il suo massimo a 350°C. L'ulteriore aumento di temperatura porta ad un peggioramento nelle prestazioni, riducendo i valori di conversione ottenuti. Questo può essere dovuto a due fenomeni concomitanti: (i) una progressiva disattivazione del catalizzatore, a causa della formazione di composti aromatici condensati, o di sottoprodotti pesanti derivati dalla decomposizione del metanolo, e (ii) un considerevole aumento delle reazioni parallele di decomposizione del metanolo in composti leggeri.

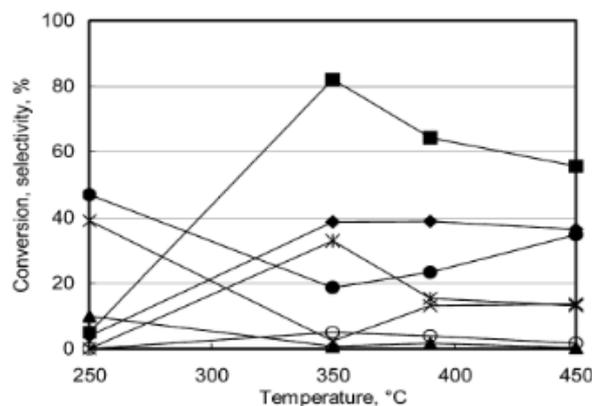


Figura 9 Conversione del fenolo (■), selettività ad o-cresolo (●), 2,6-xilenolo (◆), p-cresolo (▲), anisolo (×), 2,4-xilenolo (○) e fenolo polialchilati (*) in funzione della temperatura. Composizione di alimentazione (frazioni molari): metanolo 0.108, fenolo 0.011, azoto 0.881. Catalizzatore: H-mordenite¹⁰.

Da Figura 9 si nota che la distribuzione dei prodotti è differente da quella ottenuta sui catalizzatori a base di ossido di magnesio. Su H-mordenite, infatti, i prodotti che prevalgono a bassa temperatura (250°C) sono essenzialmente o-cresolo e anisolo. L'aumento di temperatura comporta una riduzione di selettività nei composti monoalchilati, favorendo la formazione di xilenoli e composti polialchilati. Al di sopra dei 350°C, tuttavia, la diminuzione di conversione del fenolo ha provocato un aumento di selettività nuovamente verso o-cresolo e anisolo.

Su sistemi di tipo acido quindi, al contrario dei sistemi di tipo basico, prevalgono meccanismi che portano preferibilmente alla reazione di O-metilazione.

L'anisolo stesso può agire da alchilante, favorendo la formazione di cresoli e polialchilati. Ciò è stato riscontrato alimentando vapori di anisolo in assenza di metanolo. Dai risultati ottenuti (Figura 10), si nota come l'anisolo sia molto reattivo a temperature al di sopra di 300°C. L'anisolo formatosi durante la metilazione del fenolo, può quindi fungere da intermedio nella formazione dei composti C-alchilati, soprattutto ad alte conversioni del fenolo. Nella prova effettuata alimentando anisolo, sono state ottenute quantità confrontabili di fenolo e o-cresolo e minori quantità di p-cresolo (la cui formazione aumenta con la temperatura), di 2,4-xilenolo e 2,6-xilenolo e di fenoli polialchilati.

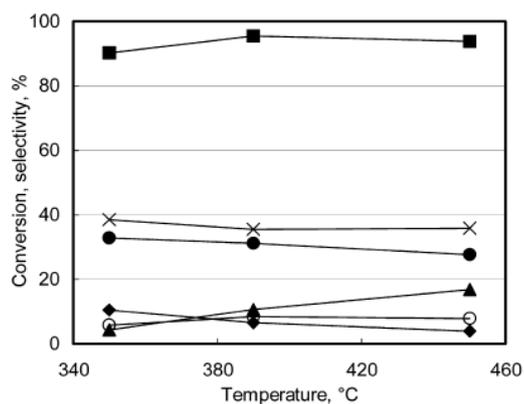


Figura 10 Conversione dell'anisolo (■), selettività ad o-cresolo (●), 2,6-xilenolo (◆), p-cresolo (▲), fenolo (×) e 2,4-xilenolo (○) in funzione della temperatura. Composizione di alimentazione (frazioni molari): anisolo 0.01, azoto 0.99. Catalizzatore: H-mordenite.¹⁰

Inoltre, è da notare che non è presente fenomeno di disattivazione ad alta temperatura, al contrario di quanto osservato nel caso della metilazione del fenolo; questo probabilmente è dovuto all'assenza, nell'alimentazione di reazione, del metanolo, necessario per la formazione dei residui carboniosi; gli aromatici polialchilati, infatti, non sono stati prodotti.

1.3.3. Alchilazione del fenolo con formaldeide¹⁸

Essendo noto come, ad alta temperatura, il metanolo possa andare incontro a reazione di deidrogenazione a formaldeide, è stata investigata la reattività di quest'ultima come possibile agente metilante nella reazione in esame.

Gli andamenti ottenuti su MgO alimentando formaldeide, sono sostanzialmente analoghi a quelli ottenuti alimentando metanolo: bassa conversione del fenolo, il prodotto di reazione prevalente è o-cresolo, la cui selettività diminuisce all'aumentare della temperatura a favore della selettività in 2,6-xilenolo.

Analogamente a quanto riscontrato da fenolo, l'ossido misto Mg/Fe/O si mostra più attivo rispetto MgO, mostrando gli stessi andamenti di selettività nei confronti dei prodotti di C-alchilazione. Un dato significativo è la formazione di aldeide salicilica a bassa temperatura (250°C) con una selettività di circa il 30%, valore che decresce all'aumentare della temperatura, fino ad azzerarsi a 350°C. In corrispondenza di tale andamento si osserva l'oppostacrescita dei valori di selettività dell'o-cresolo. Questo fa supporre come l'o-cresolo sia ottenuto da reazioni consecutive alla formazione dall'aldeide salicilica, che costituisce il primo intermedio della reazione. È plausibile

credere che la formazione di aldeide salicilica sia individuabile sull'ossido misto e non su MgO, per via della più spiccata reattività del Mg/Fe/O. Inoltre, all'aumentare della temperatura la cinetica velocizza viene accelerata a tal punto che non si riesce più ad individuare la formazione dell'intermedio, che viene immediatamente convertito a o-cresolo.

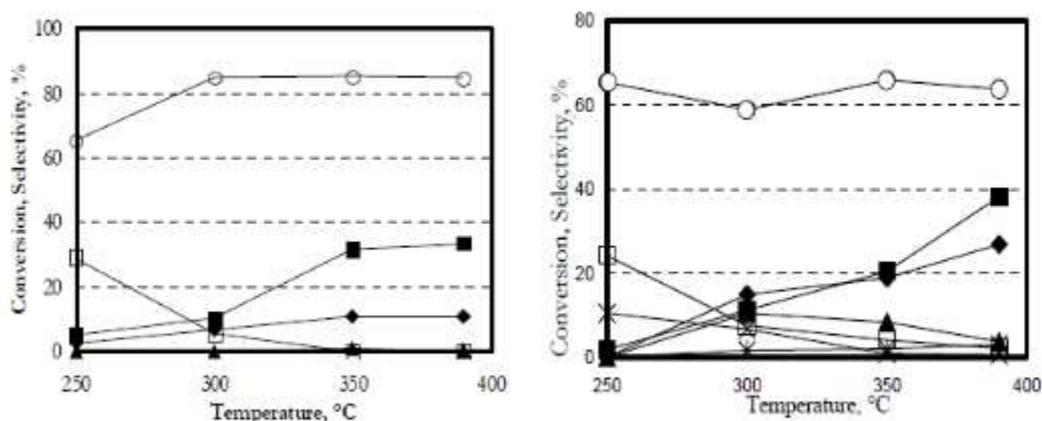


Figura 11 Conversione del fenolo (■), selettività ad o-cresolo (○), p-cresolo (▲), 2,6-xilenolo (◆), aldeide salicilica (□), anisolo (×) e fenoli polialchilati (*) in funzione della temperatura. Composizione di alimentazione (frazioni molari): formaldeide 0.017, fenolo 0.0046, azoto 0.89, acqua 0.85 e metanolo 0.0003 (l'acqua e il metanolo in tracce derivano dalla soluzione di formalina). Catalizzatore: Mg/Fe/O (sinistra) H-mordenite (destra).¹⁸

Al contrario, alimentando direttamente formaldeide e fenolo sulla zeolite H-mordenite, si osservano delle notevoli differenze sulla distribuzione dei prodotti rispetto ai test condotti sullo stesso sistema catalitico alimentando metanolo (Figura 9). D'altro canto i dati dimostrano delle significative analogie con gli andamenti riscontrati su Mg/Fe/O (Figura 11). Partendo da formaldeide, quindi, la natura e la quantità dei prodotti ottenuti è del tutto simile a prescindere che si stia utilizzando un sistema a carattere basico (tipo MgO) o acido. Un'altra significativa differenza che si riscontra su H-mordenite è che in questo caso non si rende evidente il fenomeno della disattivazione che si riteneva fosse dovuto alla formazione di polialchilbenzeni (in particolare di pentametilbenzene ed esametilbenzene) considerati essere i precursori dei residui carboniosi sulla superficie catalitica. Alimentando formaldeide, infatti, la selettività a tali composti polialchilbenzenici è inferiore al 1% e la disattivazione non è un fenomeno riscontrabile nei tempi di reazione utilizzati.

Essendo stata individuata la formazione di aldeide salicilica, per avere informazioni aggiuntive circa gli intermedi di reazione e fare ulteriore luce sul reale meccanismo di reazione, sono stati eseguiti test catalitici riducendo sia il tempo di residenza da 2.7s a

0.1s sia mantenendo bassa la temperatura di reazione per rallentare la cinetica delle reazioni consecutive.

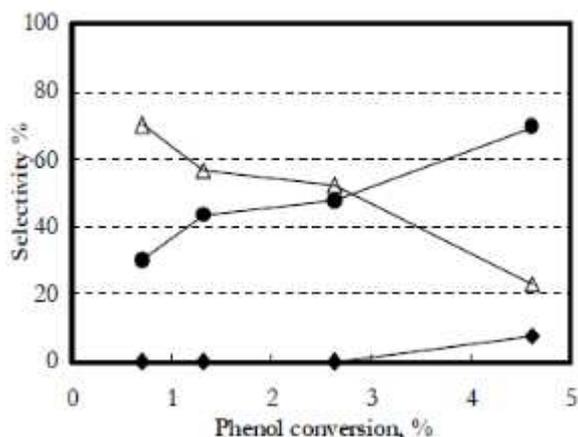


Figura 12 Selettività ad aldeide salicilica (Δ), o-cresolo (\bullet) e 2,6-xilenolo (\blacklozenge) in funzione della conversione del fenolo. Temperatura di 250°C, tempo di residenza di 0.1s. Composizione di alimentazione (frazioni molari): formaldeide 0.017, fenolo 0.0046, azoto 0.89, acqua 0.85 e metanolo 0.0003 (l'acqua e il metanolo in tracce derivano dalla soluzione di formalina).
Catalizzatore: Mg/Fe/O.¹⁸

Da tale prova si evince chiaramente che l'aldeide salicilica è il prodotto primario; tuttavia la sua selettività diminuisce rapidamente all'aumentare della conversione. La diminuzione della selettività ad aldeide, conduce ad un incremento di selettività ad o-cresolo; ciò evidentemente supporta l'ipotesi che l'o-cresolo derivi dalla successiva trasformazione dell'aldeide salicilica. L'o-cresolo reagisce poi ulteriormente trasformandosi in 2,6-xilenolo, la cui selettività tuttavia non supera il 10% nelle condizioni sperimentali adottate.

1.3.4. Alchilazione del fenolo con metilformiato¹⁸

Dall'analisi dei prodotti leggeri ottenuti nella metilazione del fenolo con metanolo su catalizzatori basici risulta come il metilformiato sia un prodotto della trasformazione del metanolo e costituisca una possibile specie alchilante nella reazione.¹⁰

Dai test svolti su MgO è risultato evidente come utilizzando metilformiato si ottengano andamenti completamente differenti nelle selettività dei prodotti di interesse, rispetto a quelli ottenuti alimentando formaldeide o metanolo. In particolare il prodotto maggioritario è costituito dall'ansolo.. Su Mg/Fe/O si nota invece che la selettività ad ansolo è bassa, come nei casi in cui si alimenta metanolo e formaldeide; il prodotto prevalente è o-cresolo e all'aumentare della temperatura cresce anche la selettività a 2,6-xilenolo, che tuttavia rimane molto bassa. Su entrambi i substrati la conversione del

fenolo è molto ridotta, poiché il metilformiato in larga misura decompone e solo una minima parte reagisce con il fenolo.

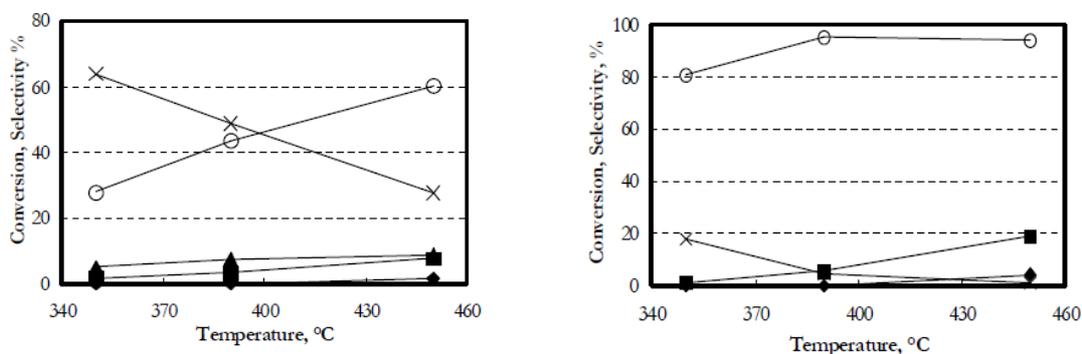


Figura 13 Conversione del fenolo(■), selettività ad anisolo (x), o-cresolo (○), 2,6-xilenolo (◆) e p-cresolo (▲) in funzione della temperatura; tempo di residenza di 0.1s. Composizione di alimentazione (frazioni molari):metilformiato0.47, fenolo 0.47, azoto 0.905,. Catalizzatori: MgO (sinistra) e Mg/Fe/O (destra).¹⁸

I risultati ottenuti da questi test sembrano indicare come il metilformiato possa fungere anch'esso da agente O-metilante formando direttamente anisolo. L'atomo di carbonio del gruppo metilico dell'estere infatti non è sufficientemente elettrofilo da attaccare in maniera diretta l'anello aromatico, mentre reagisce più facilmente con l'ossigeno del fenato (O-metilazione). Laddove le capacità deidrogenanti sono più spiccate, invece, il metilformiato decompone per gran parte in metanolo e monossido di carbonio; il metanolo può a sua volta deidrogenare a formaldeide che reagisce tramite C-metilazione dando come prodotto principale o-cresolo.

Infine, la distribuzione di prodotti ottenuti su sistemi acidi (H-mordenite), è molto simile a quella ottenuta partendo da metanolo e pertanto diversa da quella ottenuta partendo da formaldeide.

1.3.5. Formaldeide: vero agente alchilante su catalizzatori basici

Da tutti questi studi presenti in letteratura risulta chiaro come, nella reazione di alchilazione del fenolo con metanolo, la specie reattiva sulla superficie differisca a seconda che si utilizzi un catalizzatore a carattere acido o uno a carattere basico.

Sui sistemi basici a base di ossido di magnesio e derivati (Mg/Fe/O), risulta evidente come i prodotti ottenuti siano gli stessi sia alimentando metanolo che formaldeide.

Questa è un'evidenza sperimentale del fatto che, a prescindere del reagente di metilazione alimentato, la specie reattiva è la stessa.

D'altra parte per un sistema con caratteristiche acide (H-mordenite) la distribuzione dei prodotti è completamente differente. Viene infatti preferita la O-metilazione nel caso si alimenti metanolo, mentre si ottengono andamenti confrontabili ai sistemi basici nel caso si scelga di alimentare direttamente formaldeide.

Inoltre il grado di conversione del fenolo è maggiore alimentando formaldeide piuttosto che metanolo, ciò dimostra come la prima sia molto più reattiva come agente metilante rispetto al secondo a causa delle proprietà elettrofile dell'atomo di carbonio dell'aldeide.

Da tutti questi risultati si comprende come l'attivazione del metanolo avvenga in maniera completamente differente nei due diversi sistemi catalitici, inoltre risulta chiaro come il vero agente metilante sui sistemi a carattere basico non sia il metanolo, bensì proprio la formaldeide, un suo prodotto di decomposizione.

Ne consegue come sia diventato di fondamentale importanza lo studio di sistemi catalitici in grado di promuovere selettivamente la reazione di deidrogenazione del metanolo a formaldeide al fine di incrementare le prestazioni e le rese di reazione.

1.3.6. Ruolo svolto dal catalizzatore^{10,18}

I risultati ottenuti hanno dimostrato come la specie metilante determini il tipo di prodotti fenolici. La tipologia del catalizzatore, nel caso in cui si parta da metanolo, determina la specie metilante attiva; al contrario, quando si pone la formaldeide come reagente, la tipologia di catalizzatore ha scarsa influenza. Questa netta differenza di comportamento è dovuta al diverso meccanismo con cui il metanolo viene attivato:

- su catalizzatore basico il metanolo subisce deidrogenazione a formaldeide, il cui atomo di carbonio carbonilico, caratterizzato da una spiccata elettrofilicità, attacca rapidamente l'anello aromatico portando alla formazione dei prodotti di C-metilazione;
- su catalizzatore acido, invece, il metanolo viene protonato da un idrogeno di superficie, disidratato e reagisce con l'ossigeno fenolico formando anisolo.

Il catalizzatore, dunque, svolge il principale ruolo di generare la specie metilante, mentre ha scarsa influenza sul meccanismo di reazione tra il fenolo adsorbito, la specie metilante e, quindi, sul tipo di prodotti fenolici che si formano.

A dimostrazione di ciò, è stato eseguito un test catalitico su Mg/Fe/O, utilizzando un agente metilante che non fosse in grado di deidrogenare, ovvero il metilioduro, la cui unica via di attivazione è la formazione di specie $\text{CH}_3^{\delta+}$. Alimentando metil-ioduro, si è riscontrato, infatti, che la distribuzione dei prodotti di reazione risulta simile a quella ottenuta su un catalizzatore acido, con prevalente formazione a bassa temperatura di anisolo e solo aumentando notevolmente la temperatura si formano o-cresolo e composti polialchilati. Ciò dunque dimostra che i prodotti ottenuti sono determinati più dal tipo di agente alchilante natura rispetto che dalla natura del catalizzatore.

1.4. REAZIONI DEL METANOLO SU MgO^{18}

Nello schema seguente vengono riassunte le trasformazioni cui il metanolo va incontro sui catalizzatori basici, durante la reazione di metilazione del fenolo con metanolo.

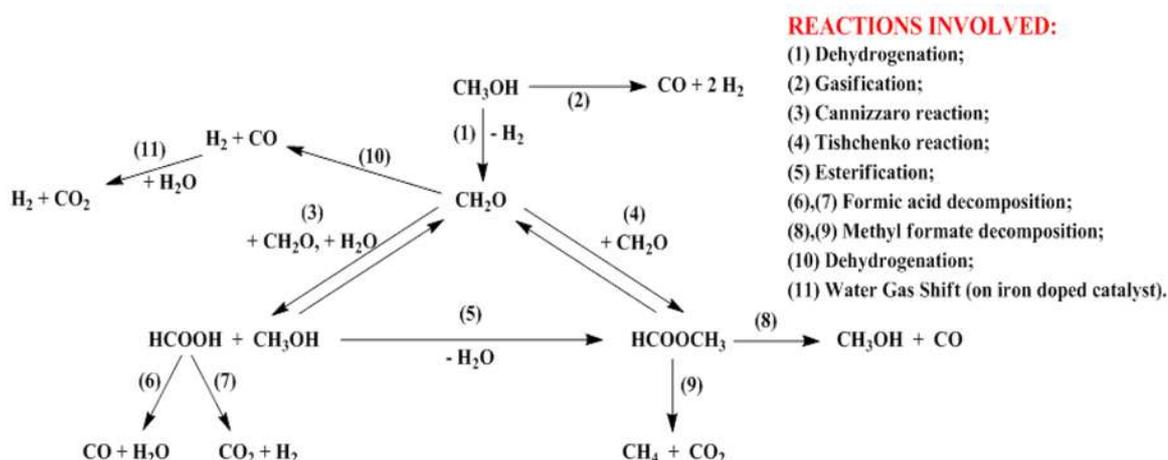


Figura 14 Schema delle reazioni cui è soggetto il metanolo su catalizzatori basici

Tali trasformazioni sono state dedotte dallo studio dei risultati ottenuti dai test catalitici descritti in precedenza e andando ad analizzare le composizioni dei prodotti leggeri, che per motivi di brevità non sono stati riportati.

Sui catalizzatori di natura basica lo stadio necessario è la deidrogenazione del metanolo a formaldeide, specie più elettrofila del metanolo stesso. La formaldeide a sua volta può reagire rapidamente con fenolo e convertirsi nei prodotti di alchilazione, oppure, per reazione con un'altra molecola di formaldeide, può formare metilformiato (reazione Tischenko).

A sua volta il metilformiato a bassa temperatura ($T < 350^\circ\text{C}$) tende a reagire con il fenolo formando anisolo, mentre ad alta temperatura prevale la sua decomposizione in prodotti leggeri (reazioni (8) e (9)).

Se la reazione di metilazione del fenolo avviene in presenza di acqua, è favorita la reazione di disproporzione della formaldeide con un'altra molecola di formaldeide che produce metanolo e acido formico (reazione Cannizzaro). L'acido formico va immediatamente incontro alla decomposizione in prodotti leggeri (reazioni (6) e (7)), mentre il metanolo si trasforma esterificando in metilformiato (reazione 5), oppure va incontro alla decomposizione in prodotti leggeri (reazione (2)).

Una parte di formaldeide deidrogena formando monossido di carbonio ed idrogeno e, nel caso in cui ci si trovi in presenza di acqua e di catalizzatore a base di ferro, è possibile avere la reazione di water gas shift (reazione (11)).

1.5. MECCANISMO DI REAZIONE

Combinando i risultati ottenuti da

- test catalitici,
- spettroscopia IR di reagenti, prodotti ed intermedi adsorbiti,
- studi computazionali

(questi ultimi due per motivi di brevità non vengono riportati in questa tesi), è stato possibile ottenere la descrizione completa dello schema di reazione nella metilazione del fenolo²⁶.

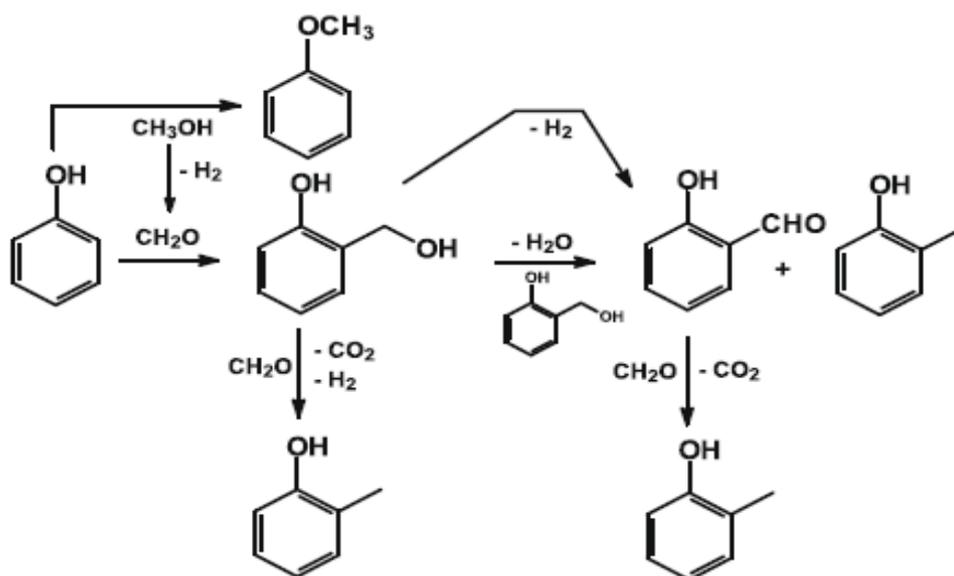


Figura 15 Schema di reazione su MgO .²⁶

I prodotti primari, ottenuti nella metilazione del fenolo con metanolo, dipendono, oltre che dalle condizioni operative, dalle specie generate dall'interazione del metanolo con la superficie catalitica.

Il fenolo si adsorbe su MgO come anione fenato, in gran parte orientando l'anello aromatico ortogonalmente rispetto la superficie catalitica. Mediante idrossimetilazione tra fenato adsorbito e formaldeide si genera alcool salicilico, il quale viene rapidamente deidrogenato ad aldeide salicilica. È stato confermato che, a bassa temperatura e a bassi tempi di contatto, l'aldeide salicilica è il prodotto primario di reazione. L'aldeide può andare incontro a reazione intermolecolare sia con metanolo che con formaldeide; questo porta alla riduzione del carbonile al gruppo metile, e all'ossidazione del riducente a CO₂.

A temperature inferiori ai 250°C, quando la deidrogenazione del metanolo non è favorita, si formano anisolo ed o-cresolo; si ipotizza che quest'ultimo derivi direttamente dalla riduzione dell'alcool salicilico ottenuto dalla formaldeide. Ad alta temperatura, invece, quando la deidrogenazione del metanolo avviene in maniera consistente, il prodotto di reazione preponderante diventa o-cresolo. Il 2,6-xilenolo si forma in maniera significativa solo oltre i 350°C e con conversioni di fenolo elevate.

1.5.1. Conclusioni

In sintesi, è possibile concludere che:

- la natura dei prodotti ottenuti per reazione di fenolo e metanolo è determinata dalle trasformazioni che avvengono sul metanolo, le quali a loro volta sono funzione delle proprietà caratteristiche del catalizzatore;
- il principale ruolo svolto dal catalizzatore è quello di generare la specie metilante;
- con catalizzatori di tipo acido (es. zeolite H-mordenite) l'attivazione del metanolo conduce alla formazione di specie elettrofile che, reagendo con fenolo, formano prevalentemente anisolo a bassa temperatura, mentre aumentando la temperatura la selettività si sposta verso la C-alchilazione;
- sui catalizzatori basici si è riscontrato che lo stadio determinante è la deidrogenazione del metanolo a formaldeide, specie più elettrofila;
- la formaldeide è il vero agente alchilante sui sistemi basici;
- la formaldeide reagisce rapidamente con il fenolo formando principalmente o-cresolo, oppure metilformiato; il metilformiato è un'altra specie elettrofila significativa nel meccanismo; mentre a bassa temperatura, per reazione con il fenolo,

forma anisolo, ad alta temperatura prevale la sua decomposizione in prodotti leggeri (Figura14) ;

- è stato individuato che l'aldeide salicilica è l'intermedio che conduce alla formazione di o-cresolo per reazione di fenolo e formaldeide;
- è stato ottenuto uno schema di reazione che descrive in maniera completa la metilazione del fenolo con metanolo su MgO (Figura 15).

2. OBIETTIVO DEL LAVORO DI TESI

Il mio lavoro di tesi, svolto presso il Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”, è stato incentrato sullo studio della reazione di metilazione del fenolo con metanolo in fase gas, catalizzata da ossidi metallici misti.

Alla luce dei recenti studi che hanno reso noto come lo stadio determinante per la reazione in esame sia l’attivazione del metanolo^{10;26} (e non solo l’attivazione del substrato aromatico mediante formazione di specie fenato adsorbite sui siti attivi), si è scelto di studiare sistemi catalitici in grado di promuovere in maniera efficace ed esclusiva la deidrogenazione del metanolo a formaldeide.

Tra questi sistemi, già noti in letteratura, abbiamo scelto di concentrare la nostra attenzione sulla reattività degli ossidi misti di vanadio e ferro (FeVO_4).

Tali catalizzatori, infatti, sono stati recentemente proposti come sostituti del tradizionale catalizzatore a base ferro molibdato proprio per la reazione di deidrogenazione del metanolo a formaldeide, in quanto meno soggetti alle problematiche di volatilizzazione dei metalli di cui è affetto il molibdeno alle temperature di processo (circa 270°C).²⁷

I sistemi catalitici a base di ossidi misti di vanadio e ferro, oggetto di studio di questa tesi, vengono impiegati industrialmente da Asahi Chemical per condurre la reazione metilazione del fenolo in fase gas.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1. COMPOSTI CHIMICI, NOMENCLATURA E SIGLE UTILIZZATE

Vengono di seguito riportate le strutture chimiche dei principali prodotti di reazione e le principali abbreviazioni utilizzate.

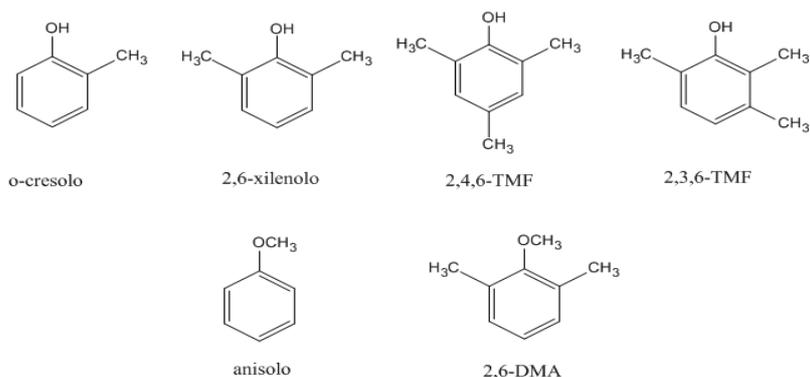


Figura 16 Prodotti di reazione

- Cresoli, sono i fenoli monometilati;
- L'orto-cresolo (2-metilfenolo), viene abbreviato in o-cresolo;
- Xilenoli, sono i fenoli di-metilati;
- 2,6-xilenolo (2,6-dimetilfenolo);
- 2,4,6-trimetilfenolo, viene abbreviato in 2,4,6-TMF;
- 2,3,6-trimetilfenolo, viene abbreviato in 2,3,6-TMF;
- Anisolo (metossibenzene) è il capostipite dei composti su cui l'alchilazione avviene sull'ossigeno fenolico;
- 2,6-dimetilanisolo, viene abbreviato in 2,6-DMA;
- Metanolo e Fenolo vengono talvolta abbreviati in MeOH e PhOH;
- L'ossido misto di vanadio e ferro, caratterizzato da un rapporto atomico pari a 1, viene genericamente indicato come V/Fe/O;
- la conversione dei reagenti si riferisce al substrato aromatico, quindi al fenolo o al 2,6-xilenolo (reagenti limitanti);
- con la dicitura "Altri", nei grafici relativi ai test catalitici si fa riferimento a tutti quei sotto prodotti che si formano, i quali non sono stati quantificati mediante retta di taratura poiché non sono prodotti d'interesse; solitamente tali composti comprendono: tri- e tetra-metilbenzene, benzofurani sostituiti.

3.2. CARATTERIZZAZIONE CATALIZZATORI

Lo studio della reazione di metilazione del fenolo in fase gas è stato condotto su un catalizzatore a base di ossidi metallici misti di vanadio e ferro (V/Fe/O). Il catalizzatore V/Fe/O e gli ossidi di vanadio (V_2O_5) e di ferro (Fe_3O_4) presi come riferimenti, sono stati caratterizzati mediante analisi di area superficiale (BET), diffrazione a raggi X e spettroscopia Raman.

In particolare le analisi sono state eseguite sui campioni di catalizzatore “fresco” e “post-reazione”, ovvero dopo aver eseguito le prove di reattività catalitica.

Per verificare che sul catalizzatore V/Fe/O il rapporto atomico V/Fe fosse unitario, è stata effettuata un'analisi XRF, la quale ha confermato tale valore di rapporto atomico.

3.2.1. Misure di area superficiale

Il valore dell'area superficiale, ricavato col metodo BET, per il campione fresco V/Fe/O è pari a $7 \text{ m}^2/\text{g}$, mentre per V_2O_5 è $4 \text{ m}^2/\text{g}$ e per Fe_3O_4 è $85 \text{ m}^2/\text{g}$. Dai test catalitici riportati di seguito si può constatare che la ridotta area superficiale che caratterizza i substrati ossidi a base di vanadio, non inibirà la reattività.

3.2.2. Analisi di spettroscopia Raman

Per conoscere quali fasi di ossidi metallici sono presenti sui campioni V/Fe/O, V_2O_5 e Fe_3O_4 , sono stati effettuati degli spettri Raman.

In Figura 17 vengono riportati gli spettri Raman del catalizzatore V/Fe/O fresco e post-reazione.

Il campione fresco presenta i seguenti picchi caratteristici aventi Raman shift pari a: 971, 936, 910, 900, 850, 836, 773, 738, 664, 634, 370 e 327 cm^{-1} . Tali picchi sono tipici della fase bulk $FeVO_4$, con struttura triclina.²⁸

Sul campione post-reazione, invece, si nota una modifica della struttura che viene chiarita con la tecnica di diffrazione ai raggi X (vedere §3.2.3).

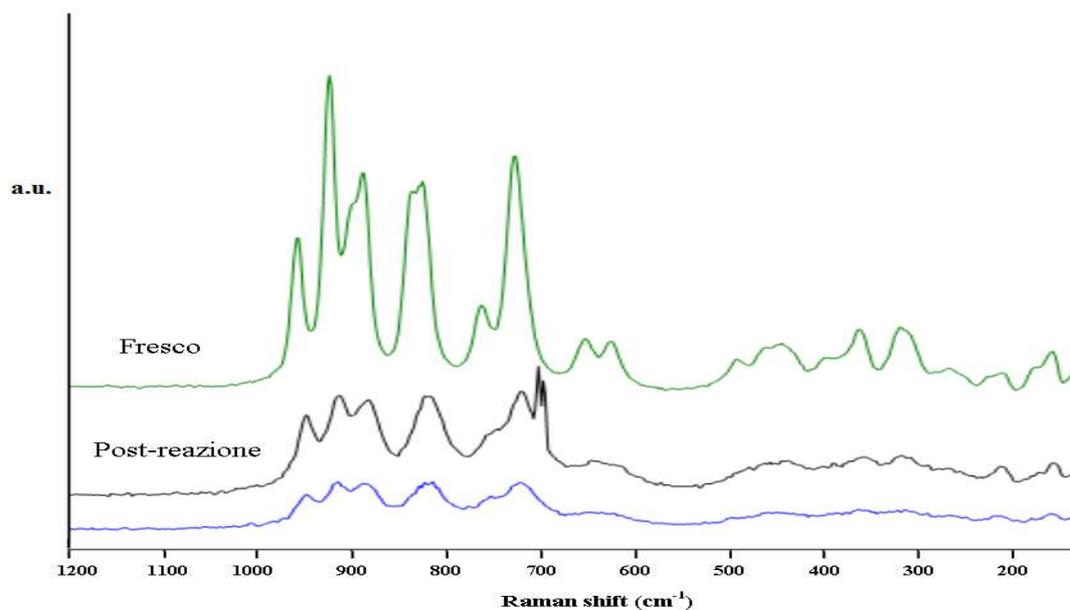


Figura 17 Spettri Raman di V/Fe/O “fresco” e “post-reazione”.

Dagli spettri Raman di V_2O_5 riportati in Figura 18, si può constatare che sono presenti i picchi specifici della fase cristallina V_2O_5 , la quale è caratterizzata dai seguenti Raman shift: 994, 700, 523, 477, 402, 299 e 279 cm^{-1} .²⁸

Tuttavia anche su V_2O_5 post-reazione, come su V/Fe/O, si nota una modifica della struttura ossido, che si sta riducendo.

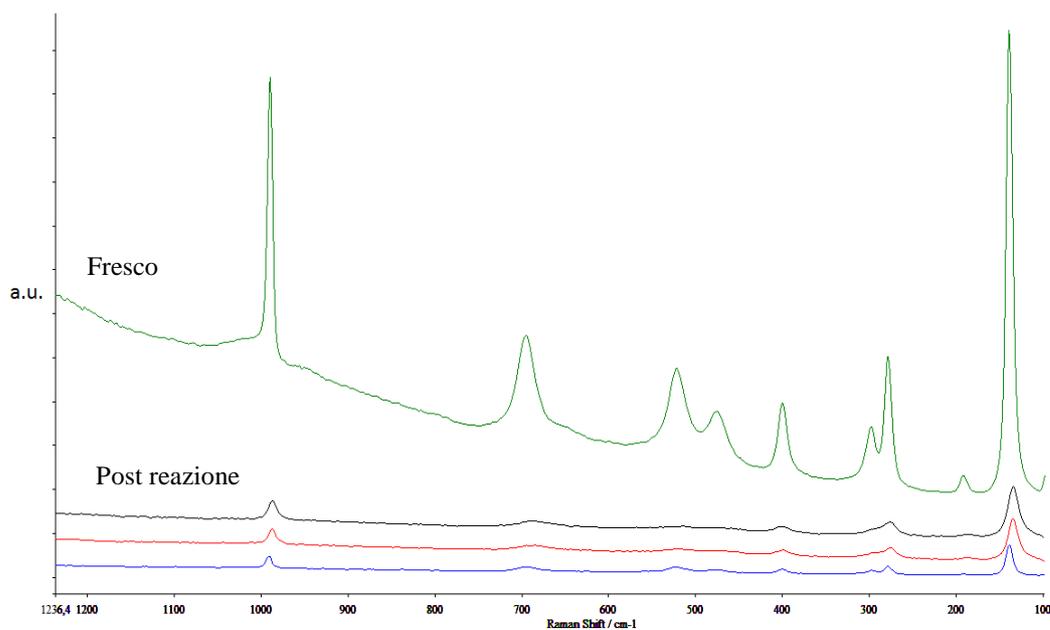


Figura 18 Spettri Raman di V_2O_5 “fresco” e “post-reazione”.

3.2.3. Analisi di diffrazione ai raggi X

Le caratteristiche cristallografiche dei campioni usati, sono state studiate attraverso analisi diffrattometriche ai raggi X.

In Figura 19 vengono messi a confronto i diffrattogrammi ai raggi X dei campioni V/Fe/O “fresco” e “post-reazione”. I pattern di diffrazione mutano notevolmente e rivelano che la fase cristallina FeVO_4 , presente sul campione fresco, si trasforma in un ossido avente struttura spinello. Tuttavia non è stato possibile comprendere la composizione dello spinello. L'ipotesi più probabile è che si tratti di una miscela di due composti con struttura spinello: coulsonite FeV_2O_4 e Fe_3O_4 .

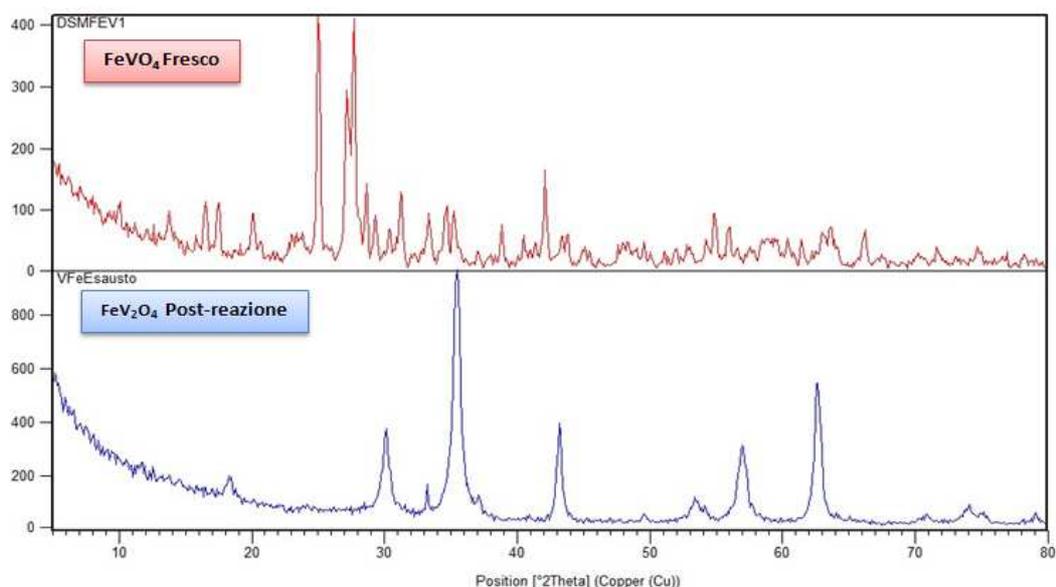


Figura 19 Diffrattogrammi del catalizzatore V/Fe/O “fresco” e “post-reazione”.

Sono stati eseguiti i pattern di diffrazione ai raggi X anche sulla magnetite “fresca” e “post-reazione”, riportati in Figura 20. In questo caso la magnetite non subisce modifiche durante la reazione, ma si ottiene un pattern con picchi più definiti, segno che la struttura aumenta il suo grado di cristallinità.

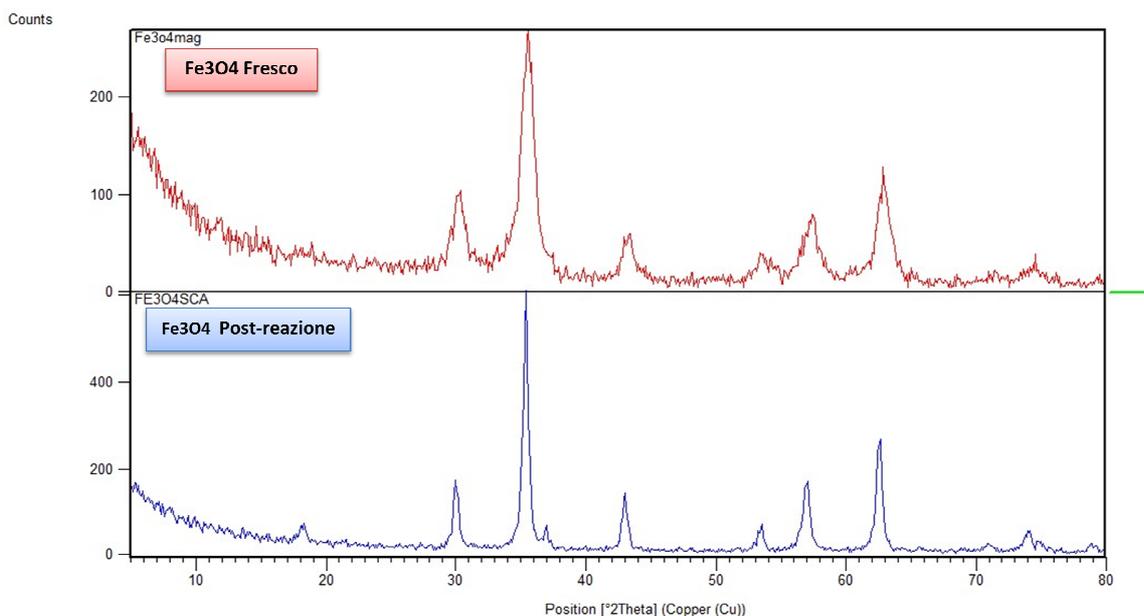


Figura 20 Diffratogrammi del catalizzatore Fe_3O_4 “fresco” e “post-reazione”.

Per via della tossicità di V_2O_5 non è stato possibile effettuare l’analisi di diffrazione ai raggi X su tali campioni.

3.3. REAZIONE DI FENOLO CON METANOLO SU V/FE/O

3.3.1. Effetto della temperatura di reazione e del tempo di contatto

Inizialmente sono state svolte delle prove per individuare la temperatura ideale a cui effettuare la reazione. Questa è stata scelta sulla base della selettività ottenuta per i prodotti di interesse, principalmente 2,6-xilenolo. In quest’ottica sono state svolte delle prove alimentando al reattore, una miscela di metanolo, fenolo e acqua in rapporto molare 10/1/10.

I risultati ottenuti sono riportati in Figura 21, questa mostra la conversione del fenolo e le selettività nei prodotti ottenuti in prove condotte a 300 e 320°C.

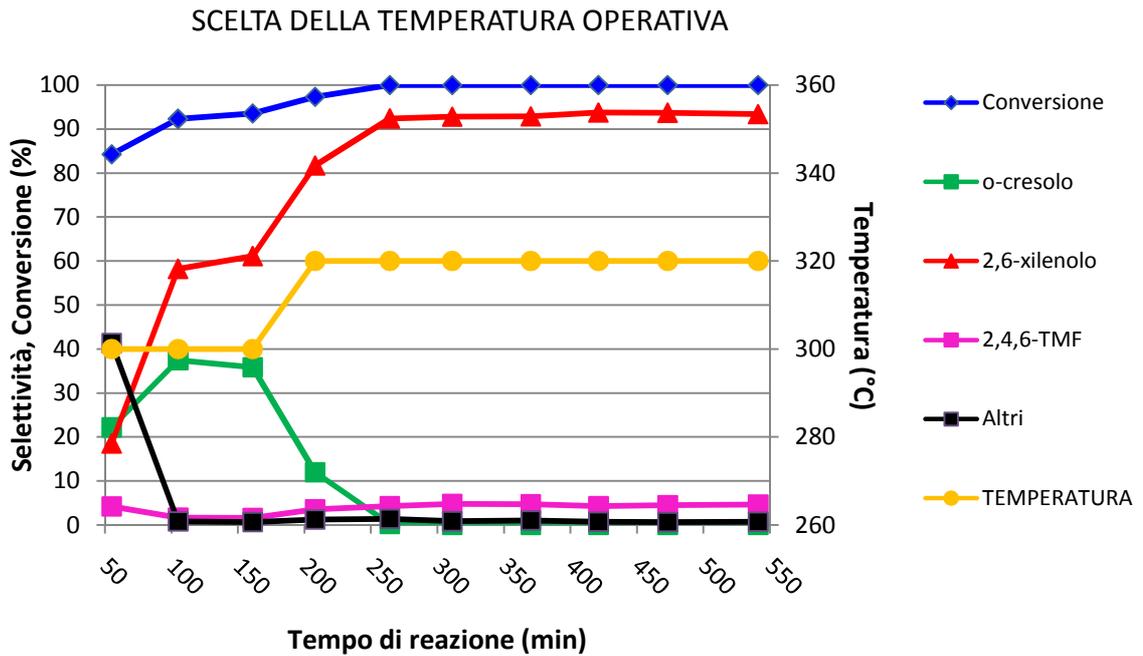


Figura 21 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione e della temperatura. Miscela di alimentazione, rapporto molare: MeOH/PhOH/H₂O 10/1/10; T=320°C; τ 1sec.

Dalla Figura 21 si può notare come il catalizzatore sia dotato di una spiccata attività; è infatti importante considerare che i sistemi a base di Mg/Me/O (Me=Fe, Cr) sono attivi a temperature notevolmente superiori, maggiori di 450°C.

Infatti la conversione del fenolo si attesta su valori dell'80-90% a 300°C, mentre è completa (100%) a 320°C. Inoltre si può osservare come aumentando la temperatura di reazione di soli 20°C, la selettività del catalizzatore si sposti sensibilmente verso la produzione di 2,6-xilenolo (a discapito di "altri" e o-cresolo). Oltre al 2,6-xilenolo, un prodotto di interesse è costituito dal 2,4,6-TMF, precursore per la sintesi della vitamina E; pertanto, al fine di favorire le reazioni di trasformazione consecutive dello xilenolo a TMF, abbiamo condotto prove raddoppiando il tempo di contatto nel reattore; i risultati di queste prove sono riportati nella Figura 22.

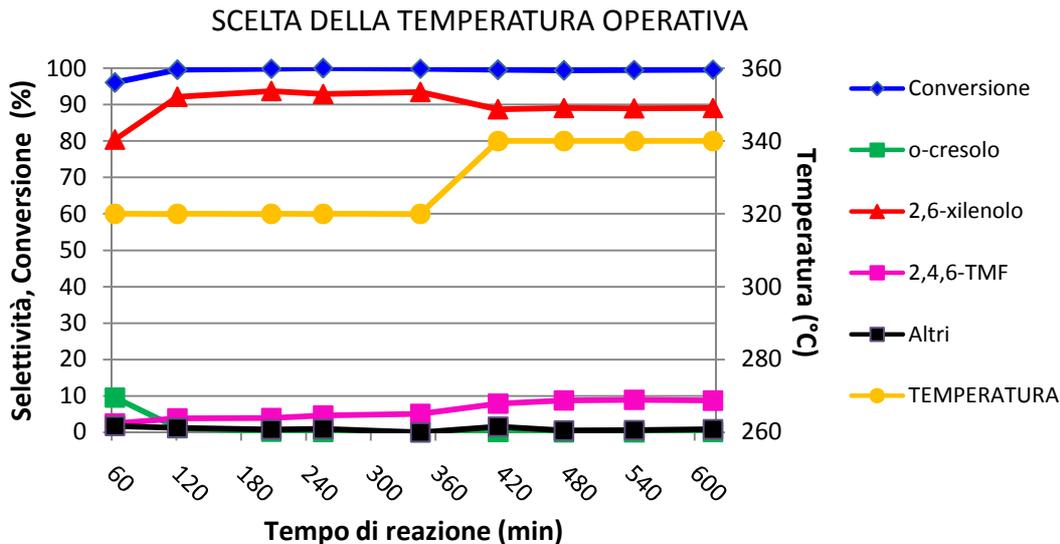


Figura 22 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione e della temperatura. Miscela di alimentazione, rapporto molare: MeOH/PhOH/H₂O 10/1/10; T=320°C;τ 2sec.

I risultati evidenziano un aumento, anche se modesto, della selettività a TMF, e una diminuzione di quella a xilenolo. Una caratteristica importante della reazione è che, nonostante l'utilizzo di condizioni di reazione più drastiche, sia in termini di temperatura (340°C) che di tempo di contatto (2sec), il catalizzatore continua a mostrare una selettività elevata nei tre prodotti di reazione principali (o-cresolo, 2,6-xilenolo e 2,4,6-TMP), con bassa formazione di residui carboniosi. In effetti, le prestazioni catalitiche, sia in termini di conversione che di selettività, sono rimaste sostanzialmente invariate nel corso delle prove.

3.3.2. Influenza della presenza di acqua

Da principio i test catalitici sono stati condotti co-alimentando acqua, in quantità equimolare rispetto al metanolo, in quanto è noto (sia dai brevetti che dalla letteratura) che l'acqua è necessaria per ritardare la disattivazione dei catalizzatori impiegati per la metilazione di fenolo in fase gas. È infatti importante notare che per i sistemi a base di Mg/Me/O, in assenza di vapor d'acqua la disattivazione è molto rapida; in presenza di acqua essa viene rallentata, ma nel giro di alcune ore di reazione la conversione subisce comunque una notevole diminuzione e questo obbliga a frequenti rigenerazioni. L'acqua rallenta la formazione di residui carboniosi sulla superficie del catalizzatore attuando un

reforming in-situ, con formazione di CO e H₂. D'altra parte, la co-alimentazione di acqua costituisce un costo operativo aggiuntivo per il processo industriale, a causa degli elevati costi di vaporizzazione. Sorprendentemente, anche in assenza di acqua non abbiamo osservato fenomeni di disattivazione importanti (Figura 23); inoltre, i valori di conversione e selettività sono rimasti sostanzialmente uguali a quelli ottenuti con co-alimentazione di acqua. Questo indica che la formazione di prodotti carboniosi è praticamente trascurabile, se confrontata con quello che avviene nel caso dei sistemi a base di MgO. Questo risultato costituisce quindi una conferma a quanto inizialmente ipotizzato; è probabile che la minore interazione tra i composti fenolici (reagenti e prodotti) con il catalizzatore rallenti notevolmente la formazione di residui carboniosi, e permetta quindi di limitare considerevolmente i fenomeni di disattivazione. Questo rende superflua la co-alimentazione di acqua.

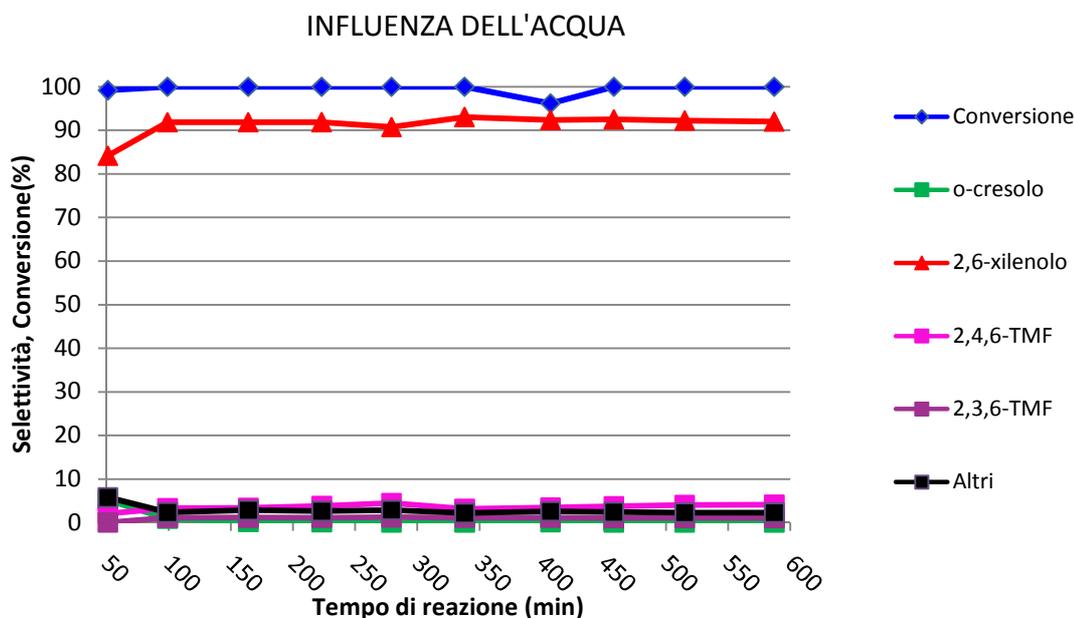


Figura 23 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Miscela di alimentazione: MeOH/PhOH 10/1; T=320°C.

3.3.3. Influenza del rapporto molare tra i reagenti nella miscela di alimentazione

Abbiamo anche studiato l'influenza del rapporto molare di alimentazione dei reagenti. In particolare, se si alimenta metanolo in largo eccesso rispetto all'aromatico (rapporto molare MeOH:PhOH=10:1), si ottengono gli andamenti mostrati nella Figura 23, in cui il prodotto maggioritario è il 2,6-xilenolo.

Andando invece ad alimentare una miscela stechiometrica di fenolo e metanolo per la reazione di formazione di 2,6-xilenolo, (rapporto molare MeOH:PhOH=2:1) si ottengono gli andamenti di selettività riportati e illustrati in Figura 24.

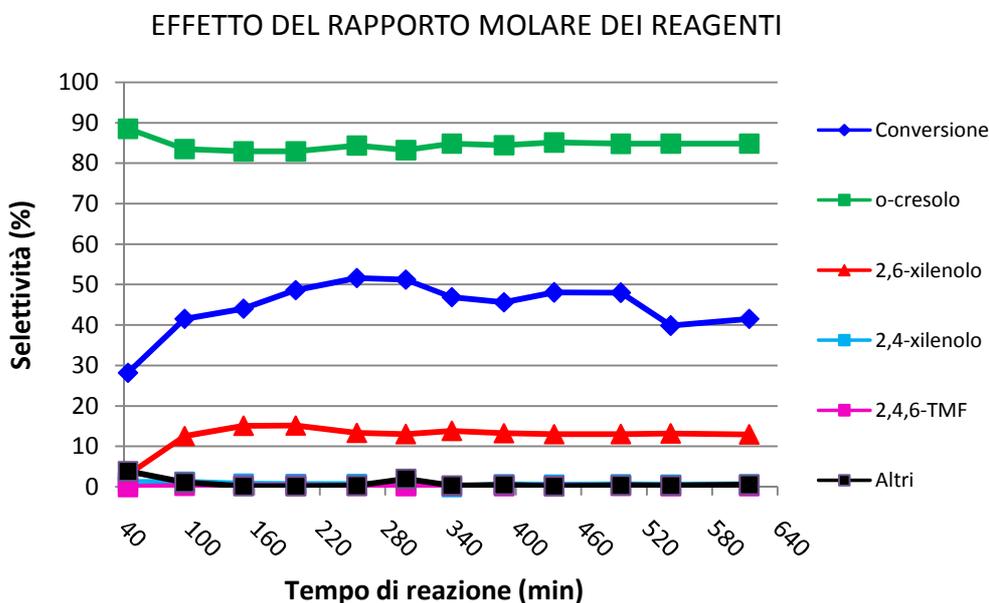


Figura 24 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Miscela di alimentazione stechiometrica: MeOH/PhOH 2/1; T=320°C.

Dagli andamenti mostrati nella Figura 24 risulta evidente come il catalizzatore in queste condizioni sia meno attivo nella conversione del fenolo ottenendo in questa maniera l'o-cresolo come prodotto principale, mentre la selettività a 2,6-xilenolo crolla a valori dell'ordine del 10-15%. È importante notare che la conversione del metanolo è completa, perché solo una parte del metanolo (circa la metà di quello alimentato) viene utilizzato per la sintesi dei prodotti fenolici; la parte rimanente si decompone in modo non produttivo, per dare CO, CO₂, CH₄ e H₂. Pertanto un eccesso di metanolo è necessario per l'ottenimento di elevate rese in 2,6-xilenolo ed elevata conversione del fenolo.

3.3.4. Influenza della percentuale di organico alimentato

Con l'intento di valutare l'eventuale influenza della diversa percentuale volumetrica di composti organici (fenolo e metanolo) nella corrente entrante di inerte alimentata al reattore, sono state effettuate prove catalitiche andando a variare il flusso del pistone della miscela di alimentazione in modo da ottenere le seguenti composizioni percentuali: 8, 14 e 20% in volume (mantenendo invariato il rapporto molare MeOH:PhOH=10:1).

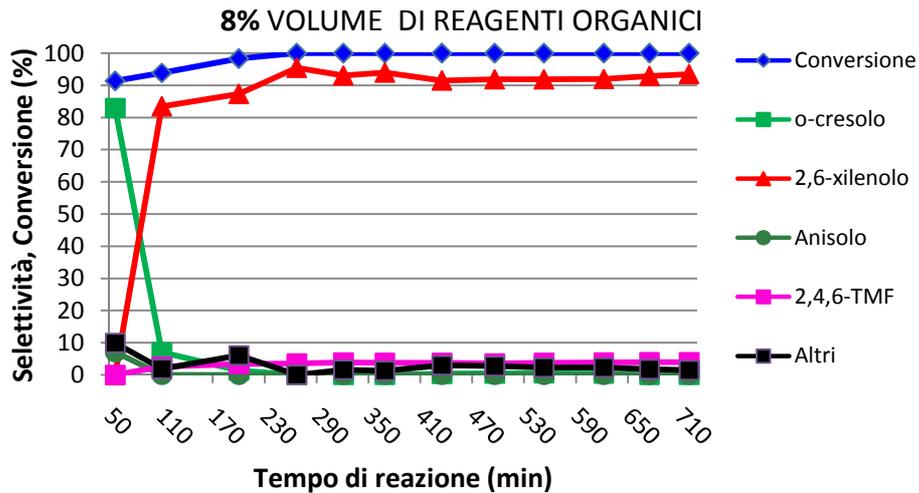


Figura 25 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Miscela di alimentazione: MeOH/PhOH 10/1; T=320°C; 8%vol di organico.

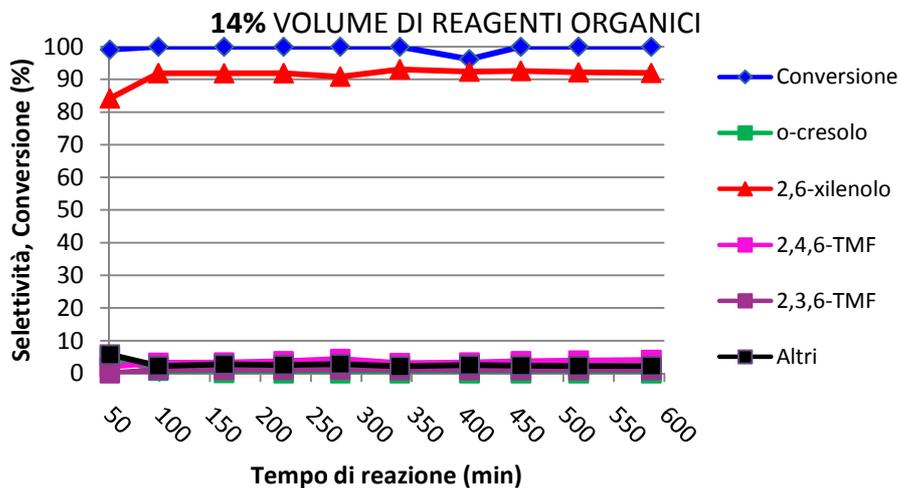


Figura 26 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Miscela di alimentazione: MeOH/PhOH 10/1; T=320°C; 14%vol di organico.

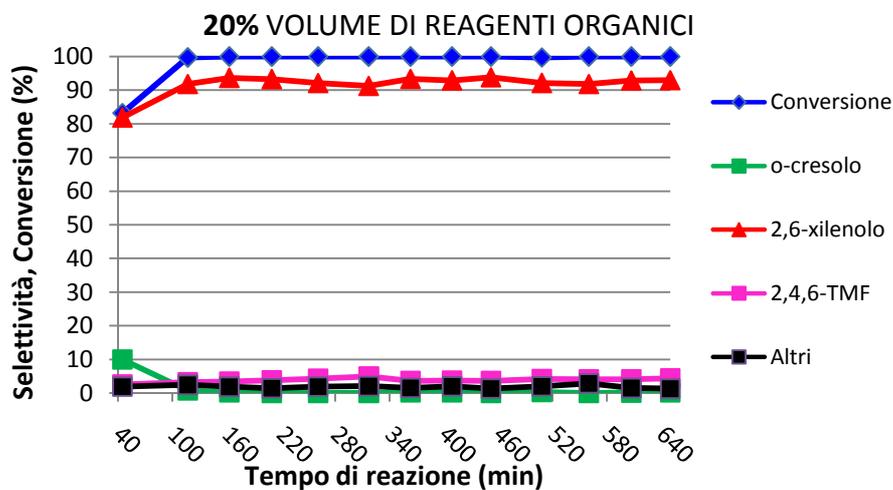


Figura 27 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Miscela di alimentazione: MeOH/PhOH 10/1; T=320°C; 20%vol di organico.

Dai grafici riportati (Figure 25-27) risulta evidente che non è possibile rintracciare alcuna significativa differenza di reattività derivante dall'alimentazione di percentuali differenti di organico nella miscela entrante, in quanto dopo un primo periodo di induzione, la conversione del fenolo diventa totale e la selettività del 2,6-xilenolo si attesta in tutti i casi su valori del 90% e per un 5% si ottiene 2,4,6-TMF e il resto non sono prodotti di interesse.

Queste prove dimostrano come il sistema catalitico utilizzato sia stabile nei confronti della disattivazione, in quanto anche miscele di alimentazione con percentuali elevate di reagenti vengono convertite efficacemente nei prodotti d'interesse.

3.4. REAZIONE DI 2,6-XILENOLO CON METANOLO SU V/Fe/O

Data la spiccata reattività dell'ossido misto V/Fe/O riscontrata da fenolo, si è pensato di condurre dei test catalitici alimentando come substrato aromatico direttamente il 2,6-xilenolo, insieme al metanolo, sia in presenza che in assenza di acqua (Figure 28 e 29).

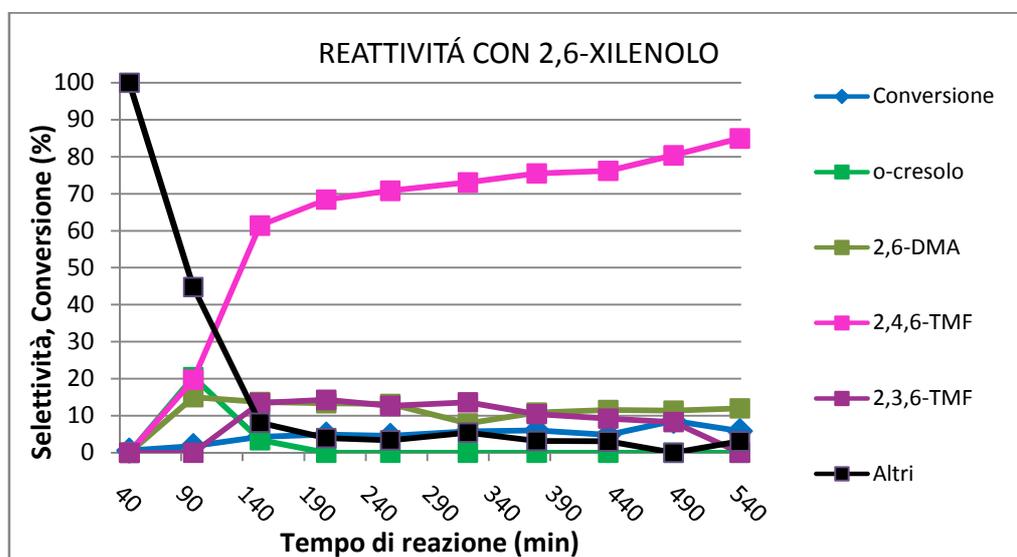


Figura 28 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Miscela di alimentazione: MeOH/2,6-xilenolo/H₂O 10/1/10; T=320°C.

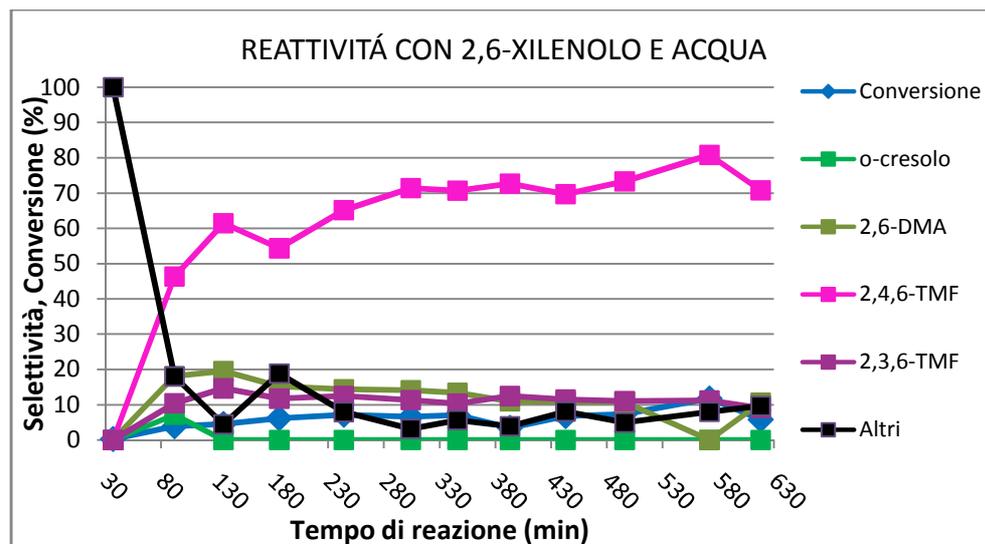


Figura 29 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Miscela di alimentazione: MeOH/2,6-xilenolo 10/1; T=320°C.

Dai grafici riportati nelle Figure 28 e 29 si può notare come l'attività dell'ossido misto V/Fe/O partendo da 2,6-xilenolo sia molto bassa: la conversione infatti si attesta a dei valori inferiori al 10%, mentre la selettività, è orientata prevalentemente verso la formazione dei prodotti trimetilati. La quantità di fenoli trimetilati ottenuti risulta essere, quindi, sostanzialmente confrontabile rispetto ai test condotti a partire da fenolo, nei quali la selettività ai trimetilati si attesta a valori del 5-10% e la conversione del substrato aromatico è completa. Ciò fa presumere che intervenga un effetto chimico di superficie che impedisce l'attacco in posizione para o meta di un terzo gruppo metilico, rispetto ad un motivo più strettamente legato all'attivazione dei reagenti o alle condizioni di reazioni utilizzate. La limitata formazione di prodotti trimetilati è attribuibile alla geometria di adsorbimento del 2,6-xilenolo sulla superficie catalitica, il quale probabilmente si adsorbe in maniera ortogonale alla superficie del catalizzatore rendendo difficilmente accessibile alla metilazione la posizione para dell'anello aromatico.

E' necessario notare inoltre come, in entrambi i grafici mostrati in precedenza, si abbia una selettività intorno al 15% in 2,6-DMA, ciò indica che il reagente aromatico subisce, in parte, metilazione sull'ossigeno fenolico. Complessivamente, anche in questo caso, non si riscontrano significative differenze nel condurre la reazione in presenza o in assenza di acqua.

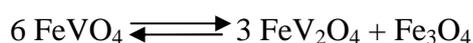
3.5. VERA NATURA DELLA FASE ATTIVA SU V/Fe/O

Dagli andamenti mostrati sul catalizzatore V/Fe/O, si osserva chiaramente che il catalizzatore fresco (FeVO_4) ad inizio reazione mostra un “tempo di induzione” di durata pari a circa 1-2 ore, durante il quale mostra un comportamento catalitico diverso da quello mostrato successivamente.

Questo suggerisce che il solido subisce inizialmente una modifica delle sue caratteristiche; abbiamo pertanto caratterizzato il catalizzatore dopo reazione, al fine di confrontarne le caratteristiche con quelle originali (Figura 19), da cui si è riscontrato che la fase iniziale FeVO_4 , cristallina triclinica, si trasforma in una struttura spinello.

A tal proposito, effettuando test di decomposizione del solo metanolo (cioè in assenza di fenolo), ci si è resi conto che il sistema catalitico giunge a regime dopo circa un’ora di reazione. Dal bilancio atomico sull’ossigeno (fatto confrontando il numero di moli di metanolo entranti per unità di tempo, con il numero di moli di prodotti contenenti atomi di ossigeno uscenti dal reattore), si osserva che il catalizzatore viene progressivamente ridotto, con perdita totale di circa il 25% del suo contenuto di ossigeno complessivo; questa perdita avviene nel corso della prima ora di reazione (Figura 30).

È importante notare come questa evidenza sperimentale, relativa alla perdita di ossigeno pari al 25%, sia in accordo con l’ipotesi della composizione dello spinello che si viene a formare dopo circa un’ora di reazione. Facendo una stima teorica della perdita di ossigeno che si ha nel passare da una fase bulk FeVO_4 ad un sistema misto FeV_2O_4 e Fe_3O_4 , considerando la seguente stechiometria:



si passerebbe in questo modo da un sistema costituito da 24 atomi di ossigeno ad uno con 16 atomi di ossigeno, registrando una perdita di ossigeno teorica del 33%, in accordo con quanto riscontrato sperimentalmente.

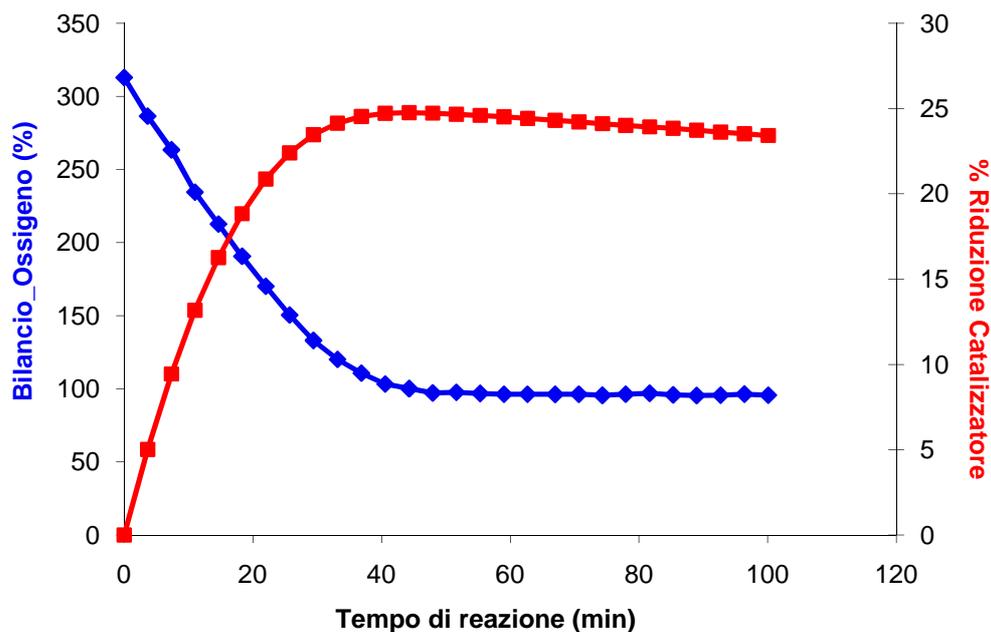


Figura 30 Andamento del bilancio atomico (%) sull'ossigeno e della riduzione del catalizzatore (%) in funzione del tempo di reazione (min).

Il bilancio sull'ossigeno, inizialmente dà valori superiori al 100% perché nella fase iniziale il catalizzatore è ancora ossidato ed, evidentemente, partecipa alla formazione dei prodotti ossigenati rilevati dal micro-GC (il bilancio sull'ossigeno si basa sugli atomi forniti dal metanolo, quindi il surplus è dovuto agli atomi di ossigeno forniti dal catalizzatore).

Successivamente, passato questo “tempo di induzione”, lo spinello ottenuto rimane attivo per tutta la durata delle prove catalitiche (circa 10 ore), senza alcuna evidenza di disattivazione.

A tale proposito, dato che dalle prove catalitiche non si riscontra disattivazione, si è effettuata una rigenerazione in-situ dell'ossido misto V/Fe/O “post-reazione”, riscaldando lentamente il sistema catalitico in flusso di aria (20 cm³/min) fino a 450°C, temperatura a cui rimane in isoterma per 3 ore. Anche visivamente è possibile riscontrare che il catalizzatore si è ri-ossidato dato che ritorna al colore arancione che mostra il catalizzatore “fresco”. Sul campione ri-ossidato è stata effettuata un'analisi XRD ed è stato accertato che si ripristina la fase triclina FeVO₄ (Figura 31).

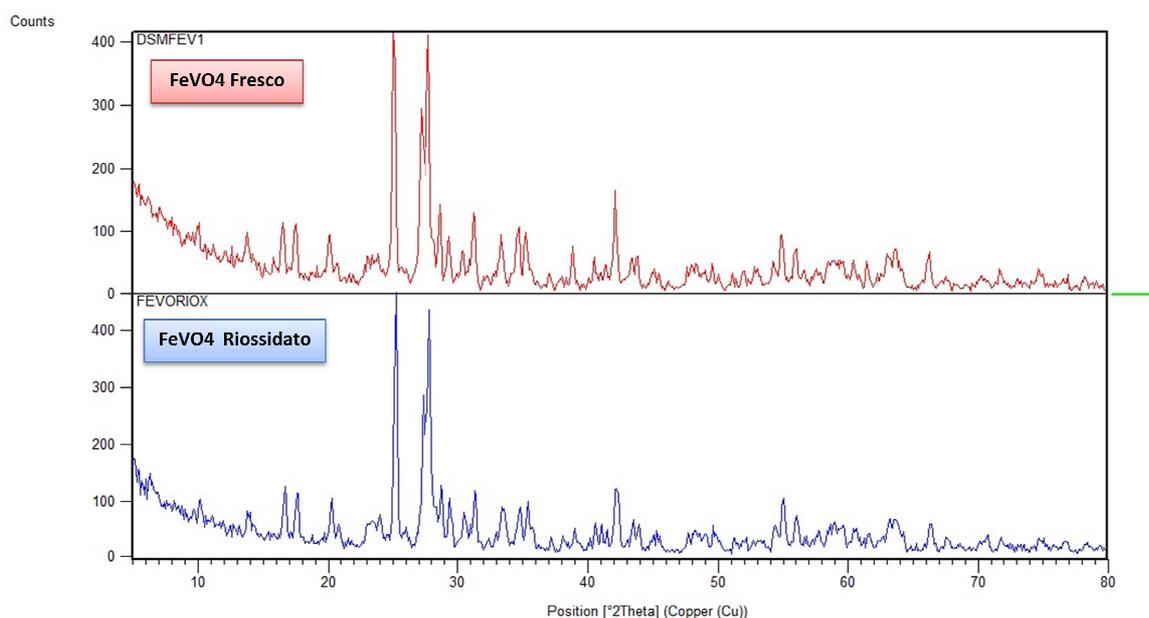


Figura 31 Confronto dei pattern di diffrazione ai raggi X sui campioni V/Fe/O “fresco” e ri-ossidato “post-reazione”.

3.6. CONFRONTO TRA V/FE/O, Fe_3O_4 , V_2O_5 E V_2O_3

Al fine di confrontare la reattività ottenuta sul sistema misto V/Fe/O con quella dei corrispettivi ossidi singoli, sono state svolte prove di reazione di metilazione del fenolo sia su magnetite (Fe_3O_4) che su pentossido di vanadio (V_2O_5).

Da tali test catalitici risulta che la magnetite è caratterizzata da una reattività molto meno marcata, mostrando una progressiva disattivazione del catalizzatore con una conversione che decresce dal 20 al 10% (Figura 32); al contrario V_2O_5 mostra una reattività sorprendentemente elevata, dando luogo a degli andamenti molto simili a quelli ottenuti utilizzando il sistema misto oggetto di studio (Figura 33).

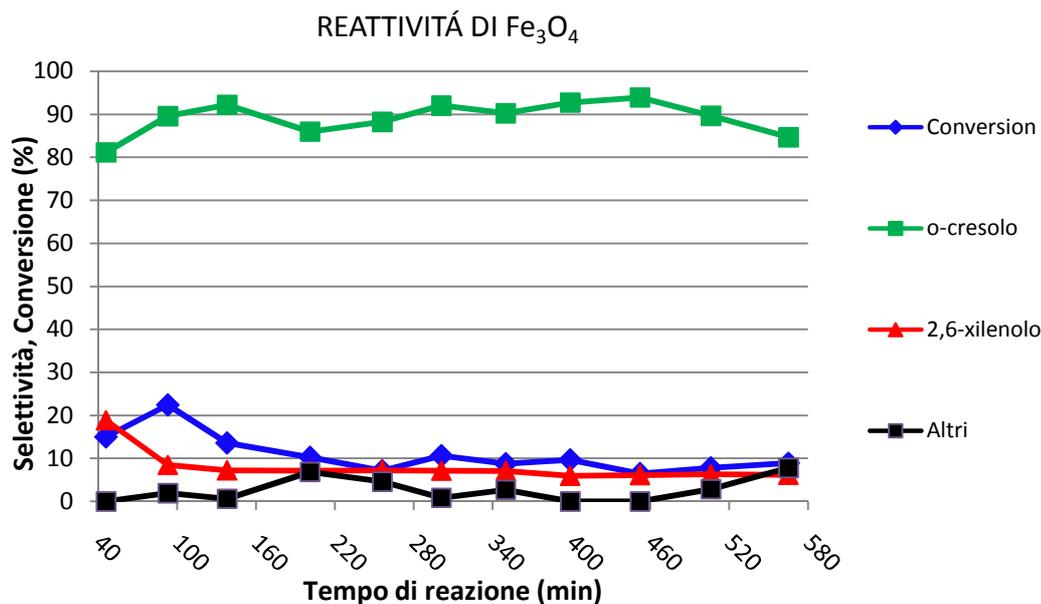


Figura 32 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Catalizzatore Fe_3O_4 . Miscela di alimentazione: MeOH/PhOH 10/1 $T=320^\circ C$.

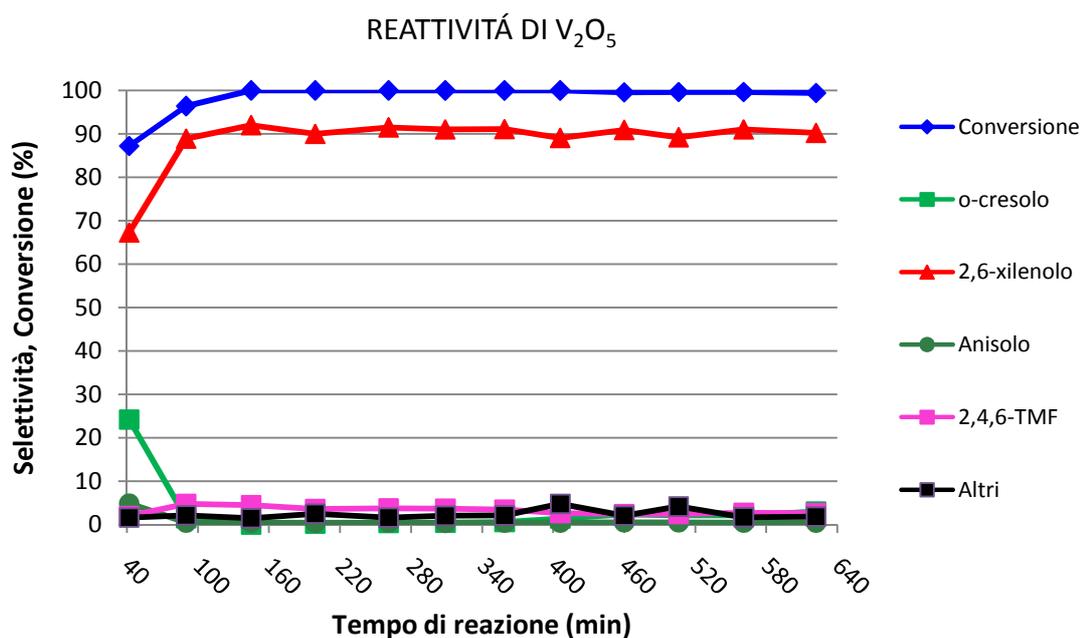


Figura 33 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Catalizzatore V_2O_5 . Miscela di alimentazione: MeOH/PhOH 10/1; $T=320^\circ C$.

Infine, è stata testata anche la reattività del triossido di vanadio (V_2O_3), con l'intento di scoprire qualcosa in più sulla composizione della fase attiva dell'ossido misto (Figura 34).

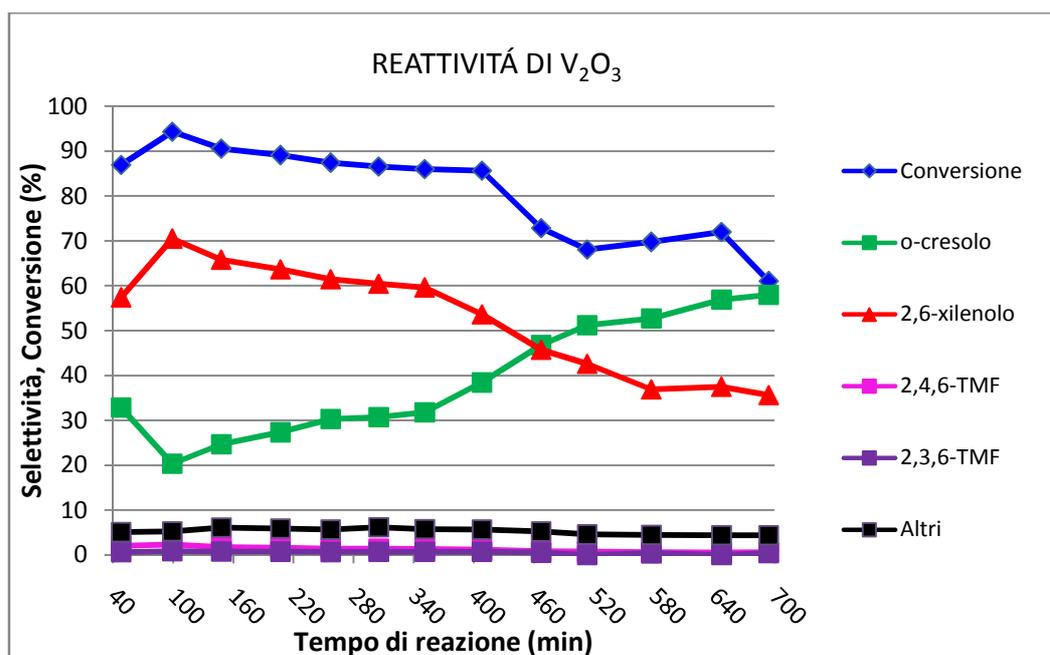


Figura 34 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Miscela alimentazione: MeOH/PhOH 10/1. T=320°C.

Anzitutto è evidente che, a differenza degli altri substrati catalitici a base di vanadio testati, il triossido di vanadio è meno attivo e tende a disattivare rapidamente. La disattivazione è evidente oltre che dall'andamento della conversione anche dall'inversione della selettività che inizialmente propende verso il composto di-metilato 2,6-xilenolo, mentre dopo 7 ore e mezza di reazione (460min) il prodotto prevalente è il composto mono-metilato o-cresolo. La selettività a composti trimetilati è di pochi punti percentuali, mentre la produzione di prodotti non d'interesse è del 5-8%.

Catalizzatori V/Fe/O e V₂O₅ a confronto

Essendo stata evidenziata la somiglianza di reattività tra V/Fe/O e V₂O₅, si è pensato di andare ad indagare il loro comportamento alimentando solo metanolo ed analizzando mediante un micro-GC i prodotti di decomposizione formatisi (Figure 35 e 36).

Da queste prove analizzate al micro GC non è stato possibile trovare delle significative differenze tra i due sistemi catalitici, anche se è stata riscontrata una maggior formazione di "residui carboniosi" su V₂O₅, inoltre le basse rese in H₂ e CO₂ ottenute su V₂O₅ fa ipotizzare che in assenza del ferro non sia possibile effettuare il reforming del metanolo e che, in generale, il ferro consenta di mantenere la superficie catalitica più pulita reagendo con acqua (resa in H₂O su V₂O₅ è più bassa del 10% che su V/Fe/O).

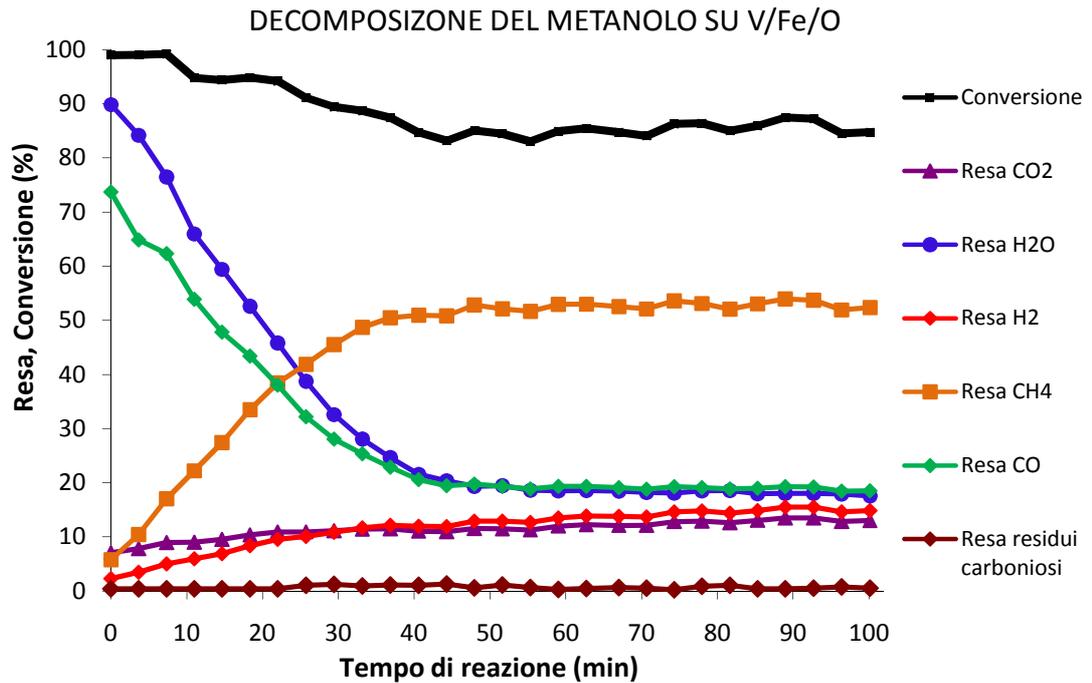


Figura 35 Andamento della conversione e delle rese in funzione del tempo di reazione. Catalizzatore V/Fe/O; $T=320^{\circ}\text{C}$, $\tau=1\text{s}$.

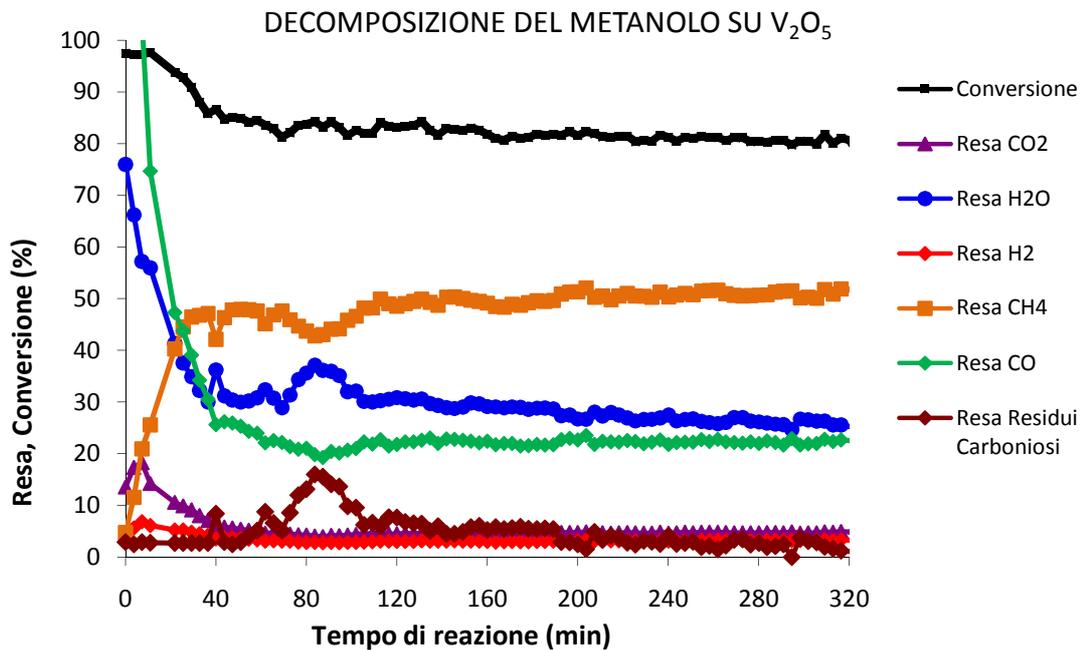


Figura 36 Andamento della conversione e delle rese in funzione del tempo di reazione. Catalizzatore V₂O₅; $T=320^{\circ}\text{C}$, $\tau=1\text{s}$.

Un'altra importante evidenza ottenuta dalle prove al micro GC è la formazione di formaldeide che conferma il fatto che sulla superficie di V/Fe/O il metanolo vada incontro a deidrogenazione a formaldeide e poi questa, in assenza di substrato aromatico,

decomponga o si trasformi in oligomeri che rimangono come residui sul catalizzatore (Figura 37).

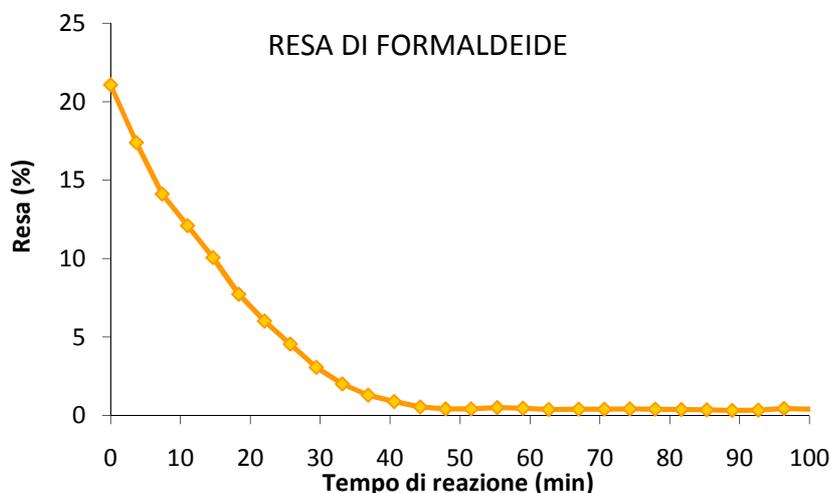


Figura 37 Andamento della resa di formaldeide in funzione del tempo di reazione. Catalizzatore V/Fe/O; $T=320^{\circ}\text{C}$, $\tau=1\text{s}$.

La presenza di formaldeide è stata rilevata anche su V_2O_5 , con un andamento sostanzialmente analogo a quello riportato in Figura 37, con la differenza che il valore iniziale in resa parte da circa il 14%.

Inoltre, sempre da queste prove effettuate alimentando solo metanolo, dal bilancio sull'ossigeno (vedere §3.5) è stato riscontrato che anche su V_2O_5 interviene durante la prima ora di reazione, la riduzione superficiale fino al 30% circa.

Per riscontrare delle differenze significative tra i due catalizzatori V/Fe/O e V_2O_5 , è stato necessario ridurre il rapporto di alimentazione dei reagenti metanolo/fenolo dal largo eccesso (10/1) al rapporto (2/1), valore stechiometrico per metilare il fenolo a dimetilfenolo.

In prima approssimazione gli andamenti su V_2O_5 (Figura 38) e su V/Fe/O (Figura 24) possono sembrare simili, tuttavia su V_2O_5 è riscontrabile l'avvio della disattivazione dall'andamento della conversione.

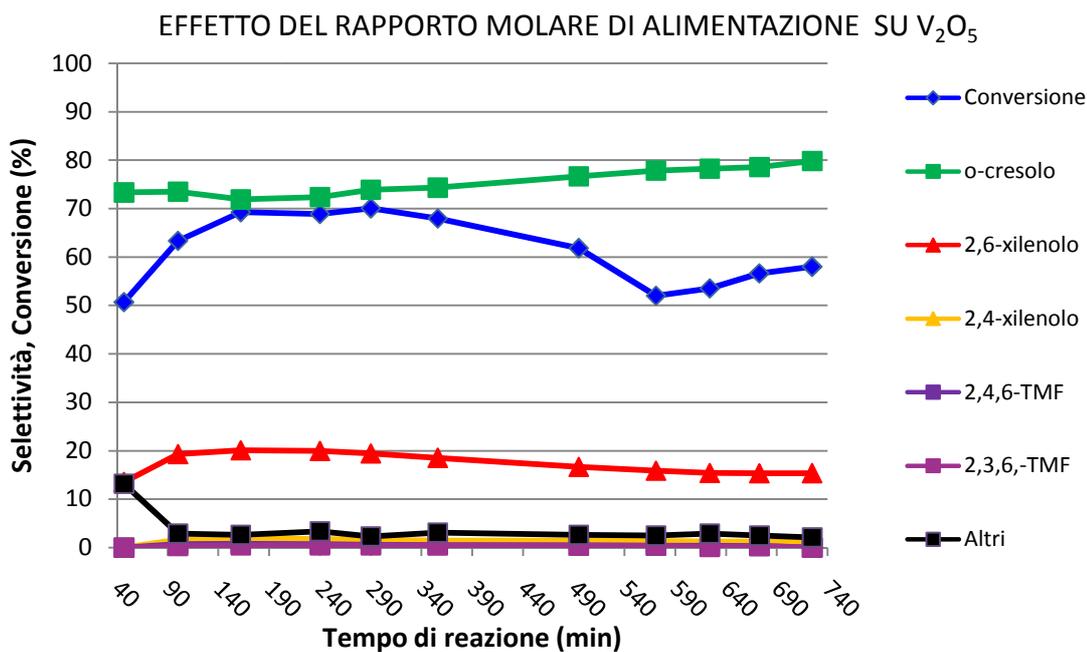


Figura 38 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Catalizzatore V_2O_5 . Miscela di alimentazione: MeOH/PhOH 2/1. $T=320^\circ C$.

Tuttavia, confrontando le selettività di Fe/V/O e V_2O_5 ottenute a parità di conversione (50%), alimentando i reagenti metanolo/fenolo in rapporto stechiometrico, si notano importanti differenze, illustrate in Figura 39.

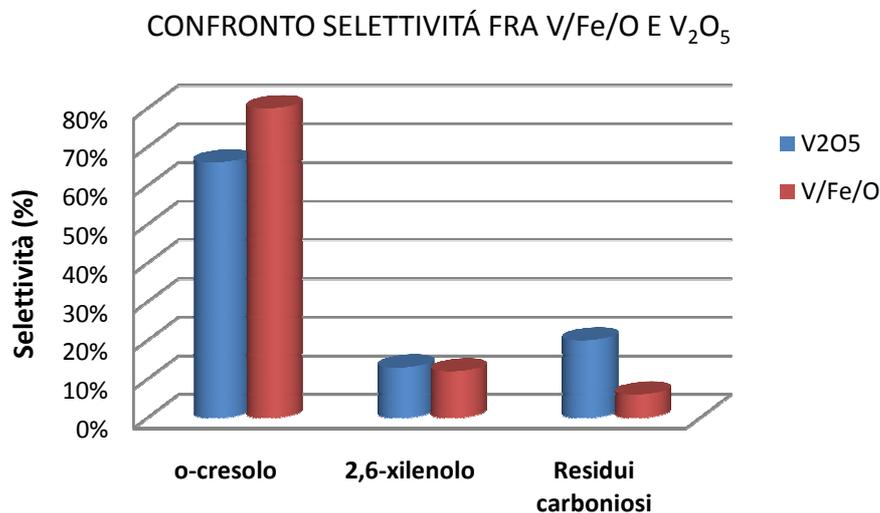


Figura 39 Confronto tra le selettività, ottenute a parità di conversione (50%), sui catalizzatori V_2O_5 e V/Fe/O.

Si osserva che i valori di selettività ottenuti con V_2O_5 sono inferiori, a causa della formazione di prodotti carboniosi (determinati dal bilancio atomico sul C); è importante notare che questi residui non si formano con il sistema Fe/V/O, ma non si formano nemmeno col catalizzatore a base di V_2O_5 quando si alimenta un eccesso di metanolo

(rapporto di alimentazione metanolo/fenolo 10/1). Questi dati forniscono due indicazioni importanti: (a) quando si alimenta una concentrazione relativamente elevata di fenolo si possono formare prodotti carboniosi derivanti probabilmente dalla condensazione o accoppiamento radicalico di composti fenolici; se invece si usa una concentrazione elevata di metanolo, la quantità di composti aromatici adsorbiti è inferiore, e questi fenomeni sono poco rilevanti; (b) nel caso del sistema misto Fe/V/O non si osservano questi fenomeni, nemmeno con rapporti di alimentazione metanolo/fenolo relativamente bassi. Questo può essere dovuto a due motivi tra loro diversi: (1) il Fe catalizza la reazione di reforming dei residui carboniosi, mediante reazione con il vapor d'acqua che si genera durante la reazione (si veda lo schema di Figura 15); (2) l'interazione tra i composti fenolici e la superficie del catalizzatore (determinata dalla basicità dell'ossido, cioè dalla capacità di dare interazione con il fenato che si forma per deprotonazione del fenolo) è diversa per i due sistemi, per cui, a parità di rapporto di alimentazione, la concentrazione di composti fenolici è diversa per i due catalizzatori.

In definitiva, questi dati dimostrano che il principale ruolo catalitico nel sistema Fe/V/O è giocato dallo ione V^{n+} (dove $n < 5$, perché per entrambi i catalizzatori si osserva una progressiva riduzione del metallo), ma lo ione Fe^{n+} ne modifica le caratteristiche di reattività, incrementandone le prestazioni in condizioni più favorevoli alla formazione di residui carboniosi, nelle quali si possono quindi avere fenomeni di disattivazione.

3.7. CONFRONTO TRA V/FE/O E MGO

Un altro aspetto interessante del mio studio di tesi riguarda il confronto della reattività tra un sistema catalitico caratterizzato da comportamento deidrogenante, quale è l'ossido misto V/Fe/O, con un sistema catalitico prevalentemente basico quale il MgO, impiegato industrialmente da BASF e General Electric¹¹, per la reazione di metilazione del fenolo con metanolo in fase gas.

Una prima importante differenza riguarda la temperatura operativa: per MgO (e per i sistemi a base di ossidi misti Mg/Me/O) bisogna mantenere una temperatura di reazione di almeno 400°C, mentre il sistema V/Fe/O mostra una marcata attività anche a temperature dell'ordine di 300°C.

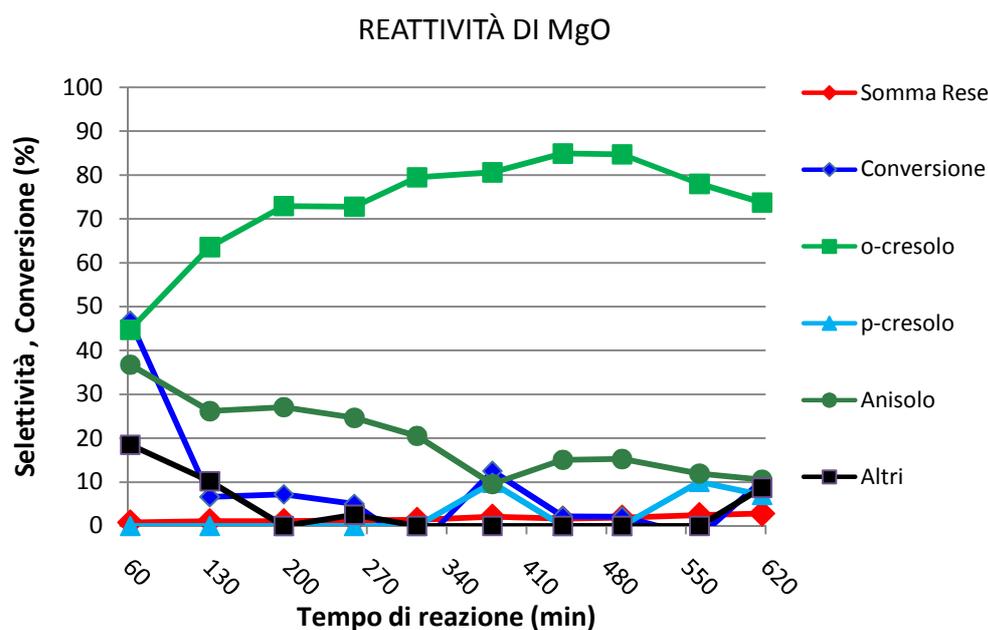


Figura 40 Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione. Miscela di alimentazione: MeOH/PhOH 10/1; T=400°C.

Dal test catalitico effettuato su un campione di MgO (Figura 40), si nota subito la scarsissima reattività del catalizzatore caratterizzato da valori di conversione estremamente bassi, di pochi punti percentuali. Questo purtroppo va ad inficiare l'accuratezza delle analisi, aumentando l'errore sperimentale ed impedendoci di ottenere un profilo di conversione attendibile (in alcuni casi si osservano valori di conversione anche negativi). Tuttavia è evidente che il sistema catalitico tende a disattivare. I valori di conversione più elevati registrati in questa prova, non sono veritieri in quanto sono dovuti ad un effetto di adsorbimento del fenolo sulla superficie del MgO, tant'è che questi "picchi" di conversione intervengono ad inizio reazione, quando la superficie è ancora "pulita" e al primo punto dopo la notte, in cui sotto flusso di inerte, i composti adsorbiti sulla superficie sono stati lentamente desorbiti liberando nuovamente i siti attivi del catalizzatore. In questo caso è più affidabile l'andamento della somma rese. La scarsa attività è anche individuabile dai prodotti formati in prevalenza: l'o-cresolo e l'anisolo.

3.8. STUDIO DI SUPERFICIE MEDIANTE SPETTROSCOPIA IR

Per avere delle informazioni sulla modalità di adsorbimento del reagente aromatico, il fenolo, sulle superfici catalitiche sono state effettuate delle prove di spettroscopia IR sui catalizzatori V/Fe/O e su MgO.

Inizialmente sono stati registrati gli spettri IR del solo fenolo in modo da avere un “bianco” delle vibrazioni relative al reagente tal quale.

Registrare un spettro completo del fenolo in grado di costituire un riferimento per tutte le zone di interesse è molto complesso, perciò si è scelto di utilizzare due diversi metodi tra loro complementari:

- (i) il fenolo è stato fuso e depositato sulla pasticca di KBr, così facendo si è ottenuto uno spettro che riporta chiaramente le bande rappresentative delle zone degli stretching dei C-H, dei C-C aromatici, del C-O e dei C-H bending; tuttavia l'elevata concentrazione del fenolo e quindi le forti interazioni tra le molecole stesse, porta alla formazione di bande di overtone e allarga in maniera considerevole la banda di stretching dell'OH ossidrilico.
- (ii) il fenolo è stato sciolto in diclorometano (DCM), in concentrazione 0,1M, quindi introdotto in un'apposita cella di NaCl per l'analisi di soluzioni organiche; lo spettro del fenolo è stato quindi ottenuto per differenza tra lo spettro della soluzione e lo spettro del solo solvente permettendoci di ottenere una banda relativa agli stretching O-H molto ben definita; tuttavia in questo modo alcune bande molto intense del solvente portano alla saturazione del segnale facendoci perdere completamente sensibilità in alcune zone dello spettro (attorno a 1420, 1250, 900 e da 800 a 700 cm^{-1}).

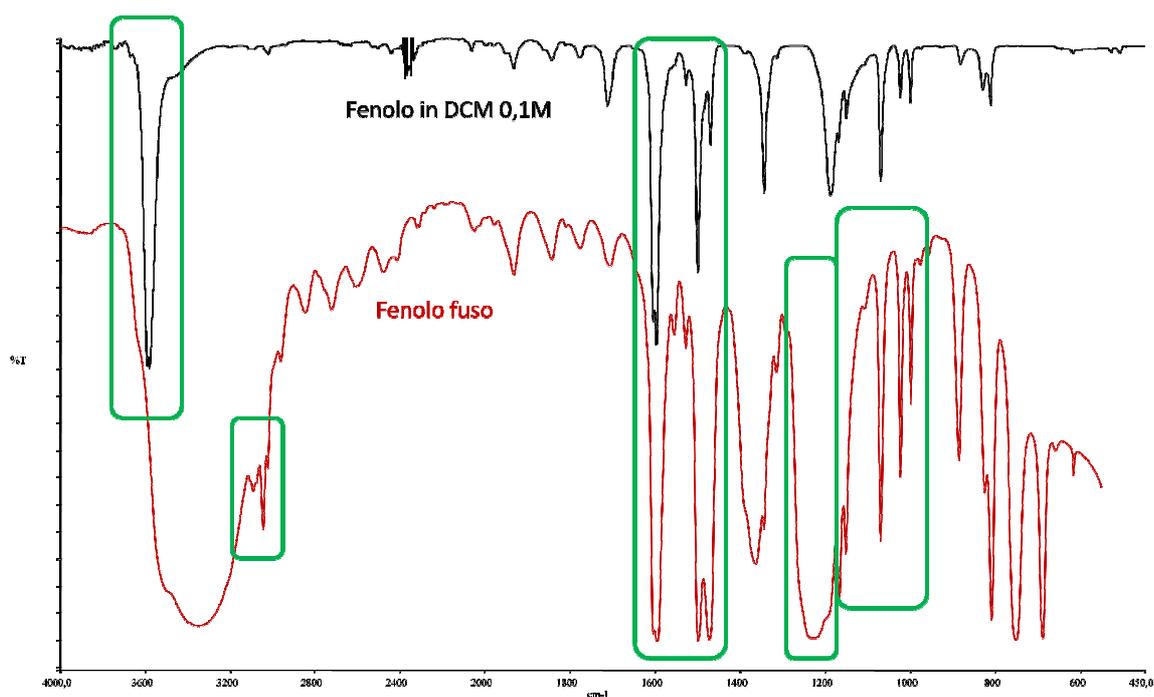


Figura 41 Spettri IR del fenolo. Zone caratteristiche del fenolo, da sinistra: stretching O-H, C-H, C-C, C-O e bending C-H.

Le modalità operative con cui sono state effettuate tali prove di adsorbimento e desorbimento di fenolo, sotto vuoto, registrate da spettri IR, sono descritte nel paragrafo 5.4. della *parte sperimentale*.

Essendo stato accertato che la fase cataliticamente attiva in reazione è la forma ridotta FeV_2O_4 , per effettuare tali prove di adsorbimento ed analisi IR, si è cercato ottenere il catalizzatore in forma ridotta. Inizialmente un'aliquota di catalizzatore V/Fe/O "fresco" è stato messo sotto flusso di idrogeno a 320°C per due ore; tuttavia l'analisi XRD ha rivelato che la fase non si è ridotta a quella desiderata di FeV_2O_4 . Quindi si è optato per effettuare la prova IR adsorbendo fenolo su un'aliquota di catalizzatore "post-reazione", tuttavia non è stato possibile condurre l'analisi con esito positivo per via del colore molto scuro del catalizzatore dovuto da una parte al vanadio ridotto, dall'altra alla presenza di residui carboniosi sulla superficie catalitica; questi fattori hanno ridotto la trasmittanza a pochi punti percentuali impedendoci di ottenere degli spettri significativi. Così, si è optato per condurre l'analisi su pastiglie di catalizzatore costituite da V/Fe/O "fresco" (Figura 42).

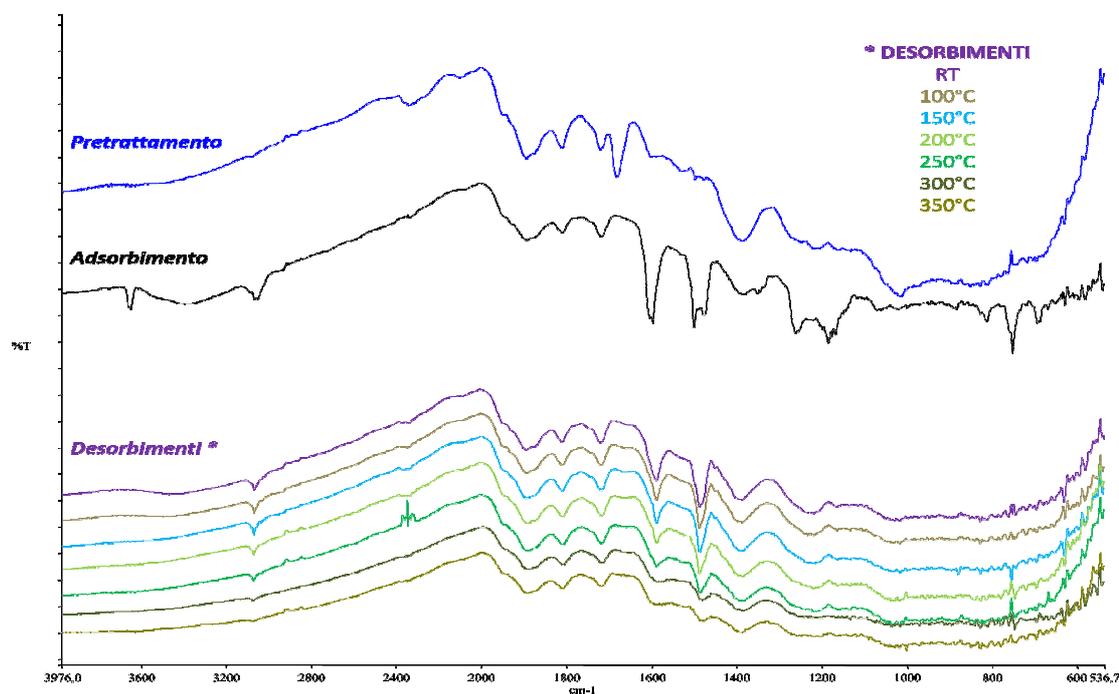


Figura 42 Spettri IR V/Fe/O nelle varie fasi di analisi: pretrattamento, adsorbimento e desorbimento alle diverse temperature (ambiente, 100°C , 150°C , 200°C , 250°C , 300°C e 350°C).

Dagli spettri registrati, si osserva come il fenolo si adsorba in maniera limitata sul catalizzatore tramite interazioni deboli, prevalentemente sottoforma di fenolo indissociato, infatti appena si riapplica il vuoto (post-adsorbimento) osserviamo una

consistente rimozione di reagente con conseguente abbattimento delle intensità delle bande. Questo è probabilmente un primo indizio che chiarisce il motivo per cui non si osserva disattivazione del catalizzatore durante le ore di reazione.

Dal confronto degli spettri IR del fenolo tal quale con gli spettri di adsorbimento/desorbimento del fenolo su V/Fe/O, si possono riscontrare le seguenti evidenze significative:

- La banda relativa agli stretching O-H a 3655cm^{-1} scompare;
- si ha un'unica banda a 3060cm^{-1} , relativa agli stretching dei C-H; delle cinque bande che compaiono sullo spettro del fenolo relative agli stretching dei C-H aromatici se ne ottiene una sola poiché in tutti i casi almeno uno dei C-H aromatici vicini all'atomo di carbonio legato all'ossigeno fenolico (in posizione orto) è coinvolto negli stretching descritti dalle cinque bande;
- gli stretching dei C-C aromatici sono poco perturbati;
- lo stretching del C-O risulta invece perturbato, segno che c'è interazione con la superficie;

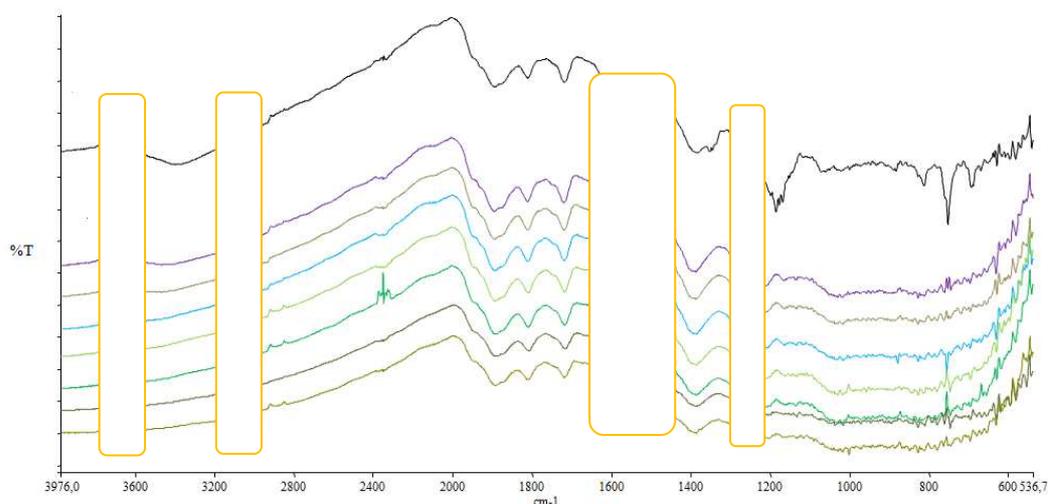


Figura 43 Adsorbimento del fenolo e desorbimenti a diverse temperature (dall'alto verso il basso RT, 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C e 350°C)

Il fatto che il legame C-O sia perturbato, che scompaia del tutto la banda relativa agli stretching O-H e che gli stretching aromatici C-C siano poco perturbati, porta alla formulazione di diverse ipotesi:

- il fenolo inizialmente ricopre la superficie sottoforma di molecola indissociata; mentre, una volta applicato il vuoto, la specie che rimane adsorbita è costituita dallo ione fenato;

- il fenolo interagisce sulla superficie assumendo una posizione ortogonale rispetto alla stessa, questo può spiegare la difficoltà osservata nell'ottenere prodotti trimetilati, infatti nonostante la grande reattività mostrata dal sistema, la posizione in para dell'anello aromatico risulta inaccessibile per l'ulteriore metilazione.

Lo stesso tipo di analisi è stato condotto su MgO. In Figura 44 vengono riportati gli spettri di desorbimento.

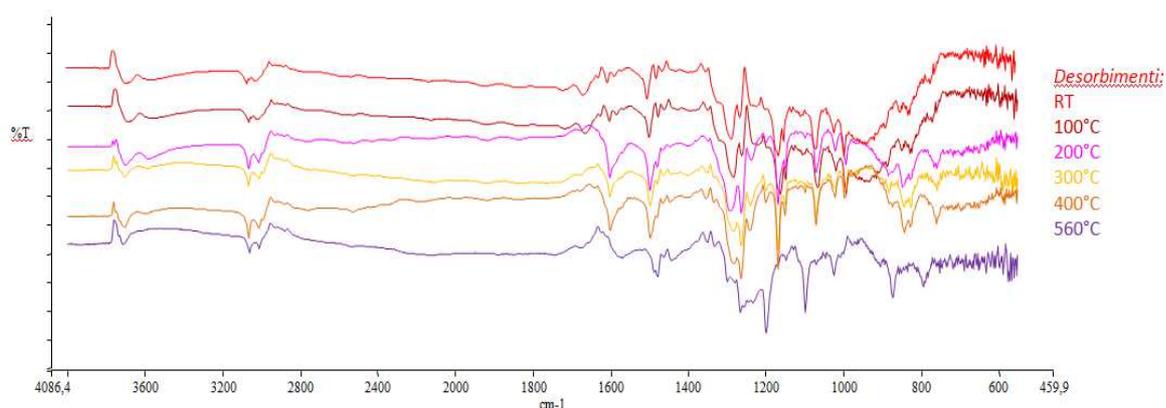


Figura 44 Spettri IR dei desorbimenti del fenolo su MgO.

Una prima differenza significativa sono le temperature di trattamento del campione cui si giunge rispetto al V/Fe/O: su MgO si superano i 500°C mentre su V/Fe/O si è scelto di arrivare ad un massimo di 320°C (corrispondenti alla temperatura di reazione) oltre i quali il catalizzatore andava incontro ad imbrunimento rilevanti con conseguente perdita di trasmittanza. Inoltre su MgO rimangono tracce di fenolo anche negli spettri di desorbimento registrati a temperature più elevate, mentre su V/Fe/O già a temperatura ambiente si vede che la quantità di fenolo adsorbito è significativamente diminuita. Questa evidenza ribadisce la maggior forza di interazione attrattiva esercitata da parte dei siti attivi basici del MgO sugli anioni fenato. Questo spiega anche la forte tendenza del MgO a disattivare e dare bassa reattività, a causa del chemisorbimento troppo forte del fenato.

Al fine di facilitare l'esposizione dei risultati ottenuti vengono di seguito riportate le figure relative alle zone di interesse, in modo da focalizzarle meglio e vi si sovrappone anche lo spettro del fenolo tal quale.

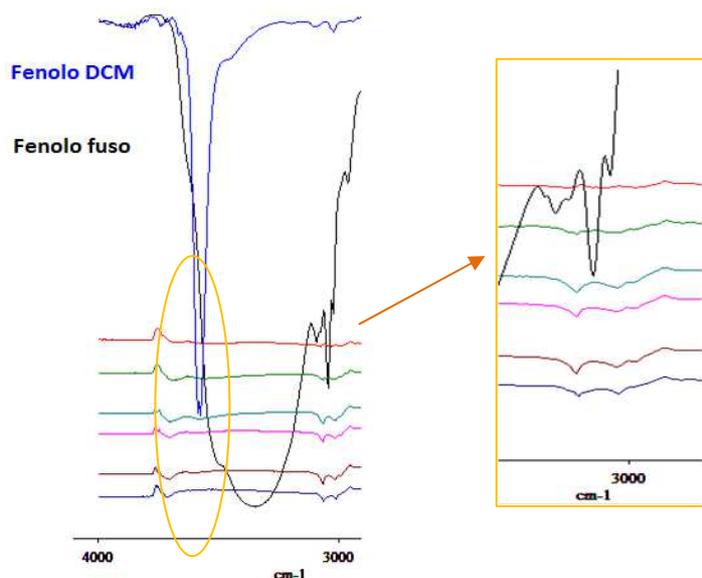


Figura 45 Zone relative a O-H stretching (sinistra) e C-H stretching (destra); i profili di desorbimento sono ordinati in modo che la temperatura di desorbimento aumenti dall'alto verso il basso.

Dalla Figura 45 si può riscontrare che su MgO la banda relativa agli stretching O-H è sempre presente, dovuta in parte ai gruppi ossidrilici della superficie del catalizzatore, tuttavia tale banda risulta spostata verso sinistra, dimostrazione del fatto che gli stretching O-H risultano perturbati rispetto la banda del fenolo tal quale.

Gli stretching dei C-H aromatici sono molto poco evidenti e per quello che si vede risultano spostati verso sinistra, anch'essi perturbati dall'interazione con la superficie; probabilmente la forte interazione con la superficie del catalizzatore riduce l'intensità di tali vibrazioni.

Le bande relative ai C-C stretching non sono molto evidenti e non risultano spostate. La banda dello stretching del C-O (1200cm^{-1}), invece risulta perturbata in quanto si osserva uno spostamento verso più alti numeri d'onda. Infine C-C stretching e C-H bending risultano poco perturbati (Figura 46).

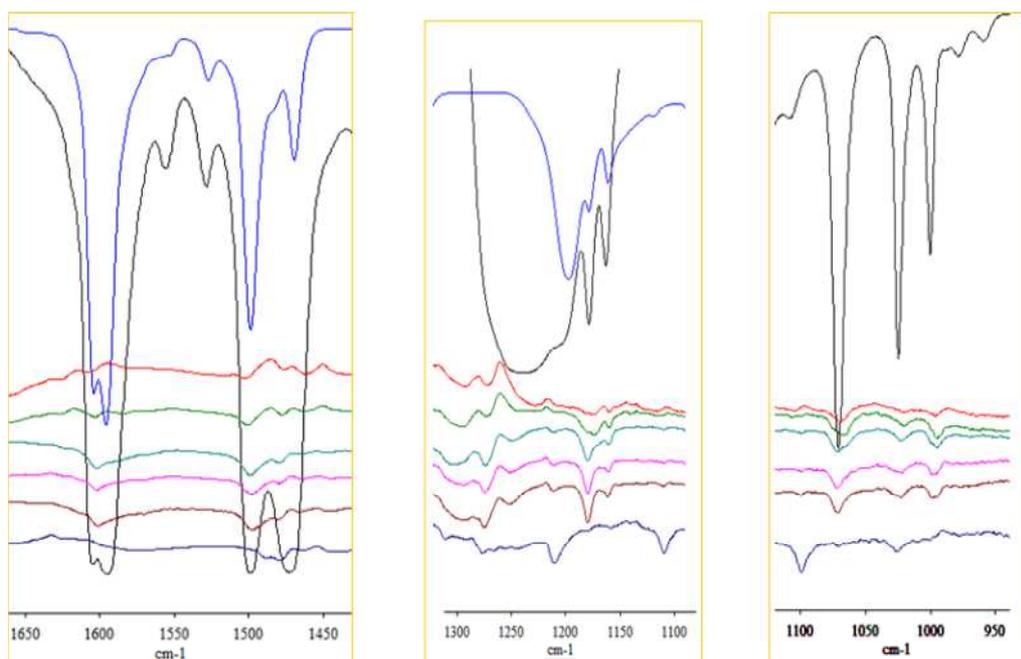


Figura 46 Zone relative a C-C stretching (sinistra), C-O stretching (centro) e C-C stretching e C-H bending (destra); i profili di desorbimento sono ordinati in modo che la temperatura di desorbimento aumenti dall'alto verso il basso.

Da questi dati si evince che anche su MgO il fenolo viene adsorbito come ione fenato, in posizione ortogonale rispetto alla superficie catalitica (Figura 47); anche in letteratura viene riportato che il fenolo su MgO si adsorbe perpendicolarmente.¹¹

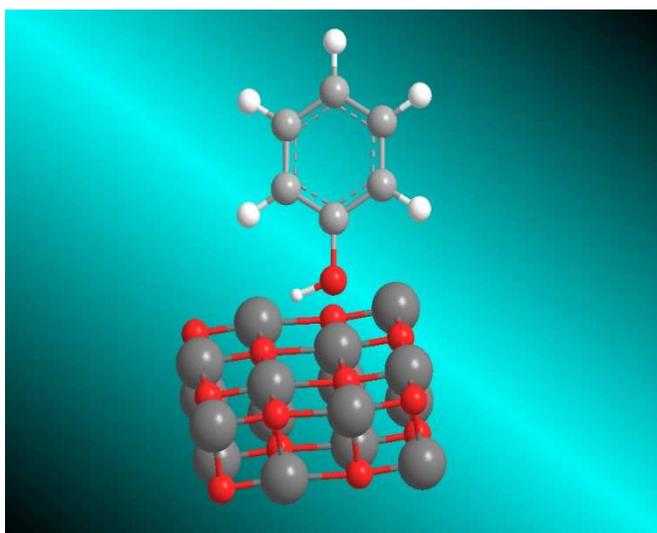


Figura 47 Schema di adsorbimento ortogonale del fenolo, su MgO

4. CONCLUSIONI

Il lavoro di tesi ha portato ai seguenti risultati:

- è stato dimostrato come nella reazione di metilazione del fenolo i sistemi catalitici a base di ossidi misti di V e Fe siano molto attivi e non mostrino segni di disattivazione su tempi di reazione pari a circa 10 ore;
- questo è probabilmente dovuto sia alla capacità degli ioni ferro e vanadio di catalizzare lo stadio di deidrogenazione del metanolo a formaldeide (il vero agente “alchilante”), sia alla minor basicità dei siti superficiali, che rendono l’adsorbimento dei composti fenolici meno forte rispetto ai catalizzatori di tipo basico (es. MgO) limitando i fenomeni di disattivazione;
- la selettività nei vari prodotti è modulabile modificando il rapporto di alimentazione dei reagenti, a seconda che si desideri ottenere preferibilmente 2,6-xilenolo oppure *o*-cresolo;
- il catalizzatore, inizialmente costituito da FeVO_4 , subisce durante la prima ora di reazione una progressiva riduzione, che conduce alla formazione di una fase stabile e attiva, costituita da uno spinello di tipo coulsonite, FeV_2O_4 come componente principale;
- si è studiata anche la reattività degli ossidi singoli di ferro e vanadio, ed è stata palesata la considerevole differenza di reattività tra i due catalizzatori: l’ossido di vanadio ha mostrato una reattività molto simile a quella del sistema misto, contrariamente alla magnetite che risulta essere poco attiva.

5. PARTE SPERIMENTALE

In questo capitolo vengono illustrate le tecniche, l'impianto di laboratorio e gli strumenti d'analisi utilizzati per svolgere il lavoro sperimentale. Vengono inoltre illustrati i metodi di sintesi dei sistemi catalitici studiati e la caratterizzazione effettuata sugli stessi.

5.1. TEST CATALITICI

5.1.1. Caratteristiche dell'impianto di laboratorio

L'impianto di laboratorio su cui sono state condotte le prove di reattività può essere suddiviso in tre zone:

- zona di alimentazione dei reagenti;
- zona di reazione;
- zona di campionamento.

Nella *zona di alimentazione* sono presenti dispositivi in grado di impostare le condizioni di alimentazione come la portata in ingresso di reagenti ed il flusso d'inerte; gli elementi costituenti tale zona sono di seguito elencati:

- Mass flow meter, strumento che regola e mantiene costante la portata del gas carrier. L'inerte utilizzato nell'impianto è azoto.
- Flussimetro a bolle posto a valle del mass flow meter al fine di controllare che la portata d'inerte pre-impostata corrisponda al flusso realmente erogato.
- Pompa ad infusione ad alta precisione, Kd Scientific 100, utilizzata per regolare la portata in ingresso al reattore della miscela reagente posta nella siringa fissata opportunamente su tale pompa.
- Manometro, consente di rilevare eventuali incrementi di pressione all'interno dell'impianto dovuti ad esempio a ostruzioni delle linee.
- Linea termostata costituita da un tubo in acciaio che collega il punto di miscelazione dei reagenti con il gas inerte alla linea in ingresso del reattore, mantenuta a temperatura costante di 250°C per mezzo di fasce riscaldanti.

La zona di reazione è costituita da un reattore in vetro del diametro di 1.5cm e lungo 46.5cm; all'interno del reattore si inserisce un porta termocoppia in vetro che rivela la temperatura del letto catalitico; il letto catalitico è costituito da 1cm³ di catalizzatore sottoforma di pellets di granulometria da 30 a 60 mesh ed è posto a circa 20cm dal fondo

del reattore. Il reattore a sua volta è inserito all'interno di un forno riscaldante tubolare, modello MTF 12/25/250 della Carbolite.

L'uscita dal reattore viene mantenuta ad una temperatura di 250°C da una fascia riscaldante allo scopo di evitare la condensazione di prodotti alto bollenti prima della zona di raccolta e campionamento.

La zona di campionamento è costituita da un gorgogliatore in vetro contenente alcool iso-propilico (2-propanolo) in cui si solubilizzano i prodotti di reazione che andranno poi periodicamente analizzati tramite gas-cromatografia. È anche presente un'uscita per i prodotti incondensabili che solitamente vengono inviati al vent ma che, se necessario, possono essere campionati tramite apposita siringa per gas ed analizzati al rivelatore TCD.

Il controllo della temperatura delle fasce riscaldanti poste nelle diverse zone dell'impianto viene fatto attraverso un controllore di temperatura che, collegato a termocoppie inserite tra le fasce, regola la corrente erogata e mantiene costante la temperatura impostata.

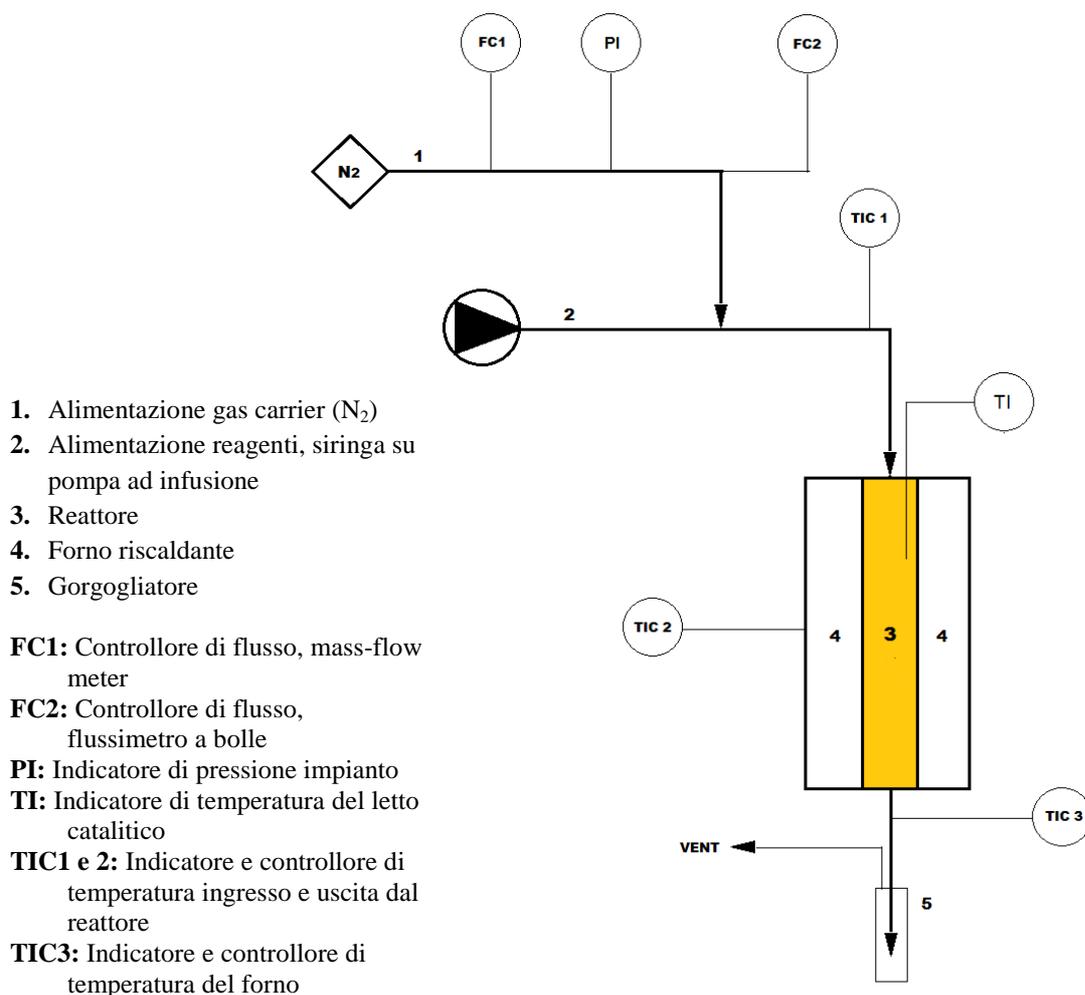


Figura 48. Schema dell'impianto di laboratorio

5.1.2. Procedure operative

Per ciascun test catalitico la raccolta dati viene effettuata come di seguito descritto.

Una volta caricato l'impianto con il catalizzatore, per prima cosa si dà corrente elettrica all'impianto, si imposta il valore di portata dell'inerte e si accendono le fasce riscaldanti ed il forno avendo cura di controllare che le rispettive termocoppie siano state inserite correttamente. Lentamente si raggiungono le temperature di lavoro: 250°C per le fasce riscaldanti, mentre per il forno si imposta un valore che dipende dalla temperatura a cui si vuole condurre la reazione. Una volta raggiunte le temperature impostate si attende che la temperatura sul letto catalitico sia stabile. A questo punto si collega un gorgogliatore riempito di iso-propanolo che funge da raccogliitore in fondo al reattore. Lo scarico degli incondensabili viene inviato al vent (tubo di gomma collegato con la cappa).

Prima di iniziare l'erogazione della miscela reagente al reattore, si procede andando a tarare la portata impostata della pompa.

Per fare ciò la siringa viene opportunamente montata sul pistone e la miscela viene fatta eluire per circa 30 minuti in un vial precedentemente tarato. Andando a ripesare il vial alla fine di questa procedura si riesce a ricavare il flusso esatto di miscela che eluisce dall'ago della siringa (g/min). L'ago della siringa, contenente la miscela di alimentazione, viene quindi inserito nel tubo di alimentazione che va al reattore tramite un raccordo a tre vie, che convoglia anche l'ingresso dell'inerte, quindi si avvia l'erogazione della miscela.

I campionamenti degli accumuli vengono effettuati all'incirca ogni ora. Cessato il tempo di accumulo, il gorgogliatore viene staccato e se ne riposiziona immediatamente un altro in modo da riavviare immediatamente la reazione; la soluzione contenuta nel gorgogliatore viene versata in un matraccio da 25mL, portata a volume ed infine si aggiungono 20µL di decano come standard interno. A questo punto la soluzione è pronta per l'analisi.

5.1.3. Analisi dei prodotti

I composti accumulati in soluzione di isopropanolo durante la reazione, sono stati analizzati mediante un gas cromatografo (GC), modello Thermo Focus GC. Quando necessario, si è fatto ricorso anche ad un gas cromatografo con annesso rivelatore di massa (GC-MS).

Gas Cromatografo, GC

La gas cromatografia, prende il nome dalla fase mobile che è appunto in fase gassosa; tale gas è detto gas di trasporto (gas carrier). Le miscele da analizzare possono essere costituite da gas, da liquidi o da solidi sciolti in solventi volatili; i liquidi e i solidi devono però essere vaporizzabili e, soprattutto, termostabili. La termostabilità alla temperatura di vaporizzazione è un requisito molto importante: se i composti da analizzare sono soggetti a decomposizioni termiche, verranno analizzati i prodotti di pirolisi e non i composti di partenza.

Le fasi stazionarie sono contenute in colonne (impaccate e capillari) e possono essere:

- solidi attivi e/o setacci molecolari che operano con meccanismo di adsorbimento e/o esclusione, nota come cromatografia gas-solido (GSC)
- Liquidi supportati su solido inerte (o solo liquido) nelle colonne capillari WCOT, con meccanismo di ripartizione, nota come cromatografia gas liquido (GLC).

In Figura 49 è riportato uno schema a blocchi di un gascromatografo.

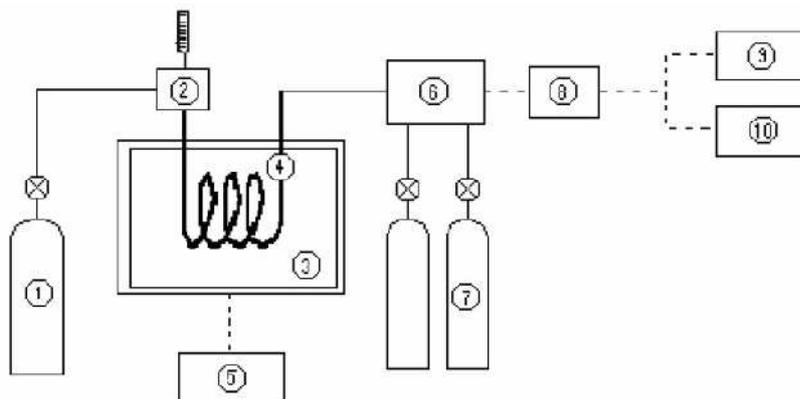


Figura 49 Schema di un gas-cromatografo. 1) bombola gas carrier 2) blocco iniettore 3) camera colonne 4) colonna gascromatografica 5) sistema elettronico di controllo della temperatura della camera con "programmatore lineare della temperatura" 6) rivelatore 7) bombole gas puri a servizio del rivelatore (2 bombole per il rivelatore FID) 8) elaborazione elettronica del segnale del rivelatore 9) Registratore 10) integratore-calcolatore dedicato o PC interfacciato al gascromatografo.

L'iniettore termostato alla temperatura di vaporizzazione è situato in testa alla colonna. In esso viene depositato e vaporizzato (ed eventualmente ripartito) il campione prima di entrare nella colonna stessa; solitamente viene termostato ad una temperatura superiore al più alto bollente dei componenti la miscela.

Esistono due tipi di iniezione, split (che è la modalità scelta) e splitless: il primo ha la funzione di spurgare una frazione del campione mentre il secondo invia direttamente l'analita in colonna.

Lo split si usa quando il campione è molto concentrato e potrebbe saturare la risposta

del detector, mentre lo splitless si usa per aumentare le quantità di campione che giungono al rivelatore, quindi aumentare il segnale di risposta.

La sezione in cui è posta la colonna è una camera termostata, forno ventilato, in grado di garantire temperature costanti di esercizio. Un sistema elettronico di controllo (programmatore lineare di temperature multi-rampa) consente di programmare non solo cicli di lavoro isotermi ma anche cicli costituiti da più fasi isoterme a temperature diverse, con passaggi da un'isoterma all'altra con velocità di riscaldamento (C°/min) diverse.

Il gas cromatografo utilizzato è dotato di un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID, Flame Ionization Detector). Il gas effluente dalla colonna viene bruciato in una fiamma di idrogeno e aria, in presenza di un eccesso stechiometrico dell'ossigeno rispetto l'idrogeno. Nella fiamma, i vapori combustibili vengono caricati elettricamente producendo ioni che vengono raccolti sulla superficie del detector (un anello di metallo sensibile) tramite un collettore. Viene così prodotta una corrente elettrica che, amplificata, rappresenta il segnale del detector. La differenza tra il segnale dato dal gas puro e quello contenente la sostanza separata, rappresenta un picco.

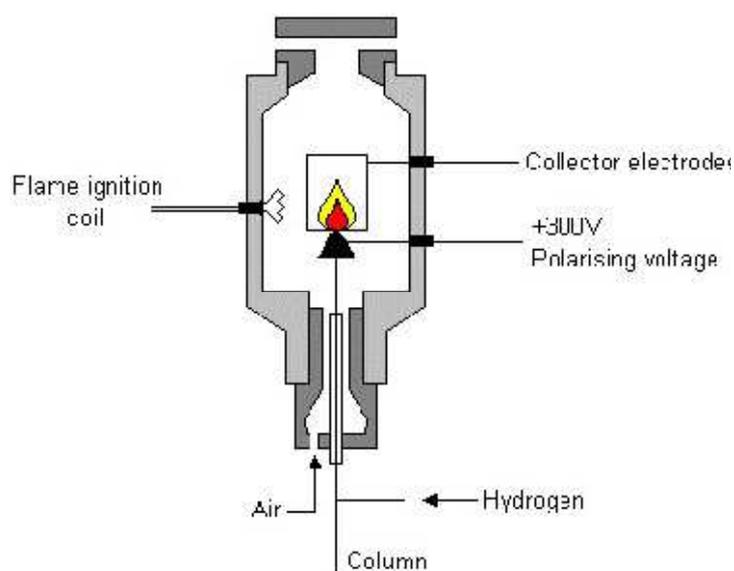


Figura 50. Schema di un rivelatore a ionizzazione di fiamma.

Specifiche con cui si è operato:

- colonna apolare Agilent HP-5 (5% Fenil – 95% metilsilossano), dimensioni 25m X 320 μm X 1.05 μm ;

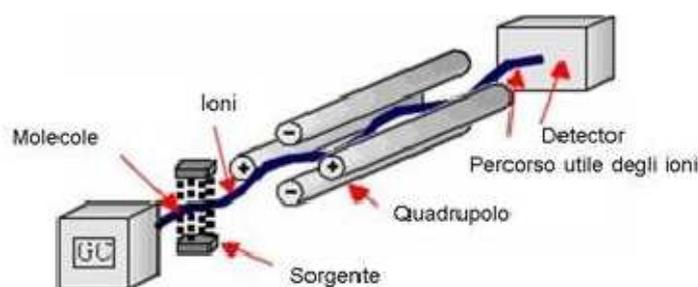
- gas carrier, azoto;
- rivelatore a ionizzazione di fiamma alla temperatura di 280°C;
- iniettore mantenuto ad una temperatura di 280°C ed in modalità split (30:1); flusso di azoto erogato 36mL/min;
- volume di soluzione iniettata per ciascuna analisi è di 0,5µL;
- programmata di temperatura (30min): il forno rimane in isoterma a 50°C per due minuti, poi inizia la rampa di 10°C/min fino a raggiungere 280°C dove rimane in isoterma per cinque minuti.

Gas massa, GC-MS

Per identificare i tempi di ritenzione degli analiti è stato utilizzato un gascromatografo abbinato alla spettrometria di massa (GC-MS) sfruttando il fatto che su entrambi gli apparecchi è stata installata lo stesso tipo di colonna. Le tecniche analitiche di gascromatografia e spettrometria di massa insieme, consentono di effettuare determinazioni qualitative e quantitative di numerose sostanze, principalmente organiche, non troppo polari e caratterizzate da una temperatura di ebollizione al di sotto dei 300°C circa. Il vantaggio dell'unire queste due tecniche è di sfruttare d'un canto la separazione degli analiti che avviene nella colonna cromatografica, dall'altro la spettrometria di massa consente di identificare immediatamente le specie chimiche eluite. La massa presenta anche il vantaggio di avere una maggior sensibilità rispetto ai detector impiegati in gascromatografia.

Lo spettrometro di massa è costituito da tre sezioni principali:

- sorgente di ionizzazione;
- analizzatore quadrupolo;
- rivelatore.



*Figura 51. Schema GC-MS*²⁹

Nella sorgente arrivano le molecole eluite dalla colonna cromatografica, che vengono bombardate con un fascio di elettroni ad alta energia (circa 70eV, generati da un filamento di Tungsteno). L'elevata energia trasferita dagli elettroni agli analiti, e la scarsa stabilità degli ioni molecolari, portano alla rottura delle molecole in frammenti più piccoli (ionizzati a loro volta). Si formano così ioni sia positivi che negativi, solitamente si sceglie di rivelare soltanto i positivi. A questo punto, gli ioni vengono accelerati e focalizzati attraverso una serie di lenti (detti skimmers) verso il quadrupolo.

Il quadrupolo è costituito da quattro cilindri metallici, i quali separano gli ioni in base al loro rapporto massa su carica (m/z) grazie a campi elettrici continui ed alternati a radiofrequenza. Infine gli ioni così separati vengono convogliati al rivelatore dove sono rivelati convertendo l'energia dovuta all'urto degli ioni stessi sulla superficie del detector.

Il risultato dell'analisi GC-MS, è un cromatogramma che indica la frammentazione della massa, punto per punto.²⁹ Il riconoscimento degli analiti avviene per confronto degli spettri della frammentazione delle molecole con spettri già noti presenti nei database, pubblicati dal NIST (National Institute of Standards and Technology).

Le specifiche dello strumento utilizzato, sono:

- GC Agilent Technologies 6890 accoppiato con uno spettrometro di massa Agilent Technologies 5973;
- colonna apolare (5% Fenil – 95% metilsilossano), dimensioni 30m X 250 μm X 1.05 μm ;
- Gas carrier adoperato elio con un flusso in colonna pari a 1mL/min ;
- iniettore mantenuto ad una temperatura di 250°C ed in modalità split (50:1); flusso totale 23.9 mL/min
- Volume di soluzione iniettato pari a 0,5 μL ;
- Programmata di temperatura: il forno rimane in isoterma a 50°C per 5 minuti, poi inizia la rampa di 10°C/min fino a raggiungere 250°C dove rimane in isoterma per 10 minuti.

5.1.4. Espressione dei risultati

L'analisi quantitativa dei componenti eluiti dal gascromatografo è stata effettuata avendo standardizzato le condizioni operative (tipo di fase stazionaria, caratteristiche della fase mobile, velocità di flusso e tipo di rivelatore) e avendo calcolato i fattori di risposta per ciascun componente da determinare. Il valore dell'area di un picco, ottenuta per integrazione, risulta essere direttamente proporzionale alla quantità di soluto eluito. Impiegando il metodo dello standard interno, l'analisi quantitativa ha una precisione che approssimativamente è dello $\pm 0,1\%$. [J.A. Rubinson, J.F. Rubinson, Chimica analitica strumentare, Zanichelli 2002] La risposta del rivelatore deve trovarsi su una scala lineare rispetto la concentrazione di ognuno dei componenti:

$$\text{Risposta del rivelatore} = S_{\text{componente}} * [\text{concentrazione}]$$

Dove il fattore di proporzionalità, S, è la sensibilità relativa del rivelatore per ciascun componente, anche chiamato fattore di risposta ed esprime semplicemente il rapporto delle aree, relativamente ad uno dei componenti che viene scelto come standard a cui viene assegnato un valore arbitrario.

In ogni campione ottenuto dalle prove sperimentali, sono stati iniettati 20 μ L di standard interno: decano. Per ottenere la concentrazione dell'analita, dall'area misurata mediante integrazione del picco sul cromatogramma ottenuto, si applica la seguente equazione:

$$\frac{C_{\text{analita}}}{C_{\text{std}}} = F \frac{A_{\text{analita}}}{A_{\text{std}}}$$

Dove C_{analita} e C_{std} sono, rispettivamente la concentrazione dell'analita preso in considerazione e la concentrazione dello standard interno iniettato; A_{analita} e A_{std} , sono invece le aree ottenute dal cromatogramma per l'analita e per lo standard; F è il fattore di risposta per quel preciso analita. Da questa stessa equazione è stato calcolato il fattore di risposta per ciascun analita, mediante rette di taratura. Tali rette di taratura hanno consentito di tarare lo strumento per la maggior parte dei prodotti di reazione, la verifica della linearità di risposta nell'intervallo di concentrazioni di lavoro e la misurazione del fattore di risposta per effettuare l'analisi quantitativa dei cromatogrammi ottenuti dal GC con rivelatore FID.

Rese, conversioni e selettività vengono calcolate nel seguente modo:

$$\text{Rese in prodotti fenolici} = \frac{\dot{n}_{\text{prodotto}}^{\text{out}}}{\dot{n}_{\text{fenolo}}^{\text{in}}}$$

$$\text{Conversione del fenolo} = \frac{\dot{n}_{\text{fenolo}}^{\text{in}} - \dot{n}_{\text{fenolo}}^{\text{out}}}{\dot{n}_{\text{fenolo}}^{\text{in}}}$$

La selettività è espressa come rapporto tra la resa del prodotto in questione e la somma rese.

5.1.5. Prove di decomposizione del Metanolo

Sono state effettuate delle prove alimentando sul catalizzatore solo metanolo, in modo da avere informazioni circa la decomposizione cui il metanolo va incontro su tali superfici catalitiche alla temperatura di reazione (320°C).

L'impianto di laboratorio impiegato per tali prove è sostanzialmente analogo all'impianto precedentemente descritto (Figura 48), con la differenza che il reattore a valle è direttamente collegato in continuo con un micro-GC Agilent 3000 A. Quest'ultimo è un sistema automatizzato che preleva in linea una quantità definita di miscela di reazione per caricare un loop e, sempre autonomamente, inietta la miscela in tre colonne differenti e permette di quantificare per via cromatografica i prodotti leggeri (separa C1, C2, C3 e solo i C4 più leggeri):

- Colonna A tipo PlotQ, carrier N₂, separa CH₄, CO₂, H₂O, Etanolo
- Colonna B tipo OV1, carrier N₂, separa CO₂ e prodotti ossigenati C₂ e C₃
- Colonna C tipo Molecular sieve 5 A, carrier Ar, separa H₂, O₂, N₂, CH₄, CO.

Quest'ultima colonna ha anche una pre-colonna di tipo PlotU che serve a bloccare composti come CO₂ e H₂O che la danneggerebbero, ad ogni analisi dopo aver lasciato passare i composti che devono entrare nella seconda colonna, la prima viene spurgata invertendo il flusso del carrier (dopo un tempo ben preciso (6s) chiamato backflush time) impedendo così l'intasamento.

5.2. SINTESI DEI CATALIZZATORI

I catalizzatori in oggetto di studio sono stati sintetizzati riproducendo un metodo mutuato da un brevetto Asahi³⁰.

Una soluzione acquosa di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ viene introdotta in una soluzione contenente $\text{NH}_4(\text{VO})_3$ ed acido ossalico. Le quantità di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{NH}_4(\text{VO}_3)$ sono equimolari, in modo da ottenere rapporto atomico V/Fe pari a 1. Alla soluzione risultante viene aggiunta goccia a goccia una soluzione acquosa di ammoniaca al 14%, fino ad ottenere un valore di pH stabile attorno a 6,8, valore a cui la precipitazione degli ossidi si presume completa. Il precipitato formatosi viene filtrato sotto vuoto e lavato con acqua in modo da rimuovere i contro ioni dei precursori usati (in particolare i nitrati). Quindi il campione viene essiccato in stufa a 110°C per 24h ed in seguito calcinato in muffola a 650°C per tre ore in aria statica.

La magnetite è stata sintetizzata secondo il seguente metodo di preparazione: Una soluzione mista contenente 50mL di $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1M e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5M, viene aggiunta goccia a goccia in un becker contenente 250mL di NaOH 2M, a 45°C mantenuta sotto vigorosa agitazione. La temperatura di reazione viene mantenuta costantemente a 45°C per tutto il tempo. La sospensione è agitata per 2h a temperatura costante di 45°C aggiungendo, NaOH 3M per mantenere il pH superiore a 13.

Il precipitato viene separato mediante filtrazione sottovuoto e quindi è stato lavato con acqua distillata a temperatura ambiente per rimuovere sodio e anioni. Il campione lavato è stato essiccato a 120°C in azoto per 2 ore, macinato in mortaio d'agata e quindi calcinato a 450°C per 8 ore in flusso di inerte.

Il pentossido di vanadio e ossido di magnesio usati in questa tesi non sono stati sintetizzati in laboratorio, ma sono di tipo commerciale.

5.3. CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI

5.3.1. Determinazione dell'area superficiale

Per determinare l'area superficiale dei sistemi catalitici presi in esame, è stato usato un Sorpty 1750 Fisons, che si basa sul modello di adsorbimento B.E.T. (Brunauer Emmet Teller) a singolo punto. Il metodo B.E.T. è un modello di adsorbimento fisico multistrato che si basa su quattro ipotesi fondamentali:

- Ogni molecola adsorbita può costituire una nuova superficie di adsorbimento
- L'adsorbimento di una molecola avviene su un unico sito senza alcuna interazione laterale con i siti adiacenti
- Il calore di adsorbimento del primo strato è costante
- Il calore di adsorbimento per gli strati successivi al primo è simile al calore di condensazione del gas adsorbito.

Lo strumento si basa su una soluzione semplificata del modello a due incognite, ammettendo che il numero di strati tenda ad infinito:

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

Tale equazione espressa in forma lineare, diventa:

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

Dove P indica la pressione, Ps è la tensione di vapore del gas che viene adsorbito, V è il volume di gas adsorbito, Vm è il volume di gas corrispondente ad un assorbimento monostrato e c è una costante che tiene conto della forza dell'interazione tra superficie e gas.

Lo strumento utilizzato effettua un'ulteriore semplificazione del modello:

- Considera la costante c sufficientemente grande da poter porre l'intercetta all'origine, $\frac{1}{V_m \cdot c}$;
- Come coefficiente angolare della retta considera l'inverso del volume del monostrato, $\frac{c-1}{c} \approx 1$

Adottando queste semplificazioni, l'equazione diventa:

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

Lo strumento è “ad un punto” perché utilizza un'unica misurazione per determinare il volume del monostato. Il punto consiste in un misurazione del volume e della pressione di desorbimento. Il valore ottenuto viene usato dallo strumento per valutare il numero di molecole di gas adsorbite direttamente sul solido; quindi considerando l'area della molecola di azoto si calcola l'area superficiale del solido.

Dal punto di vista operativo l'analisi viene eseguita ponendo un'aliquota del campione solido in un apposita provetta, viene fatto il vuoto fino a 2mbar quindi si avvia il forno fino a raggiungere 200°C, in modo da desorbire tutte le impurezze e le molecole di acqua presenti sulla superficie. Il campione viene poi termostato in un bagno di azoto liquido (77K) e sottoposto a pulsioni di azoto fino a che la pressione di quest'ultimo non rimane costante perché saturo. Dal volume di azoto adsorbito, lo strumento ricava direttamente il valore dell'area superficiale (l'area della molecola di N₂ è di 0,162nm²).

Per via delle semplificazioni assunte, l'accuratezza dello strumento è del 7%, con una riproducibilità del 3-5% in funzione delle caratteristiche del campione.

5.3.2. Analisi di diffrazione ai raggi X (XRD)

Le strutture cristallografiche dei catalizzatori sono state studiate attraverso analisi di diffrazioni ai raggi X su polveri.

I diffrattogrammi dei campioni presi in esame in questa tesi, sono stati ottenuti investigando un intervallo di angolazioni 2 θ che va da 5 a 80°, con steps di 0,1°. Il conteggio di intensità è stato effettuato per 2 secondi ogni step. Le analisi sono state effettuate su polveri utilizzando la radiazione Cu K α monocromatizzata, (λ = 0.15418 nm), mediante un filtro di nichel.

I solidi cristallini sono caratterizzati da una struttura ordinata di atomi, ioni o molecole. Per fare in modo che ci sia diffrazione, la lunghezza d'onda della luce incidente deve

essere dello stesso ordine di intensità dello spazio del reticolo, ciò significa che è possibile ottenere una diffrazione tridimensionale.

Agli inizi del '900 Bragg notò che la diffrazione dei raggi x avveniva solo per riflessione di certi atomi del cristallo e per una specifica orientazione del cristallo rispetto alla sorgente ed al detector.

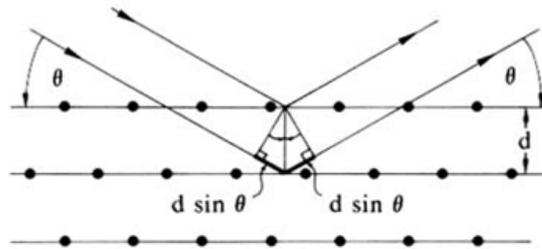


Figura 52 Schema di diffrazione tra i piani reticolari che spiega la legge di Bragg

Dai suoi studi ne derivò la seguente formula, nota come Legge di Bragg: $2d \sin\theta = n\lambda$ dove d rappresenta la distanza tra i piani in esame ed n (numero intero) l'ordine della riflessione e θ è l'angolo di incidenza. Ne deriva che a seconda dei piani cristallografici del campione in esame, solo alcune angolazioni permetteranno di avere un'interferenza costruttiva delle radiazioni. La legge di Bragg dà una semplice spiegazione della diffrazione di raggi X da parte di un cristallo: i raggi X incidenti vengono riflessi specularmente (cioè l'angolo di incidenza è uguale all'angolo di riflessione) da parte di piani paralleli di atomi (Figura); ogni piano di atomi deve riflettere solo una piccola frazione della radiazione incidente (fatto consistente con la grande profondità di penetrazione dei raggi X). Si osservano macchie di diffrazione quando i raggi provenienti da piani adiacenti si sommano costruttivamente. La geometria del fenomeno (Figura 52) richiede che la differenza di cammino tra raggi riflessi specularmente da due piani sia $2d \sin \theta$. Quando questa differenza è un numero intero di lunghezze d'onda si osserva interferenza costruttiva, questa è la legge di Bragg.

Dai pattern di diffrazione è possibile identificare la fase del cristallo e quindi identificare il composto; esiste infatti un vasto database di pattern di diffrazione che indicano la fase cristallina in questione.

Il diffrattometro è costituito da un tubo a raggi x che funge da sorgente fornendo la radiazione che viene monocromatizzata e collimata; il campione in polvere viene montato su un vetrino e fatto ruotare nel percorso dei raggi X, vi è un goniometro che ha la funzione di posizionare il campione ed il rivelatore in modo tale da consentire la

diffrazione. Infine il rivelatore di raggi X, montato su un braccio, ruota attorno al campione raccogliendo i raggi diffratti.

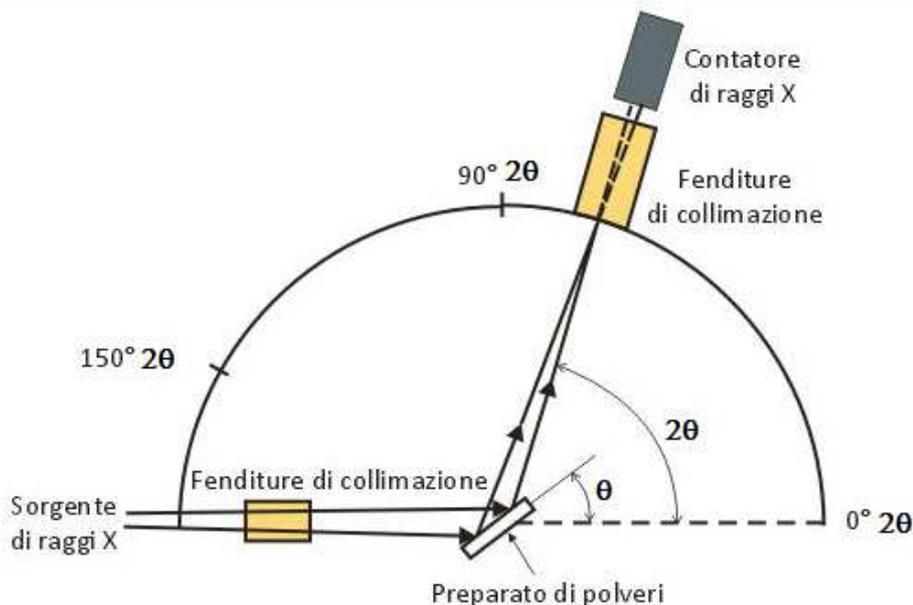


Figura 53. Schema di un diffrattometro per polveri. In quest'immagine il porta campione ruota di un angolo θ , mentre il braccio su cui è montato il rivelatore ruota di un angolo 2θ .

5.3.3. Analisi di fluorescenza ai raggi X (XRF)

La fluorescenza si basa sul principio per cui gli atomi di un campione solido, quando vengono colpiti da un fascio di raggi x generati da un anodo, passano ad uno stato eccitato instabile; quando ritornano allo stato iniziale stabile, gli atomi emettono fotoni a raggi x. Nel caso della fluorescenza le transizioni energetiche avvengono fra stati con la stessa molteplicità di spin.

L'XRF consente di effettuare analisi sia qualitative (per individuare gli elementi chimici presenti sul campione, dato che ciascun elemento possiede caratteristiche linee di emissione, le energie corrispondenti sono riportate in tabelle e memorizzate nel database dello strumento) che quantitative (le intensità delle linee di emissione degli elementi chimici sono correlate con le loro concentrazioni).

Il rivelatore è costituito da un semiconduttore a base di silicio che rileva i raggi x emessi dal campione e permette di analizzare molti elementi contemporaneamente. Inoltre converte i fotoni a raggi x in impulsi elettrici; tali segnali vengono amplificati e convertiti in forma digitale mediante un convertitore analogico-digitale.

5.3.4. Analisi di spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman può fornire informazioni sulla composizione molecolare, i legami, l'ambiente chimico, la fase e la struttura cristallina dei campioni in esame, ed è quindi adatta all'analisi di materiali in più forme: gas, liquidi e solidi amorfi o cristallini. Tale tecnica sfrutta un fenomeno fisico scoperto nel 1928 dal fisico Indiano C.V. Raman, che gli valse il premio Nobel nel 1931. Egli scoprì che una piccola frazione della radiazione diffusa da certe molecole aveva energia diversa da quella della radiazione incidente, e che la differenza di energia era legata alla struttura chimica delle molecole responsabili della diffusione: l'effetto Raman.

In Figura 54 viene riportato uno schema di uno spettrometro Raman.

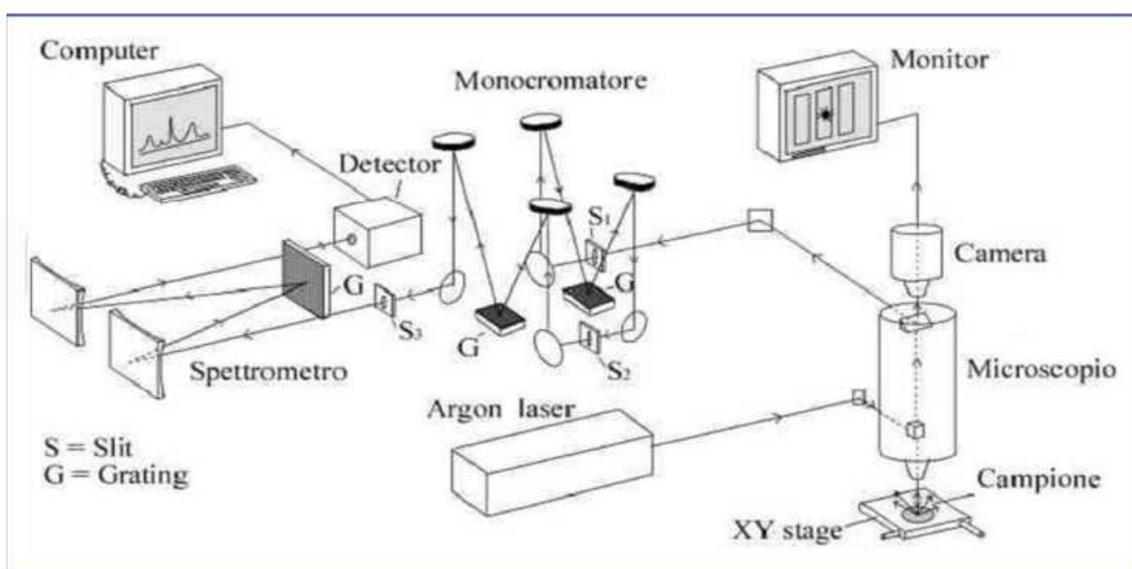


Figura 54 Schema di uno spettrometro Raman³¹

Le analisi di spettroscopia Raman sono state effettuate utilizzando un apparecchio Renishaw Sistema 1000, dotato di un microscopio confocale Leica DMLM con obiettivi 5x, 20x, 50x a lunga focale, videocamera a colori CCD, portacampioni motorizzato XYZ con risoluzioni fino a 0,5 μm , laser a ioni argon 514 nm (verde) potenza 25 mW. Per tutti i campioni vengono fatte analisi puntuali, variando la porzione di campione analizzata in modo da avere una visione più possibile completa del campione. La potenza di irraggiamento viene scelta in modo da evitare di degradare il campione. Soprattutto con il laser verde, usando potenze elevate, è possibile ossidare il campione in maniera irreversibile. Gli spettri vengono acquisiti nell'intervallo 1400-200 cm^{-1} .

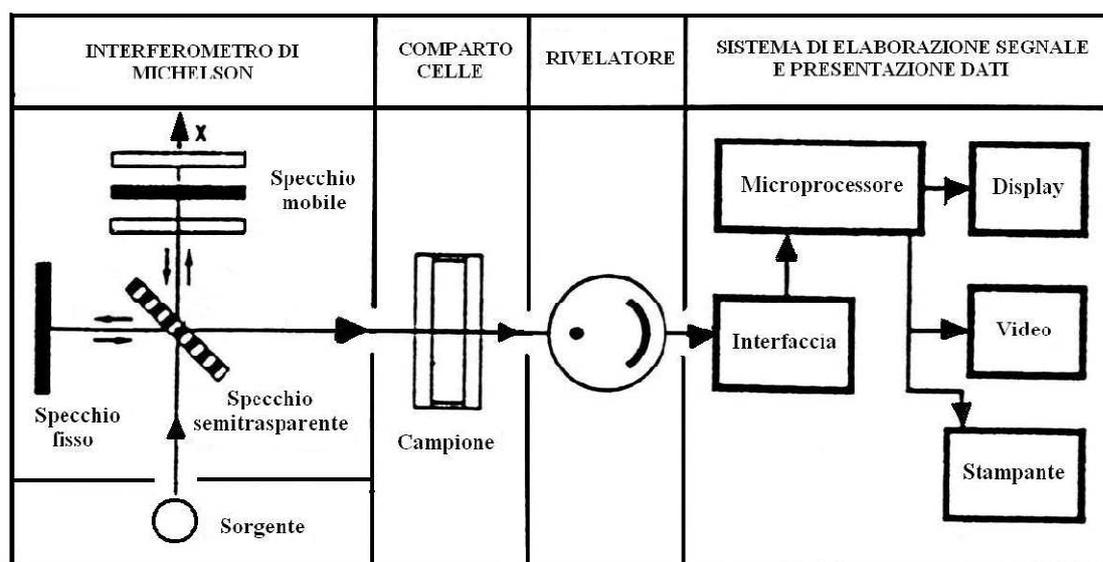
5.4. STUDIO DI SUPERFICIE MEDIANTE SPETTROSCOPIA INFRAROSSA (IR)

La spettroscopia IR è una tecnica analitica che si basa sull'interazione tra una radiazione elettromagnetica e la materia; più precisamente è una spettroscopia di vibrazione, infatti quando una molecola viene investita da una radiazione IR la cui frequenza sia compresa fra 10000 e 100cm^{-1} , l'energia ceduta dalla radiazione viene convertita in energia vibrazionale ed i modi fondamentali in cui la molecola può vibrare sono due:

- i. Vibrazione di stretching, ovvero un movimento ritmico lungo l'asse di legame con conseguente allungamento e accorciamento della distanza interatomica;
- ii. Vibrazione di bending, variazione dell'angolo nei legami con un atomo in comune.

Non tutte le molecole sono visibili all'IR, ma solo quelle molecole che hanno momento dipolare non nullo. Le vibrazioni IR attive sono infatti quelle vibrazioni che determinano una variazione nel momento dipolare della molecola in esame; quando si ha tale variazione, infatti, la molecola, vibrando, produce un campo elettrico oscillante e ciò rende possibile lo scambio di energia con le onde elettromagnetiche. L'intensità di una banda IR dipende dal valore del momento dipolare del legame a cui si riferisce.

L'intervallo IR investigato è compreso fra 4000 e 200cm^{-1} (NIR, Near Infra Red).



SPETTROFOTOMETRO IR A TRASFORMATA DI FOURIER

Figura 55 Schema di uno spettroscopio FTIR³²

Gli spettri IR trattati in questa tesi hanno la particolarità di essere stati ricavati da un campione di catalizzatore posto all'interno di una strumentazione che serve a mantenere il campione sotto vuoto in modo da poter innanzitutto pretrattare il campione favorendo il desorbimento di impurezze e acqua adsorbite sulla superficie, successivamente di adsorbire il reagente di interesse (fenolo nel nostro caso) e quindi è possibile avviare la fase di desorbimento; la strumentazione utilizzata è riportata di seguito in Figura 56 e successivamente se ne illustra il funzionamento.



Figura56 Immagine dell'impianto da vuoto per lo studio IR di adsorbimento su catalizzatori.

Per effettuare le prove IR descritte in questo lavoro di tesi si è operato come di seguito descritto:

- Il catalizzatore da esaminare, in polvere, è stato assemblato in una sottilissima pasticca rettangolare inserita in una “slitta” di quarzo;
- Tale “slitta” è situata in un tubo cilindrico in quarzo, avvolto in una fascia riscaldante per la sua parte centrale e terminante con una finestra costituita da due pasticche di KBr dalla quale verrà fatto passare il raggio di radiazione incidente dello strumento; la slitta viene fatta scivolare opportunamente a seconda che si desideri che il catalizzatore intercetti il cammino ottico oppure sia a livello delle fasce riscaldanti;
- Tale tubo cilindrico in quarzo è un estremo della linea da vuoto, la quale tramite opportuni raccordi in vetro e rubinetti a tenuta, è dotata di ampolle nelle quali introdurre i reagenti da adsorbire; sono inoltre presenti due trappole in vetro immerse in azoto liquido durante la fase operativa, questo per proteggere la

- pompa diffusiva dal contatto con le specie chimiche che progressivamente vengono desorbite dal catalizzatore;
- La linea da vuoto nel suo complesso è posta su di un carrello che consente di posizionare il campione da analizzare all'interno dello strumento in modo da intercettare opportunamente il cammino ottico della sorgente IR. La linea del vuoto a monte è collegata con due pompe da vuoto: una pompa meccanica che serve a spingere il vuoto fino a valori intorno a 10^{-3} mbar ed una pompa diffusiva che consente di raggiungere l'alto vuoto, fino a 10^{-6} mbar.
 - Dopo aver raggiunto un grado di vuoto compreso fra 10^{-5} e 10^{-6} bar, e dopo aver opportunamente posizionato il carrello con la linea da vuoto sul cammino ottico, è possibile iniziare la fase di **pretrattamento** del campione che consiste nello scaldare il campione e verificare, tramite IR, che eventuali impurezze depositate sulla superficie vengano rimosse, fino ad ottenere uno spettro IR relativo alla superficie del catalizzatore libera;
 - Quindi si raffredda il campione e si procede con l'**adsorbimento** della molecola in questione;
 - Quando gli spettri IR confermano il raggiungimento di una significativa evidenza della presenza di reagente adsorbito, si inizia la fase di **desorbimento**, scaldando nuovamente il campione e registrando ad intervalli di temperatura regolari gli spettri IR in modo da avere un prospetto delle modifiche che intervengono all'aumentare della temperatura.

A titolo esemplificativo in Figura 57 sono riportati gli spettri ottenuti su MgO, nelle varie fasi di analisi.

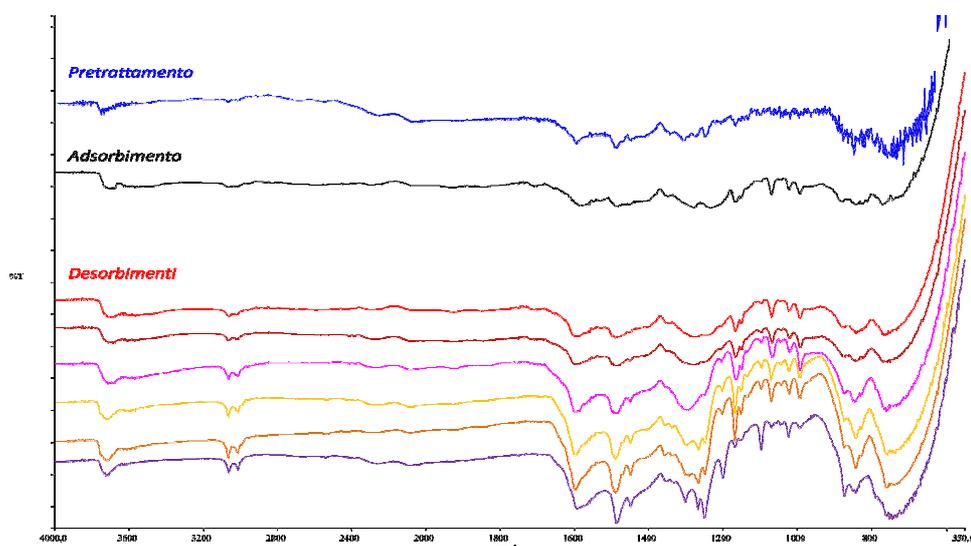


Figura 57 Spettri IR MgO (differenza con KBr)

BIBLIOGRAFIA

- ¹ M.Röper, E.Gehrer et al., *Acylation and Alkylation*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2012.
- ² H. Fiege, *Cresols and Xylenols*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2012.
- ³ M.Weber, M.Weber, M.Kleine-Boymann, *Phenol*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2004.
- ⁴ K. Weissermel, H. J. Arpe, C. R. Lindley, *Industrial organic chemistry*, Wiley-VCH, 2003
- ⁵ E.Fiedler, G.Grossmann, et al., *Metanol*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2011.
- ⁶ D.Sanfilippo, G.Testa, *Metanolo, dimetiletere, ammoniaca, urea* , Enciclopedia degli Idrocarburi Treccani.
- ⁷ I. Pasquon, G.F. Pregaglia, *Prodotti e processi dell'industria chimica*, Città Studi 1994.
- ⁸ H.Fiege, Heinz-Werner Voges, T.Hamamoto, et al., *Phenol Derivatives*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2012.
- ⁹ H.W.Prenge, X.van Tran, K.Moinzadeh, F.A.Bricout and S.Alam, *Synthesis of Cresols and Xylenols from Phenol and Methanol*, 1992.
- ¹⁰ N.Ballarini, F.Cavani, L.Maselli et al., *Journal of Catalysis*, 251 (2007) .423-436.
- ¹¹ K. Tanabe, W.F. Holderich, *Applied Catalysis A:General*, 181 (1999) 399-434.
- ¹² F.Cavani, L.Maselli, et al., *Studies in Surface Science and Catalysis* 155 (2005) 167.
- ¹³ Brevetti: US 3,855,318 Asahi Chemical (1974); JP 58208244 Mitsui Toatsu; US 3,446,856 General Electric (1964).
- ¹⁴ J.S.Valente, F. Figueras, M.Gravelle, et al., *Journal of Catalysis*,189 (2000) 370.
- ¹⁵ T. Mathew, M. Vijayaraj, S. Pai, B.B. Tope, S.G. Hegde, B.S. Rao, C.S. Gopinath, *Journal of Catalysis*, 227 (2004) 175;
- ¹⁶ K. Tanabe, T. Nishizaki, *Proceed. 6th ICC*, G.C. Bond et al. (Eds), The Chemical Society, London (1977), p. 863;
- ¹⁷ K. Tanabe, *Studies in Surface Science and Catalysis* , 20 (1985) 1.
- ¹⁸ N.Ballarini, F.Cavani, L.Maselli et al., *Journal of Catalysis*, 256,(2008) 215.
- ¹⁹ P.D. Chantal, S. Kaliaguine, J.L. Grandmaison, *Studies in Surface Science and Catalysis* , 19 (1984) 93.

-
- ²⁰ H. Grabowska, W. Mista, J. Trawczynski, J. Wrzyszczyk, M. Zawadzki, *Applied Catalysis A*, 220 (2001) 207.
- ²¹ S. Velu, C.S. Swamy, *Applied Catalysis A*, 162 (1997) 81
- ²² G. Busca, *Catalysis Today*, 27 (1996) 457.
- ²³ J.C. Lavalley, *Catalysis Today*, 27 (1996) 377.
- ²⁴ P. Mars, J.J. Scholten, P. Zwietering, *Advanced Synthesis and Catalysis*, 14 (1963) 35
- ²⁵ M. Barteau, *Chemical Reviews*, 96 (1996) 1413
- ²⁶ F. Cavani, L. Maselli, S. Passeri, J.A. Lercher, *Journal of Catalysis*, 269 (2010) 340-350.
- ²⁷ R. Häggblad, M. Massa, A. Andersson, *Journal of Catalysis*, 266 (2009) 218-227.
- ²⁸ K. Routray, W. Zhou, C.J. Kiely e I.E. Wachs, *ACS Catalysis*, 1 (2011) 54-66.
- ²⁹ <http://www.pa.ingv.it/laboratori/gasmassa/gasmassa.html>
- ³⁰ *Asahi Chem. Ind.* 3937669 1976
- ³¹ www.disbec.unitus.it/web/scaricatore.asp?c...par=1
- ³² http://www.uniroma2.it/didattica/MA2/deposito/spettroscopia_infrarossa.pdf