

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

Facoltà di Chimica Industriale

Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale

Classe LM-71 Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

STUDIO DI NUOVI PROCESSI CATALITICI PER LA PRODUZIONE DI ACIDO ADIPICO

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE IN CHIMICA INDUSTRIALE

Candidato:

Andrea Malmusi

Relatore:

Prof. Fabrizio Cavani

Co-relatrice:

Dott.sa Elena Rozhko

Prima Sessione

Anno Accademico: 2011/12

INDICE

Indice	2
Abbreviazioni e sigle utilizzate.....	5
1.introduzione.....	6
1.1 Green Chemistry e Chimica Sostenibile.....	7
1.2 Considerazioni economiche riguardanti l'utilizzo di Acido Adipico nello scenario economico moderno	10
2.attuali teconologie di produzione dell'acido adipico.....	12
2.1 Vie di sintesi dei precursori dell'Acido Adipico (KA Oil e cicloesano)	12
2.1.1 Ossidazione del cicloesano a KA Oil.....	12
2.1.2 Idrogenazione del fenolo a KA Oil	15
2.1.3 Idratazione del cicloesene.....	15
2.2. Ossidazione dei precursori ad Acido Adipico con Acido Nitrico	16
2.2.1 Rischi intrinseci e svantaggi del processo	19
2.2.2 Problemi ambientali riguardanti il processo.....	19
3. Sistemi d'abbattimento di NO, NO ₂ e N ₂ O	21
3.1 Sistemi d'abbattimento di NO e NO ₂	21
3.2 Sistemi di abbattimento dell'N ₂ O.....	21
3.2.1 Abbattimento dell'N ₂ O tramite riduzione catalitica.....	22
3.2.2 Abbattimento termico dell'N ₂ O	24
3.2.3 Recupero dell'N ₂ O come reagente per altre applicazioni	25
4. possibili vie di sintesi alternative per la produzione di acido adipico.....	28
4.1 Catalizzatori eterogenei per la produzione di KA Oil da Cicloesano	29
4.2 Ossidazione del KA Oil con aria o ossigeno molecolare	30
4.3 Ossidazione diretta del cicloesano con ossigeno.....	31
4.3.1 Processo Asahi Chem e altri processi correlati	32
4.3.2 Processo Rhodia.....	33
4.3.3 Processo Twenty First Century Corporation & RPC Inc.	34
4.3.4 Processo Daicel Chemical Industry - Kansai University	35
4.4 Vie alternative per la sintesi di AA	36
4.4.1 Metossi- e idrossi-carbonilazione del Butadiene	37

4.4.2 Ossidazione diretta del cicloesene ad Acido Adipico	38
4.4.3 Ossidazione diretta da n-Esano ad Acido Adipico	40
4.4.4 Trasformazione del glucosio in AA	40
4.5 Visione d'insieme sulle possibili vie alternative per la sintesi dell'AA	42
5. Introduzione alla parte sperimentale.....	44
5.1 Primo step: Sintesi di 1,2-cicloesandiolo da cicloesene tramite l'utilizzo di Perossido d'Idrogeno.....	45
5.2 Secondo step: sintesi di Acido Adipico da 1,2-cicloesandiolo tramite l'utilizzo di Ossigeno molecolare	46
6. Sintesi e caratterizzazione dei catalizzatori	47
6.1 Metodi e strumenti utilizzati per la caratterizzazione dei catalizzatori	47
6.1.1 Spettroscopia di diffrazione a raggi X (XRD)	47
6.1.2 Microscopia TEM	49
6.1.3 Spettroscopia IR.....	50
6.2 Rutenio Idrossido supportato su γ -Allumina	52
6.2.1 Sintesi del catalizzatore.....	53
6.2.2 Caratterizzazione del catalizzatore.....	54
6.3 Oro metallico nanoparticellare supportato su Titania	57
6.3.1 Sintesi del catalizzatore.....	58
6.3.2 Caratterizzazione del catalizzatore.....	60
6.4 Eteropoliacidi di tipo Keggin sostituiti con Vanadio.....	61
6.4.1 Sintesi del catalizzatore.....	62
6.4.2 Caratterizzazione del catalizzatore.....	63
7. conduzione delle misure sperimentali riguardanti la reattività	65
7.1 Conduzione della reazione e pretrattamento del campione.....	65
7.1.1 Conduzione della reazione	67
7.1.2 Prelievo del campione per l'analisi.....	67
7.1.3 Separazione del catalizzatore e trattamenti preliminari	68
7.2 Analisi della miscela di reazione.....	68
7.2.1 Analisi qualitativa e quantitativa tramite HPLC.....	69
7.2.3 Analisi qualitativa e quantitativa in GC/MS	71
7.2.4 Analisi qualitativa in ESI/MS.....	73

8. Risultati ottenuti e interpretazione dei dati	75
8.1 Risultati della calibrazione dell'HPLC.....	75
8.2 Risultati e discussione dei dati riguardanti gli eteropoliacidi di tipo Keggin sostituiti con Vanadio	78
8.2.1 Test di reattività e risultati ottenuti	78
8.2.2 Conclusioni riguardanti la reazione di cleavage ossidativo del CHD condotta in presenza di catalizzatori omogenei POM-V2.....	81
8.3 Risultati e discussione dei dati riguardanti i catalizzatori a base di idrossido di Rutenio supportato su Allumina	81
8.3.1 Test di leaching del catalizzatore.....	82
8.3.2 Test di reattività preliminari.....	83
8.3.3 Test di reattività mirati	88
8.3.4 Conclusioni riguardanti la reazione di cleavage ossidativo del CHD condotta in presenza di catalizzatori a base di $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	91
8.4 Risultati e discussione dei dati riguardanti il catalizzatore a base di Oro supportato su Titania.....	93
8.4.1 Test di reattività riguardanti l'ottimizzazione delle condizioni di reazione.....	93
8.4.2 Test di reattività mirati	99
8.4.3 Conclusioni riguardanti la reazione di cleavage ossidativo del CHD condotta in presenza di catalizzatori a base di Au/TiO_2	102
9. Conclusioni.....	104
Bibliografia.....	106

ABBREVIAZIONI E SIGLE UTILIZZATE

AA: Acido Adipico

AG: Acido Glutarico

AS: Acido Succinico

CHD: 1,2-Cicloesandiolo

CHDO: Cicloesandione

HCEO: 2-idrossicicloesanone

HCPA: acido-1-idrossiciclopentanoico

HP: Perossido d'Idrogeno

PTC: Catalizzatore in trasferimento di fase

Ru0,6: Ru idrossido supportato su Al_2O_3 allo 0,6% in massa di Ru

Ru1,3: Ru idrossido supportato su Al_2O_3 all'1,3% in massa di Ru

Ru2,5: Ru idrossido supportato su Al_2O_3 al 2,5% in massa di Ru

Ru4,6: Ru idrossido supportato su Al_2O_3 al 4,6% in massa di Ru

Au1,5: Au nanoparticellare supportato su TiO_2 all'1,5% in massa di Au

POM: Eteropoliacidi di tipo Keggin (POM indica poliossometallato, classe di composti che include il Keggin, è stata scelta questa sigla, invece che HPA, per non fare confusione con HCPA)

POM-V2: Eteropoliacidi di tipo Keggin di formula $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$

HPLC: Cromatografia Liquida ad Alta Prestazione

GC/MS: Gascromatografia abbinata a spettroscopia di massa

ESI/MS: Spettroscopia di massa a elettronebulizzazione (o electrospry)

X: Conversione del reagente

Y: Resa di un prodotto

RT: Tempo di Ritenzione

1.INTRODUZIONE

L'acido adipico rientra tra i più importanti prodotti chimici di base sia per quantità prodotte e consumate, sia per quanto riguarda le sfide di innovazione della chimica industriale moderna, soprattutto in termini di sostenibilità economica e ambientale; è utilizzato principalmente come monomero, insieme all'esametildiammina, nella sintesi del Nylon per fibre tessili.

L'acido adipico si presenta come polvere bianca cristallina, è un acido bicarbossilico lineare a sei atomi di carbonio (nome IUPAC: acido-1,6-esandioico). Di seguito è riportata una tabella con le sue caratteristiche principali:

Formula Molecolare	C ₆ H ₁₀ O ₄
CAS	124-04-9
MM	146,14 g/mol
Punto di fusione	152,1°C
Punto di ebollizione	265°C a 133 hPa
pKa ₁	4,43
pKa ₂	5,41
Solubilità in acqua	Aumenta aumentando il pH
LD ₅₀ orale	5050 mg/Kg
Punto d'infiammabilità	196°C (cc)
Indicazioni di pericolo	H 319 (Provoca grave irritazione oculare)
Consigli di prudenza	P305+P351+P338

Tab.1.1 Principali proprietà dell'AA

(fonte: Material Safety Data Sheet: Adipic Acid, fornita da Sigma-Aldrich)

L'Acido Adipico è entrato nella storia nei primi anni trenta, principalmente in conseguenza all'invenzione del Nylon da parte del gruppo di ricerca statunitense di W.H. Carothers alla DuPont.

Questa invenzione permise di sostituire la seta di importazione Giapponese con la nuova fibra nella produzione di tessuti tecnici, principalmente per paracadute, dando agli Stati Uniti d'America un'importante vantaggio economico nei confronti dell'avversario asiatico; è comunque da notare che nel 1940 (solo due anni dopo il primo impianto di produzione americano) i giapponesi avevano già colmato il divario sviluppando una propria tecnologia per la produzione del Nylon.

Il processo produttivo del Nylon rappresenta una vera anomalia nella storia della chimica industriale in quanto fu realizzato in tempo brevissimo; infatti il Nylon fu inventato nel 1936 e, solo due anni dopo, grazie a immensi investimenti di capitale

anche da parte del governo americano, comparve il primo impianto produttivo (comunemente questo processo avviene in 10-20 anni).

Il Nylon nacque principalmente come materiale strategico, solo in un secondo momento divenne un bene di uso comune, di cui i manufatti di spicco che più lo rappresentano sono le calze da donna. Ad oggi esistono migliaia di applicazioni del Nylon, soprattutto grazie alla capacità di modularne le proprietà per ottenere tessuti e fibre di vario genere, che vanno appunto dalle calze da donna fino ai giubbotti antiproiettile passando dai tessuti tecnici sportivi e dalle funi ad alta resistenza.

Il Nylon è un polimero poliammidico derivato dalla reazione di condensazione tra un diacido e una diammina; il tipo di Nylon più comune è il cosiddetto Nylon 6,6 derivato da 1,6-esandiammina e Acido Adipico (i due numeri indicano la lunghezza in atomi di carbonio del diacido e della diammina utilizzati per la polimerizzazione). Esistono anche altri tipi di Nylon con diverse proprietà a seconda della lunghezza di catena e del tipo di monomeri; ad esempio il Kevlar è una poliammide ricavata per polimerizzazione di un diacido e una diammina aromatica. In ogni caso la destinazione maggiore di questi polimeri è nell'industria tessile per produzione di fibre di uso comune o di uso tecnico e ad alte prestazioni.

1.1 Green Chemistry e Chimica Sostenibile

In questo lavoro di tesi è opportuno parlare di Green Chemistry e di Chimica Sostenibile perché la sintesi industriale dell'AA è un punto molto sensibile della Chimica Industriale moderna; infatti il processo tradizionale presenta diversi problemi, principalmente di tipo ambientale (che verranno descritti più avanti), che la ricerca attuale tenta di risolvere con lo sviluppo di processi sostenibili. Inoltre negli ultimi decenni le aziende di ogni settore hanno iniziato a sviluppare una marcata sensibilità verso le tematiche ambientali, in parte per motivi strettamente legati al rispetto dell'ambiente, ma, principalmente, per motivi economici.

Con "Green Chemistry" si intende quell'ambito di chimica identificabile attualmente in una vera e propria tendenza del mondo della chimica che consiste nel realizzare una chimica più rispettosa dell'ambiente e della salute umana sia a livello industriale che su piccola scala.

Questa presa di coscienza è la conseguenza pratica delle esperienze negative, a volte catastrofiche, della chimica industriale di cui hanno subito le conseguenze le persone e l'ambiente come, ad esempio, il disastro di Bophal o, più semplicemente l'esaurimento e il consumo delle materie prime, i danni alla salute delle persone e dell'ambiente provocati dalla scarsa conoscenza delle sostanze chimiche (come nel caso del benzene) e così via; in sintesi, tutti i danni provocati da una chimica sviluppata con poca coscienza della presenza di un ambiente sensibile ai cambiamenti e allo sfruttamento.

La Green Chemistry non è nata all'improvviso, ma è nata col tempo e di pari passo con una maggiore conoscenza sia dell'ambiente che ci circonda, che della profonda incidenza che l'attività umana ha su ecosistemi, salute e comparti ambientali.

Solo più recentemente la Green Chemistry si sta trasformando in una sorta di disciplina; ne sono il riassunto i suoi dodici principi che rappresentano, ad oggi, la base di partenza dello sviluppo di una chimica più rispettosa della salute e dell'ambiente.

1. Prevenire la produzione di rifiuti piuttosto che trattarli a fine vita
2. In una reazione chimica massimizzare l'incorporazione dei reagenti nel prodotto
3. Usare, per quanto possibile materiali e sostanze non pericolose per l'ambiente e per la salute
4. Produrre, per quanto possibile, materiali e sostanze non tossiche
5. Utilizzare quantità catalitiche invece che stechiometriche
6. Minimizzare l'utilizzo di solventi e di reagenti ausiliari o utilizzarne di meno tossici
7. Ottimizzare l'efficienza energetica dei processi
8. Utilizzare, per quanto possibile, materie prime rinnovabili
9. Minimizzare le derivatizzazioni e l'uso di gruppi protettori
10. Le sostanze prodotte devono decomporsi, a fine vita, in sostanze non tossiche e non pericolose
11. Massimizzare il controllo dei processi chimici tramite campionamento e controllo in tempo reale, soprattutto per sostanze pericolose
12. Sviluppare processi intrinsecamente più sicuri

Il problema principale della Green Chemistry è che è solo raramente applicabile interamente; alcuni processi seguono solo alcuni dei suoi principi, altri non riescono a

seguirne nessuno perché non ci sono alternative valide sia dal punto di vista economico che tecnico.

Ci si rende quindi conto che non è sufficiente sviluppare una "Green" Chemistry, ma che la chimica deve essere in effetti "Sostenibile".

Il termine "Chimica Sostenibile" ha le sue radici nel rapporto dell'Assemblea Generale delle Nazioni Unite del 1987: "Our common future", con questo termine si indicano tutti gli aspetti della chimica e dello sviluppo: economico, sociale e ambientale; lo sviluppo, ad oggi, è strettamente legato a questi tre ambiti, non si può infatti progettare un processo "green" che non si riesca a mantenere economicamente, non solo perché non porta guadagno, ma anche perché, se non produce utili, non può portare garanzie di lavoro.

Lo sviluppo (e la chimica) sostenibile quindi si pone l'obiettivo di soddisfare tre necessità: i bisogni della società (obiettivo sociale), l'utilizzo ottimizzato di risorse scarse (obiettivo economico) e la riduzione dell'impatto sulla salute umana e sui comparti dell'ambiente (obiettivo ambientale).

A livello pratico la sostenibilità di un processo chimico può ispirarsi ai dodici principi della green chemistry, ma deve anche tenere conto di altri fattori importanti come la possibilità di realizzare utili e di fornire lavoro; di sicuro l'aspetto più importante su cui ogni azienda pone un occhio di riguardo è la sicurezza. Attualmente la riduzione del rischio passa attraverso alcune linee guida principali che, in alcuni casi contribuiscono anche a migliorare la sostenibilità globale di un processo:

1. Intensificazione: ridurre le dimensioni delle apparecchiature mantenendo la stessa produttività (reattori continui piuttosto che batch), ridurre al minimo l'utilizzo di sostanze tossiche, se necessarie è preferibile produrle e usarle in situ.
2. Sostituzione: sostituzione di solventi, reagenti, fluidi di servizio e sostanze pericolose con sostanze meno pericolose; sostituzione di processi pericolosi con processi meno pericolosi attraverso scelte chimiche e ingegneristiche, utilizzare processi intrinsecamente più sicuri.
3. Limitazione: cercare di limitare i potenziali danni provocati da un incidente introducendo strutture di contenimento, diluendo le sostanze tossiche o

introducendo inerti, aumentando i controlli e i sistemi di sicurezza degli impianti ecc...

4. Semplificazione: realizzare processi gestibili più facilmente e eliminare, per quanto possibile, le fonti di errore.

Tutto questo discorso, come si vedrà più avanti, rientra perfettamente nell'ambito della produzione dell'Acido Adipico, sia per quanto riguarda i sistemi di abbattimento e di sicurezza degli attuali processi produttivi, quanto per gli sforzi fatti nel cercare di rendere più sostenibile l'intero processo. [1, 8]

1.2 Considerazioni economiche riguardanti l'utilizzo di Acido Adipico nello scenario economico moderno

Attualmente si stima una produzione e un consumo di 2,1 milioni di tonnellate annue di Acido Adipico, di cui il 70% è prodotto in Europa e Stati Uniti suddiviso equamente tra le due aree, mentre in Asia (Giappone escluso) è concentrato il 18% circa della produzione mondiale; la restante parte è prodotta in Canada, Giappone e Sud America. Si nota che una decina di anni fa la produzione e il consumo di AA erano maggiormente concentrate in Europa e Stati Uniti a discapito dei paesi asiatici; il mercato di questo prodotto ha cambiato rapidamente target intorno al 2005 spostandosi sempre più verso la zona asiatica dove si è notato un aumento del consumo di AA con la conseguente apertura di nuovi impianti di produzione in questa zona. Questo perché in Europa e Stati Uniti il mercato dell'AA ha raggiunto un equilibrio, mentre nelle zone asiatiche si è registrato un aumento della domanda in linea con lo sviluppo industriale ed economico.

La maggior parte dell'AA (62% del totale) è utilizzata dall'industria tessile per la produzione di fibre di Nylon o poliestere, in questa percentuale è compresa anche la parte di AA utilizzato come reagente per la produzione di esametildiammina. Nonostante ciò il settore tessile delle fibre sintetiche ha ormai raggiunto la piena capacità, infatti, la sua crescita annua non supera l'1,5% circa; si è registrata invece una crescita dell'8% circa del settore delle resine poliammidiche (utilizzate nell'industria automobilistica) anche se, ad oggi, anche questo settore è a piena capacità. Altre piccole percentuali di AA vengono utilizzate in altri settori come il farmaceutico; l'ago della bilancia del mercato dell'AA rimane comunque il settore delle fibre tessili.

Nell'immediato futuro ci si aspetta una crescita più lenta del mercato dell'AA fino ad una stabilizzazione a valori di equilibrio, questo è dovuto anche al fatto che parte del mercato dei polimeri si sta sempre più orientando verso materiali per applicazioni più specifiche.

Per quanto riguarda il prezzo, si nota che l'AA ha un costo che è sostanzialmente legato alle fluttuazioni del costo del barile di petrolio in quanto i processi produttivi attuali utilizzano come materia prima derivati del petrolio.

Infatti, attualmente, la maggior parte dei processi di produzione di AA parte sostanzialmente da cicloesano o cicloesene (derivanti a loro volta da benzene tramite idrogenazione) e portano ad AA attraverso alcuni passaggi successivi di ossidazione. Tutti gli impianti hanno in comune il passaggio finale di ossidazione ad opera di Acido Nitrico; in questo passaggio avviene l'ossidazione dei precursori ad AA e la riduzione dell'Acido Nitrico con conseguente formazione di effluenti gassosi contenenti ossidi di azoto e protossido di azoto. Questi gas, oltre ad essere gas serra, presentano altre problematiche tossicologiche e ambientali, perciò stando alle norme vigenti e, soprattutto, per un maggiore rispetto dell'ambiente e della salute dell'uomo, vanno abbattuti. L'abbattimento è un onere non indifferente per le aziende produttrici, perciò vengono fatti molti sforzi in termini di ricerca e sviluppo per risolvere al meglio questo problema. Allo stato attuale la soluzione migliore per la riduzione dei costi di questa fase consiste nell'ottimizzazione dei processi di abbattimento e nel recupero di parte dei gas abbattuti per riformare Acido Nitrico o per altri scopi.

Inoltre l'uso stesso dell'Acido Nitrico comporta un costo ulteriore non indifferente, infatti bisogna utilizzare materiali resistenti all'acidità e al potere ossidante per impedire il deterioramento delle apparecchiature.

In ogni caso la soluzione ottimale sarebbe eliminare a monte il problema sostituendo l'Acido Nitrico con un altro ossidante che non dia problemi di questo genere.

Questa tesi presenta lo stato attuale della tecnologia di produzione dell'acido adipico ed è centrata sulla sostituzione dell'Acido Nitrico con ossigeno molecolare nel processo di sintesi; viene a questo scopo presentato un lavoro di ricerca volto allo sviluppo di sistemi catalitici in grado di usare ossigeno per realizzare la sintesi sopra descritta.

[1, 2, 6]

2.ATTUALI TECNOLOGIE DI PRODUZIONE DELL'ACIDO ADIPICO

Ogni processo industriale attualmente usato per la produzione di AA prevede che l'ultimo step di sintesi sia il cleavage ossidativo di una miscela di cicloesano e cicloesanone (KA Oil), o del solo cicloesano, con conseguente formazione di AA.

Mentre la produzione del KA Oil o dei suoi singoli componenti può seguire diverse vie di sintesi, l'ultimo step, quello di formazione dell'AA, è comune a tutti i processi ed è realizzato tramite ossidazione con Acido Nitrico.

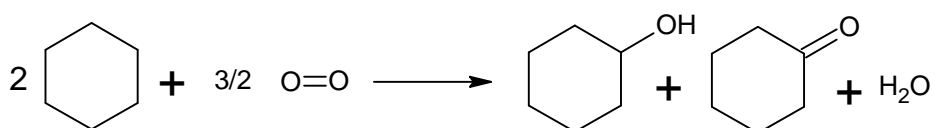
2.1 Vie di sintesi dei precursori dell'Acido Adipico (KA Oil e cicloesano)

La via di produzione principale del KA Oil è l'ossidazione del cicloesano con aria; esiste anche la possibilità di idrogenare fenolo a cicloesano oppure di idratare cicloesene con acqua per formare cicloesano.

2.1.1 Ossidazione del cicloesano a KA Oil

Il cicloesano è ottenuto principalmente dall'idrogenazione del benzene e, in minore quantità, dalle frazioni leggere della nafta.

Per ottenere il KA Oil, il cicloesano viene ossidato secondo la seguente reazione:



La reazione può essere suddivisa in due fasi; nella prima avviene l'ossidazione del cicloesano con formazione di cicloesano-idroperossido, nella seconda avviene la deperossidazione dell'idroperossido a cicloesanone e cicloesano.

Il processo industriale più comunemente utilizzato è realizzato dividendo le due fasi in due diversi step: nel primo viene realizzata l'ossidazione con aria e nel secondo la deperossidazione.

Lo stadio di ossidazione può essere condotto sia in presenza che in assenza di catalizzatore, anche se, in realtà, pochi processi realizzano questa parte di processo senza catalizzatore, perché l'ossidazione è la fase cineticamente più lenta, e quindi si tende ad accelerarla utilizzando un catalizzatore.

I catalizzatori più usati sono sali organici di Co(II), in fase omogenea ad una concentrazione che va da 0,3 a 3 ppm.

La reazione di ossidazione è condotta in reattori bifasici gas-liquido dove la fase gassosa è aria, che agisce da ossidante, e la fase liquida è costituita dal cicloesano che fa sia da reagente che da solvente per il catalizzatore e per i prodotti; si opera generalmente a 150-170°C e ad una pressione di 8-12 atm.

Il problema principale di questa reazione sta nel fatto che i prodotti di ossidazione del cicloesano sono più reattivi del cicloesano stesso nei confronti dell'ossigeno; per evitare la formazione di prodotti secondari, derivanti da reazioni consecutive, si opera ad una conversione per passaggio del cicloesano che non supera il 6%, garantendo però selettività finali in KA Oil del 75-80%.

A causa di una conversione così bassa si hanno quindi delle grandi quantità di cicloesano non reagito che vengono recuperate tramite distillazione e riciclate al reattore di ossidazione. La parte di impianto riguardante il riciclo rappresenta un considerevole costo energetico e di apparecchiature; pertanto, le aziende produttrici hanno fatto e stanno facendo diversi investimenti in ricerca e sviluppo per ottenere un'alta selettività anche a valori di conversione più alti.

La deperossidazione è la fase che determina il rapporto finale tra cicloesanololo e cicloesanone nella miscela dei prodotti; esistono diverse possibilità per realizzare questa reazione, che conducono a diversi rapporti tra chetone e alcol.

La configurazione di processo più comunemente usata consiste in un lavaggio della fase organica con una soluzione acquosa di idrossido di sodio che ha la doppia funzionalità di catalizzare la deperossidazione e di purificare la miscela dei prodotti rimuovendo diversi sottoprodotti della reazione, come acidi mono e bicarbossilici; con questo metodo si ottiene generalmente una quantità di chetone più alta rispetto alla quantità di alcol.

Un'altra possibilità è la deperossidazione catalizzata da metalli di transizione bivalenti del primo gruppo, in fase omogenea o eterogenea, che permette di regolare il rapporto di chetone e alcol dosando il rapporto tra i diversi metalli che si usano nel catalizzatore.

Infine è possibile realizzare la deperossidazione tramite idrogenazione della miscela dei prodotti; questo metodo porta ad una maggiore quantità d'alcol.

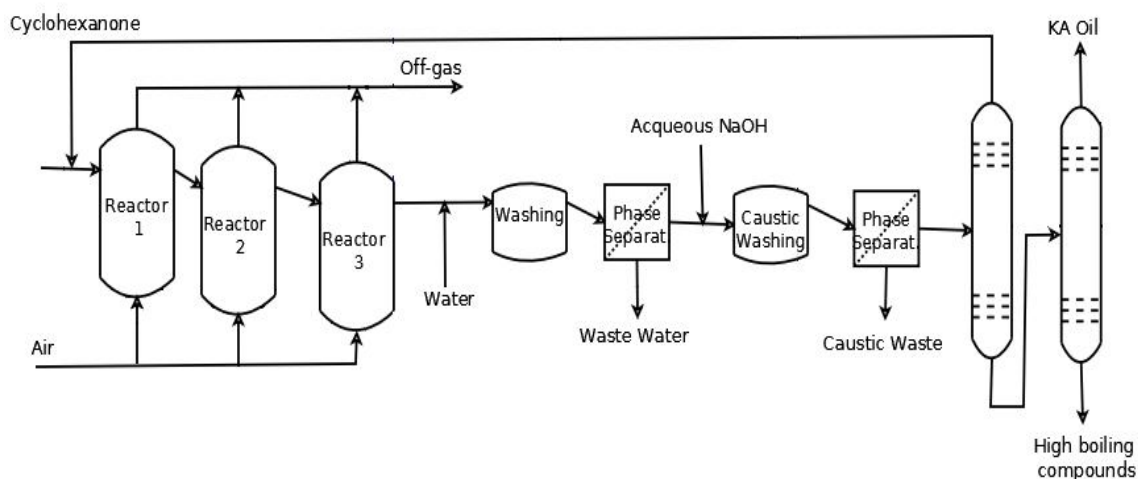


Fig. 2.1 Schema di processo semplificato per la sintesi di KA Oil da cicloesano

In figura 2.1 è riportato uno schema di processo semplificato per la sintesi di KA Oil da cicloesano: la reazione è condotta in tre reattori in serie; nel primo viene alimentato il cicloesano con il catalizzatore solubilizzato, mentre il flusso d'aria è suddiviso in diverse frazioni che vengono alimentate singolarmente ad ogni reattore. Questa soluzione è adottata principalmente per problemi di sicurezza che, in ultima analisi, sono tra i problemi più importanti da risolvere in questo processo. Infatti il cicloesano è altamente infiammabile; inoltre l'alta pressione e l'alta temperatura rendono ancora più rischioso il processo. Quindi, per evitare incendi o esplosioni si opera al di fuori della campana di infiammabilità aria-cicloesano, alimentando aria in diverse aliquote più piccole invece che in unica soluzione.

Successivamente avviene un lavaggio con acqua per il recupero del catalizzatore eventualmente utilizzato; dopo questo passaggio avviene il lavaggio con idrossido di sodio con il fine di ottenere una miscela di prodotti più pura e di realizzare la reazione di deperossidazione. Questi due passaggi portano alla produzione di una certa quantità di effluenti liquidi da trattare per il recupero del catalizzatore e per il disinquinamento; insieme ai problemi di sicurezza e di bassa conversione, questo è il problema che grava maggiormente sulla sostenibilità del processo. A questo punto la miscela dei prodotti viene distillata per recuperare il cicloesano non reagito, che viene riciclato al primo reattore; quindi si sottopone la miscela ad un'ultima distillazione per la purificazione del KA Oil; quest'ultimo passaggio può essere saltato se il KA Oil che si ottiene sul fondo della prima colonna è già sufficientemente puro. [1, 3, 4, 5, 6]

2.1.2 Idrogenazione del fenolo a KA Oil

L'idrogenazione del fenolo è una soluzione che presenta diversi vantaggi rispetto all'ossidazione del cicloesano a KA Oil, soprattutto per le aziende più piccole o per quelle che trattano grandi quantità di fenolo; infatti il fenolo può essere idrogenato a KA Oil con rese intorno al 98%, il processo è intrinsecamente più sicuro in quanto, escluse perdite o rotture, non ci sono contatti tra ossigeno e materiale infiammabile e il rapporto tra chetone e alcol può essere facilmente modulato all'interno di un vasto range dosando l'idrogeno o variando il catalizzatore.

Incrementare la percentuale di cicloesanone permette di risparmiare idrogeno in questa fase e Acido Nitrico nella fase di ossidazione ad AA; questo rappresenta un notevole vantaggio soprattutto per quanto riguarda l'Acido Nitrico in quanto, usandone meno, si avrà anche una minor produzione di effluenti gassosi da purificare.

Infine, grazie all'alta selettività di questo processo, si ottiene una miscela di prodotti in uscita dal reattore molto più pura rispetto a quella ottenibile nel processo di ossidazione del cicloesano; questo comporta un grosso risparmio per i processi di purificazione.

A livello industriale la reazione viene tipicamente condotta a 140°C e 4 atm; il catalizzatore comunemente usato è un catalizzatore eterogeneo a base di nichel supportato su ossido di silicio.

Nonostante tutti i vantaggi che presenta, questo processo non è molto diffuso a causa della bassa competitività economica, dovuta al maggior costo del fenolo rispetto al cicloesano. Attualmente questo processo è adottato da Solutia e Radici.

2.1.3 Idratazione del cicloesene

L'idrogenazione parziale del benzene a cicloesene con consecutiva idratazione a cicloesanolo è stata sviluppata dalla giapponese Asahi Chem, e successivamente utilizzata dalla stessa compagnia e da alcune compagnie Cinesi che ne hanno acquistato il brevetto.

Il processo è diviso in due parti; nella prima avviene l'idrogenazione del benzene e la purificazione del cicloesene ottenuto, nella seconda il cicloesene viene idratato a cicloesanolo.

Il processo di idrogenazione del benzene viene condotto utilizzando lo stesso benzene come solvente, ad una temperatura di 100-200°C e una pressione di circa 0,1 atm.

La reazione conduce preferenzialmente a cicloesano, che è il prodotto termodinamicamente favorito; nonostante ciò, nel processo in questione si riescono a raggiungere selettività in cicloesene intorno all'80% a fronte di conversioni del benzene pari a 70-75%. Questi risultati si ottengono grazie all'utilizzo di un catalizzatore a base di particelle di Rutenio o Platino, circondate da un sottile strato di soluzione acquosa di zinco solfato che aderisce alla superficie. La reazione è condotta in massa di benzene; quindi l'acqua permane attorno al catalizzatore piuttosto che solubilizzarsi nella fase organica, in virtù della maggiore affinità con la fase solida. I prodotti presenti in miscela reagiscono con l'idrogeno sulla superficie del catalizzatore; quindi vengono idrogenate preferenzialmente le molecole che si solubilizzano meglio nella pellicola d'acqua che circonda le particelle solide. Il cicloesene è meno solubile in acqua rispetto al benzene; quindi, appena si forma smiscela dalla fase acquosa e migra nella fase organica costituita dal benzene, prevenendo un'ulteriore idrogenazione.

Il cicloesene prodotto viene separato per distillazione estrattiva dal benzene e dal cicloesano formatosi.

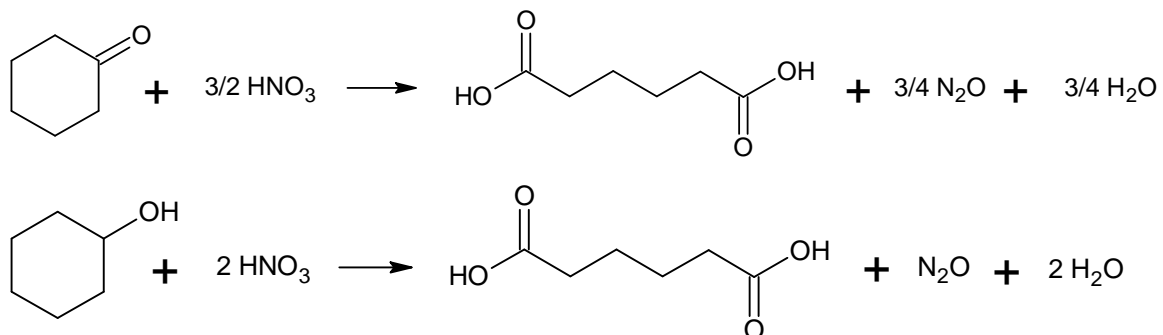
A questo punto il cicloesene fatto viene reagire con acqua in presenza di una zeolite acida come catalizzatore, con rese in cicloesanololo praticamente quantitative.

Rispetto al processo tradizionale di ossidazione del cicloesano, questo processo riduce di un terzo i consumi di idrogeno e sviluppa una quantità decisamente inferiore di sottoprodotti; in compenso, però, il cicloesanololo non è ottimale come reagente per la produzione di AA perché richiede una maggiore quantità di Acido Nitrico per poter essere ossidato.

2.2. Ossidazione dei precursori ad Acido Adipico con Acido Nitrico

Nonostante i vari sforzi di ricerca, il processo di produzione dell'AA rimane fondamentalmente uguale al processo sviluppato negli anni '40 dalla Dupont: il KA Oil o il cicloesanololo vengono ossidati utilizzando un eccesso di Acido Nitrico, pari ad almeno sette volte lo stechiometrico, in presenza Nitrato Rameico e Ammonio Metavanadato

come catalizzatori in fase omogenea. Di seguito vengono riportate le reazioni di ossidazione bilanciate:



Le reazioni in realtà non conducono solo a protossido d'azoto e acqua come sottoprodotti, ma, dalla riduzione dello ione nitrato, si ottengono anche NO e NO₂, mentre la reazione consecutiva di decarbossilazione ossidativa sull'AA conduce a piccole quantità di Acido Glutarico e Succinico con co-produzione di CO₂ (con selettività che non superano il 3%).

La reazione è condotta generalmente in due reattori in serie; il primo funziona a 60-80°C, il secondo invece viene tenuto a circa 90°C; entrambi lavorano a pressione tra 1 e 4 atm; nei due reattori viene realizzata una resa globale in AA del 95% circa. Questa configurazione è scelta principalmente per aumentare la produttività in AA. Nei reattori si utilizza Acido Nitrico ad una concentrazione del 60% circa. La reazione è esotermica e può condurre a runaway a temperature al di sopra dei 150°C; un maggiore controllo della reazione viene effettuato aggiungendo il KA Oil in piccole aliquote alla soluzione di Acido Nitrico concentrato e catalizzatore lungo il primo reattore, invece che in unica aliquota all'inizio del reattore.

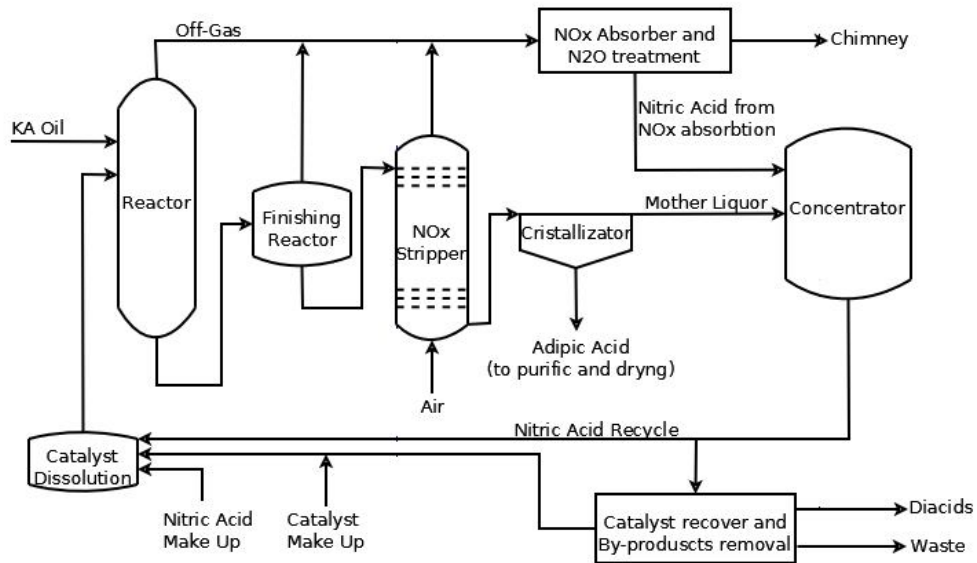


Fig. 2.2 Schema di processo semplificato per la produzione di AA tramite ossidazione di KA Oil con Acido Nitrico

In figura 2.2 è riportato uno schema di processo semplificato di un impianto di produzione dell'AA: nel primo reattore vengono caricati il KA Oil e la soluzione acquosa di acido nitrico e catalizzatore; la reazione viene quindi condotta nei due reattori secondo le specifiche descritte in precedenza. La soluzione in uscita dal secondo reattore viene sottoposta a stripping con aria per allontanare gli NO_x e l' N_2O che vengono riuniti in unica corrente con gli effluenti gassosi dei reattori e mandati ad una colonna di assorbimento con acqua. In questo stadio gli ossidi di azoto vengono assorbiti in acqua con cui reagiscono formando Acido Nitrico che viene riciclato nel processo. La corrente gassosa in uscita dalla colonna di assorbimento viene mandata all'abbattimento dell' N_2O che verrà descritto più avanti.

L'effluente liquido in uscita dallo stripper viene mandato ad un cristallizzatore nel quale viene separato l'AA e mandato (se necessario) ad un ulteriore stadio di purificazione. Non è necessaria una concentrazione della soluzione prima della cristallizzazione perché l'AA, oltre ad essere già presente in alta concentrazione in soluzione, è poco solubile in acqua; inoltre la sua solubilità è ulteriormente ridotta dall'ambiente acido che ne causa la protonazione dei due gruppi acidi.

La soluzione risultante dalla cristallizzazione viene concentrata evaporando acqua per riottenere Acido Nitrico concentrato fino al 60% circa, che viene in parte spurgato e in

parte riciclato ad un serbatoio di processo dove vengono miscelati la soluzione di riciclo con il rabbocco di catalizzatore e di acido nitrico.

La parte di soluzione di Acido Nitrico spurgato viene infine trattata per il recupero del catalizzatore (che viene riciclato al serbatoio di cui sopra) e per la separazione di Acido Glutarico e Succinico.

[1, 5, 6, 7]

2.2.1 Rischi intrinseci e svantaggi del processo

La maggior parte dei rischi e degli svantaggi di questo processo derivano dall'utilizzo di acido nitrico come ossidante; esso è infatti un acido molto forte e con capacità ossidanti; la combinazione di questi due fattori rende l'acido nitrico doppiamente pericoloso.

Per questo motivo gli impianti produttivi che utilizzano acido nitrico sono costruiti con materiali resistenti alle condizioni ossidanti e corrosive dell'ambiente di reazione, come titanio o acciaio inox che tipicamente costano di più dei normali acciai con cui si costruiscono gli impianti.

Inoltre la presenza in alta concentrazione di materiale organico nel reattore, combinata con l'esotermicità della reazione, rappresenta un potenziale rischio di incendio o di esplosione; questo richiede diversi accorgimenti di sicurezza come l'utilizzo di allarmi, di valvole di sicurezza, dischi di rottura, sistemi di contenimento in caso di incidente e così via.

2.2.2 Problemi ambientali riguardanti il processo

Il maggior problema ambientale legato alla produzione di AA è l'emissione di NO_x e, in particolare di N_2O dagli impianti di ossidazione del KA Oil; si stima che, per ogni tonnellata di AA prodotto, vengono prodotti tra i 260 e i 330 Kg di protossido d'azoto.

NO e NO_2 esplicano la loro funzione di inquinanti in diversi modi; in primo luogo sono tra i principali responsabili delle piogge acide. Inoltre, in opportune condizioni atmosferiche, favoriscono il fenomeno dello smog fotochimico, che porta alla produzione di ozono a livello della troposfera che è nocivo per gli esseri viventi.

N_2O , invece è prodotto solo in piccola parte dall'uomo (5%) e, in parte ancora minore, dagli impianti industriali; nonostante ciò presenta alcuni aspetti negativi che ne

rendono necessario l'abbattimento, perché anche solo un 5% contribuirebbe a modificare notevolmente alcuni equilibri naturali.

L' N_2O è stato identificato come uno dei più potenti gas serra; si stima che abbia un potenziale di generare effetto serra trecento volte superiore al potenziale della CO_2 . Di per sé l'effetto non è negativo, perché contribuisce a conservare sulla terra parte del calore che il sole ci irradia; diventa un problema però quando è eccessivo, perché può causare l'alterazione degli equilibri naturali. Nonostante ciò N_2O provoca i danni maggiori a livello della troposfera; infatti agisce da catalizzatore nei cicli di distruzione dell'ozono stratosferico, contribuendo così ad assottigliare lo strato di ozono che protegge la terra da buona parte delle radiazioni UV nocive per gli organismi.

Ad oggi tutte le aziende che producono AA (e che sottoproducono ossidi di azoto in generale) adottano sistemi in grado di abbattere quantitativamente questi inquinanti; quindi il problema sta più nella sostenibilità economica che nella sostenibilità ambientale, infatti tutti questi sistemi di abbattimento presentano un costo non indifferente. In ogni caso i processi di abbattimento, per poter essere attuati, richiedono una certa quantità di consumi in termini di energia, acqua e altri materiali, il che incide, anche se indirettamente, sulla sostenibilità ambientale. Perciò, in ultima analisi, la sostenibilità ambientale e quella economica di questo processo sono strettamente legate.

[1, 9, 10]

A causa di questa serie di problemi gli impianti di produzione dell'AA sono difficili da gestire e sono soggetti a molti costi che potrebbero facilmente essere abbattuti se si riuscisse a realizzare un processo che permettesse l'utilizzo di un ossidante economico e che non desse i problemi che dà l'acido nitrico. Ossidanti di questo tipo sono l'aria o l'ossigeno, che sono praticamente innocui dal punto di vista ambientale e dei sottoprodotti (acqua) e molto più economici dell'acido nitrico, sia come acquisto che come gestione. Nonostante sia stato tentato in diversi modi di realizzare questi processi non ci si è ancora riusciti, per diversi motivi che verranno indicati nel corso dello sviluppo di questa tesi.

3. SISTEMI D'ABBATTIMENTO DI NO, NO₂ E N₂O

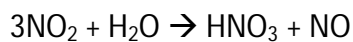
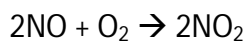
A causa dei problemi ambientali provocati dagli ossidi d'azoto, ogni azienda che li sottoproduce come scarti è obbligata ad adottare opportuni sistemi di abbattimento. Per quanto riguarda NO e NO₂ l'abbattimento più diffuso consiste in un assorbimento in acqua in ambiente ossidante che li trasforma in HNO₃, che può essere recuperato, mentre per l'N₂O esistono diversi tipi di sistemi che ne permettono la decomposizione ad N₂ e O₂; un approccio innovativo consiste nel riutilizzarlo come reagente.

3.1 Sistemi d'abbattimento di NO e NO₂

I sistemi di abbattimento industriali degli ossidi di azoto sono essenzialmente gli stessi indipendentemente dal tipo di processo a valle.

Per quanto riguarda NO e NO₂ il sistema di abbattimento più efficiente e più largamente utilizzato consiste in un assorbimento in acqua sotto pressione di ossigeno o di aria.

Questo processo permette di ossidare NO a NO₂, grazie alla presenza dell'ossigeno e di assorbire NO₂ in acqua come HNO₃ secondo le seguenti reazioni:



Attualmente è possibile massimizzare l'efficienza di questo processo lavorando ad alte pressioni e basse temperature (soprattutto per favorire l'assorbimento dell'NO che è il meno solubile), fino a rendere possibile l'abbattimento al di sotto dei limiti di legge senza nessun post-trattamento. Questo sistema di abbattimento degli NO_x risulta vantaggioso negli impianti di produzione di AA in quanto permette di riottenere facilmente HNO₃ dagli scarti gassosi per poi riutilizzarlo nel reattore di ossidazione.

3.2 Sistemi di abbattimento dell'N₂O

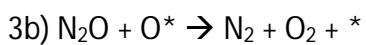
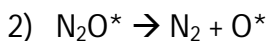
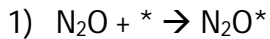
L'N₂O, invece, non può essere riconvertito ad acido nitrico tramite semplice assorbimento come per gli altri due ossidi, perciò deve essere abbattuto tramite altre vie. Esistono sostanzialmente tre possibili metodi di abbattimento dell'N₂O:

- 1) Riduzione catalitica ad azoto e ossigeno molecolari
- 2) Abbattimento termico
- 3) Recupero e riutilizzo in diversi ambiti (limitato per diversi motivi)

3.2.1 Abbattimento dell' N_2O tramite riduzione catalitica

La decomposizione catalitica è il metodo più semplice e più conveniente da utilizzare, infatti è adottato dalla maggior parte dei produttori di AA.

Questo tipo di abbattimento consiste nella decomposizione dell' N_2O a N_2 e O_2 in presenza di un catalizzatore secondo le seguenti reazioni (* rappresenta il sito attivo del catalizzatore):



La reazione catalitica avviene per destabilizzazione del legame N-O tramite donazione di elettroni all'orbitale molecolare di antilegame pi-greco dell' N_2O da parte del metallo presente nel catalizzatore.

La reazione è altamente esotermica (-82,04 KJ/mol), può essere condotta a differenti temperature (da 300°C a 800°C) a seconda della resistenza termica del catalizzatore utilizzato.

L'esotermicità, adeguatamente controllata, costituisce il maggiore vantaggio di questo sistema, infatti permette un considerevole recupero di calore tramite generazione di vapore di rete a media pressione (circa 0,2 ton di vapore per ogni tonnellata di AA prodotta).

La reazione può essere fatta avvenire in presenza di catalizzatori di diverso tipo, quelli che presentano migliore attività e maggiore tempo di vita ad alta temperatura sono sistemi basati su ossidi misti di metalli di transizione. I catalizzatori monometallici a base di metalli di transizione supportati su zeoliti sono sistemi vantaggiosi perché attivi anche a basse temperature, però presentano diversi svantaggi legati alla scarsa stabilità idrotermale delle zeoliti e alla facilità di avvelenamento da parte di NO_x e composti organici volatili.

Il problema principale nella realizzazione impiantistica della reazione consiste nella sua esotermicità, accentuata inoltre dall'alta concentrazione dell' N_2O nell'alimentazione del sistema di abbattimento (da 40 a 60% in volume); in assenza di sistemi di controllo adeguati è facile che la temperatura sfugga raggiungendo valori intorno ai 1000°C; oltre

ai problemi di sicurezza l'alta temperatura favorisce la produzione di NO_x a scapito delle reazioni descritte sopra e favorisce la disattivazione del catalizzatore tramite sintering delle porosità, riducendo nettamente l'efficienza dell'abbattimento catalitico. Bisogna inoltre progettare le apparecchiature tenendo conto di questa eventualità, quindi utilizzando materiali refrattari o resistenti alle alte temperature.

Un espediente per contenere l'eccessivo sviluppo di calore sta nel diluire il flusso di gas in ingresso (ricco in N_2O) con il flusso di gas trattato (povero in N_2O); questo fa sì che il protossido d'azoto entri nel sistema di abbattimento meno concentrato. In questo modo la velocità di reazione e, di conseguenza, lo sviluppo del calore saranno più contenuti.

In figura è riportato il sistema di abbattimento sviluppato da Radici Chimica

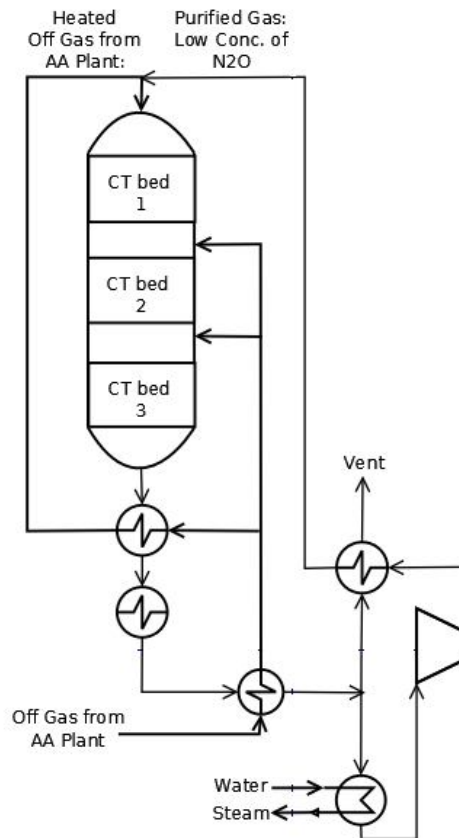


Fig. 3.1 Schema di processo semplificato del sistema di abbattimento di N_2O sviluppato da Radici Chimica
Questo sistema prevede un reattore a letto fisso diviso in tre settori; il gas di spurgo derivante dall'impianto di produzione viene diviso in tre aliquote che vengono alimentate all'inizio di ogni letto catalitico.

La prima aliquota viene diluita con gas trattato per limitare lo sviluppo di calore durante la reazione, viene riscaldata scambiando calore col gas caldo in uscita dal reattore e, infine, viene alimentata al primo letto.

Nei successivi letti catalitici vengono alimentate le altre due aliquote riscaldate a temperatura più bassa (sempre scambiando calore con il flusso di gas uscente); questo permette un maggiore controllo della temperatura, infatti le aliquote "fredde" entranti assorbono il calore sviluppato dalla reazione calando la temperatura del flusso.

A questo punto il flusso di gas caldo in uscita viene utilizzato per recuperare calore scaldando le correnti gassose entranti al reattore. Successivamente il flusso di gas purificato viene diviso in due parti: una parte viene raffreddata e scaricata in atmosfera, l'altra viene in un primo momento utilizzata per generare vapore di rete, quindi, viene riscaldata scambiando calore col gas uscente in procinto di essere scaricato in atmosfera e, infine, viene miscelata alla corrente entrante nel reattore per i motivi descritti in precedenza.

I sistemi catalitici di questo tipo permettono di abbattere fino al 90-95% dell' N_2O presente nei flussi gassosi inquinati.

[1, 7, 11, 14]

3.2.2 Abbattimento termico dell' N_2O

L'abbattimento termico può essere condotto in due diverse modalità a seconda che la combustione avvenga in fiamma riducente o ossidante.

In entrambi i processi vengono alimentati al bruciatore metano (o altro gas combustibile) e una miscela di ossigeno e N_2O derivante dallo spurgo dell'assorbimento degli NO_x ; dosando i rapporti tra gas combustibile e miscela comburente si può ottenere una fiamma ossidante o riducente. Una fiamma riducente si otterrà lavorando in eccesso di combustibile e viceversa per la fiamma ossidante.

L'abbattimento in ambiente ossidante è ottimizzato per massimizzare la conversione dell' N_2O in NO e NO_2 , che vengono poi assorbiti in acqua nella modalità descritta in precedenza. Questo metodo permette di ottenere acido nitrico che può essere riciclato al reattore di ossidazione dell'AA.

L'abbattimento in ambiente riducente invece è volto a minimizzare la produzione di NO_x convertendo l' N_2O in azoto molecolare e co-producendo acqua; in una fiamma

riducente ottenuta con eccesso di metano, oltre al normale processo di combustione, avviene la produzione di CO e H₂ che contribuiscono alla riduzione dell'N₂O ad N₂ ossidandosi a CO₂ e H₂O.

In entrambi i casi i gas di scarico che si ottengono dal processo di abbattimento vengono utilizzati per recuperare calore producendo vapore di rete a media pressione; l'abbattimento termico permette di realizzare un abbattimento dell'N₂O del 95% a fronte di un consumo di 95 Nm³ di metano per tonnellata di AA, con un recupero di calore corrispondente a 1,5 ton di vapore di rete per tonnellata di AA.

Nonostante la grande quantità di energia recuperabile sotto forma di vapore, il processo è limitato economicamente dal costo del gas combustibile e dal fatto che il vapore di rete prodotto è a pressione media; ciò significa che questo impianto di abbattimento non può generare vapore per ogni utenza, ma solo per quelle che lavorano con vapore a pressione inferiore a quella del vapore generato. In poche parole non si può integrare la caldaia del vapore ad alta pressione con l'abbattimento dell'N₂O, ma si necessita di due apparecchiature separate con conseguente aumento dei costi.

[1, 7, 11]

3.2.3 Recupero dell'N₂O come reagente per altre applicazioni

Un'alternativa ai sistemi di abbattimento è il recupero e la purificazione dell'N₂O che può avvenire per assorbimento e desorbimento in opportuni solventi o su supporti solidi.

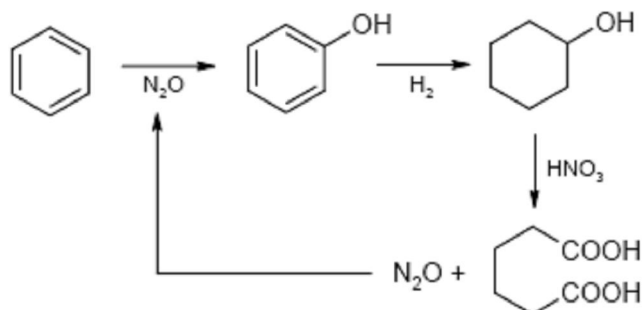
L'N₂O può quindi essere venduto per altre applicazioni o utilizzato in altri processi.

In realtà il mercato dell'N₂O è un mercato di nicchia in quanto il suo uso è principalmente in ambito medicale come anestetico; in questo ambito il mercato è saturato dall'N₂O co-prodotto dagli impianti di produzione dell'acido nitrico che viene ottenuto più facilmente a purezze elevate.

In sintesi, per ottenere N₂O della purezza richiesta dal mercato da impianti di purificazione di reflui gassosi, sono necessari ulteriori passaggi di purificazione che incidono sul prezzo finale rendendolo non competitivo.

Quindi l'unica alternativa valida è trovare un'applicazione alternativa dell'N₂O, idealmente nello stesso processo di produzione dell'AA o in altri processi interni all'azienda.

Solutia in collaborazione con il Boreskov Institute of Catalysis ha sviluppato un impianto pilota per chiudere il ciclo dell' N_2O nell'impianto di produzione dell'AA; l' N_2O prodotto nel reattore di produzione dell'AA viene riciclato come ossidante per sintetizzare fenolo da benzene secondo il seguente schema di reazione:



La reazione è una reazione di ossidazione condotta in presenza di Fe(III) supportato su una zeolite e conduce ad una resa in fenolo del 95%. L'impianto però si è fermato al livello del pilota e, ad oggi, non è stato sviluppato per diversi problemi: in primo luogo il catalizzatore viene disattivato in fretta dalla produzione di composti di ossidazione pesanti che ostruiscono le porosità della zeolite; inoltre non si riesce ad avere un flusso di N_2O costante e stabile dall'impianto di purificazione dei gas di scarico. Questo comporta una forte variabilità del rapporto stechiometrico di alimentazione dei reagenti che si ripercuote sulla capacità di realizzare una produzione costante. Infine da considerazioni economiche risulta vantaggioso produrre fenolo su larga scala; un impianto di produzione legato all' N_2O derivante dalla produzione di AA sarebbe troppo piccolo per essere economicamente vantaggioso.

Un'altra soluzione è stata sviluppata da BASF; in questo caso l' N_2O ottenuto dai processi produttivi dell'AA e di altri diacidi viene riciclato nel processo di produzione dell'acido 1,12-dodecandioico (monomero del Nylon 6,12).

Il processo classico prevede una sintesi in cinque passaggi partendo da ciclododecatriene; il nuovo processo prevede la produzione del ciclododecatriene da butadiene, ossidazione a ciclododecadienone con N_2O , idrogenazione a ciclododecanone e, infine, ossidazione con acido nitrico ad acido 1,12-dodecandioico.

Il nuovo processo, oltre a risolvere il problema dello smaltimento dell' N_2O porta ad una resa significativamente maggiore nel diacido finale rispetto al processo di produzione classico.

BASF ha recentemente avviato un impianto di produzione di questo tipo che oggi funziona a pieno regime.

[1, 7, 12, 13]

4. POSSIBILI VIE DI SINTESI ALTERNATIVE PER LA PRODUZIONE DI ACIDO ADIPICO

Gli attuali processi di produzione di AA, come detto in precedenza, hanno in comune lo step di ossidazione con acido nitrico; questo passaggio ha il vantaggio di garantire alte rese e selettività in AA, che comportano minore spreco di reagenti, minori difficoltà nella separazione e, complessivamente, una maggiore produttività in AA. Dall'altro lato, il processo presenta tutti i problemi già elencati che riguardano la produzione di reflui gassosi da purificare, la corrosività e il potere ossidante dell'acido nitrico .

Questi problemi fanno sì che questo passaggio sia il più critico per quanto riguarda la sostenibilità, perciò la ricerca industriale spinge molto nella direzione della realizzazione di un processo più sostenibile tramite la sostituzione dell'acido nitrico con altri ossidanti come ossigeno o aria.

In realtà esiste un altro problema da risolvere che riguarda la catalisi; buona parte del processo impiega catalizzatori in fase omogenea, mentre l'ideale sarebbe utilizzare catalizzatori eterogenei, meno attivi degli omogenei, ma che permettono una notevole semplificazione dei processi con un vantaggio sia economico che ambientale.

Per questi motivi i vari gruppi di ricerca che tentano e hanno tentato di migliorare il processo si sono concentrati sostanzialmente su quattro punti:

- Sviluppo di catalizzatori eterogenei per la sintesi di KA Oil da cicloesano
- Ossidazione del KA Oil con ossigeno molecolare o aria invece che con acido nitrico
- Ossidazione diretta da cicloesano ad AA con aria o ossigeno
- Sviluppo di vie di sintesi utilizzando materie prime e ossidanti alternativi maggiormente sostenibili

Di seguito vengono riportati i risultati che hanno avuto maggiore risonanza nella comunità scientifica e che riguardano i vari ambiti di ricerca pertinenti il processo di produzione dell'AA.

4.1 Catalizzatori eterogenei per la produzione di KA Oil da Cicloesano

Come detto in precedenza la catalisi eterogenea è generalmente da preferirsi a quella omogenea in termini di sostenibilità. In questo ambito la ricerca riguardante il processo produttivo dell'AA non fa eccezioni e, nonostante non sia ancora stata trovata una alternativa eterogenea per l'ossidazione del cicloesano a KA Oil, gli sforzi in questa direzione sono diversi e la letteratura scientifica in questo campo continua ad essere piuttosto prolifica.

Il primo passo nello sviluppo di catalizzatori eterogenei per questa reazione è stato di portare le fasi attive comunemente usate, a base di Co, in fase eterogenea supportandole su alluminio fosfati tramite inserzione del Co nelle microporosità. Il problema principale di questi sistemi è rendere totalmente eterogenea la catalisi; infatti buona parte di questi sistemi a base di Co supportato presentano leaching di fase attiva durante la reazione, dando quindi una parziale catalisi omogenea. In questo ambito sono stati raggiunti buoni risultati da Sankar G. *et al.*

Nell'articolo pubblicato da questo gruppo di ricerca viene descritto che si riescono a raggiungere rese in KA Oil comparabili a quelle ottenibili industrialmente utilizzando aria come ossidante e un catalizzatore a base di Co supportato su alluminio fosfati.

Esistono anche molti altri lavori che riescono a realizzare questa reazione garantendo rese e selettività competitive con l'attuale processo industriale e utilizzando diversi tipi di catalizzatori e diverse condizioni di reazione. In molti casi però non c'è stato uno sviluppo industriale, ma solo uno studio a livello di bench scale per i seguenti motivi:

- I migliori risultati si ottengono in tempi troppo lunghi (> 12 ore)
- Per ottenere buoni risultati in tempi ragionevoli (6 ore) bisogna aggiungere perossidi come iniziatori; questo complica i processi di purificazione riducendo effettivamente i benefici che si ottengono in termini di separazione del prodotto utilizzando catalizzatori eterogenei
- In alcuni casi la reazione è condotta in solvente idrofilo che permette ai prodotti di ossidazione di essere espulsi più velocemente dalla matrice del catalizzatore minimizzando le reazioni consecutive e aumentando il TON; nonostante ciò

questo è uno svantaggio rispetto al processo industriale che opera in bulk di cicloesano.

- Le conversioni, le rese e le quantità di sottoprodotti ottenute in bench scale eguagliano e, solo in pochi casi, sono migliori a quelle realizzate nel processo industriale; per poter sviluppare un processo bisogna che il catalizzatore dia risultati nettamente migliori in condizioni, se non migliori, almeno simili a quelle già utilizzate, per compensare i vari problemi che sicuramente compariranno man mano che si procede nello scale-up.

Per questa serie di motivi non si è ancora difficile andare oltre il bench scale per sviluppare un processo in fase eterogenea.

[1, 17]

4.2 Ossidazione del KA Oil con aria o ossigeno molecolare

Lo step di ossidazione del KA Oil può essere condotto usando ossigeno o aria invece di acido nitrico; attualmente non è stata ancora trovata un'alternativa valida all'attuale processo. I tentativi vanno in diverse direzioni, le più comuni riguardano la sostituzione dell'acido nitrico e l'utilizzo di catalizzatori eterogenei; di seguito vengono descritti i lavori di ricerca che hanno ottenuto i migliori risultati.

L'industria giapponese Asahi Chem ha sviluppato un sistema catalitico a base di Co e Mn acetati per l'ossidazione di cicloesanone che lavora a temperature di 60-70°C, ad una pressione di 1 atm di ossigeno o 12 atm di una miscela ossigeno azoto (l'azoto è aggiunto per evitare il rischio di incendio o esplosione) e in acido acetico all'80% come solvente.

In queste condizioni si riesce ad ottenere una resa in AA intorno al 70%; in questo tipo di processo, inoltre, è necessario che il KA Oil venga convertito quantitativamente perché un eventuale riciclo di reagente non convertito incide negativamente sul processo.

Asahi Chem ha sviluppato un processo dimostrativo da 50000 tonnellate annue che prevede due reattori in serie che lavorano ad alta pressione e a 70°C, quindi un terzo reattore, sempre in serie, che porta a completamento la reazione convertendo il KA Oil fino al 99,7%. A monte dei reattori stanno tutti i processi separativi e di purificazione del prodotto e di recupero del catalizzatore e dell'acido acetico, che vengono riciclati al

primo reattore. A causa della più bassa resa in AA (70% circa) rispetto al processo tradizionale, sono necessari tre step di ricristallizzazione per ottenerlo puro.

La possibilità di evitare l'utilizzo di acido nitrico come ossidante permette di evitare tutti gli step di disinquinamento rendendo il processo ad ossigeno più competitivo. Nonostante ciò, l'utilizzo di acido acetico come solvente, le minori rese ottenibili e i maggiori costi di purificazione rendono questo processo non ancora realizzabile dal punto di vista economico, ragione per cui il processo ad acido nitrico è ancora preferito al processo ad ossigeno. In ogni caso il processo dimostrativo sviluppato da Asahi Chem è un grosso passo avanti nella ricerca di vie alternative per la sintesi dell'AA, soprattutto perché ha dimostrato la fattibilità tecnica di un processo che lavora ad ossigeno invece che ad acido nitrico. Ulteriori passi avanti come l'utilizzo di catalizzatori eterogenei e il miglioramento dei valori di conversione renderebbero questo processo più competitivo del suo omologo ad acido nitrico.

Esistono anche molti altri lavori pubblicati da diversi gruppi di ricerca che prevedono l'utilizzo di diversi sistemi catalitici per l'ossidazione di KA Oil ad AA con ossigeno, però nessuno è riuscito a raggiungere la fattibilità tecnica raggiunta da Asahi Chem, soprattutto a causa delle basse rese ottenute; perciò, ad oggi l'unico processo alternativo in questo ambito è quello proposto da Asahi Chem.

[1, 15]

4.3 Ossidazione diretta del cicloesano con ossigeno

Confrontata con le tecnologie tradizionali, la sintesi diretta da cicloesano permette idealmente di ridurre sensibilmente l'impatto ambientale ed economico dell'impianto grazie alle seguenti differenze con il processo tradizionale:

- Eliminazione di uno step di ossidazione e di tutta la relativa parte impiantistica
- Eliminazione dell'utilizzo di acido nitrico e di tutti i problemi di recupero, riciclo, protezione dalla corrosione
- Semplificazione dei processi di disinquinamento sia per la minore quantità di rifiuti (liquidi e gassosi) prodotti, sia per l'assenza di ossidi d'azoto nelle emissioni gassose.

Esistono diversi articoli e brevetti riguardanti l'ossidazione del cicloesano ad AA con ossigeno in catalisi omogenea. Comunemente, per realizzare la reazione, si utilizzano

catalizzatori a base di Co, Cu, Mn o Fe complessati o salificati che sono essenzialmente gli stessi catalizzatori che si utilizzano per l'ossidazione del cicloesano a KA Oil; infatti, in opportune condizioni la reazione di ossidazione può essere fatta proseguire fino all'ottenimento di AA.

Si è tentata anche la via della catalisi eterogenea supportando il Co o il Mn come descritto nel paragrafo 4.1, ma i risultati ottenuti non sono stati sufficientemente buoni da poter permettere uno scale-up.

Il problema principale è che spesso le condizioni di reazione richieste per la sintesi (principalmente per quanto riguarda tempi di contatto e i solventi) non sono realizzabili tecnicamente o economicamente a livello industriale.

Di seguito vengono riportati i più validi e promettenti tentativi di sviluppare un processo di produzione di AA partendo direttamente da cicloesano; nessuno di questi, per problemi di diverso genere, è attualmente un processo commerciale.

4.3.1 Processo Asahi Chem e altri processi correlati

La prima società a sviluppare un impianto commerciale per la produzione di AA da cicloesano tramite ossidazione con aria fu la giapponese Asahi Chem negli anni '40. Il processo funzionava in fase liquida a 90-100°C e ad una pressione di 30 atm di O₂ utilizzando acido acetico come solvente e Co acetato come catalizzatore; in queste condizioni si riusciva a realizzare una conversione del 65% circa di cicloesano con una selettività ad AA del 75%. Questo processo fu sviluppato dai giapponesi per colmare il divario tecnico-economico che gli Stati Uniti d'America avevano guadagnato nell'ambito delle fibre tessili, grazie all'invenzione del Nylon e dei relativi processi produttivi (tra cui quello dell'AA tramite ossidazione con acido nitrico). Per questo motivo si pose più attenzione a trovare un metodo di produzione di AA efficace più che ad altri aspetti, come la sicurezza o una maggiore economicità. Infatti il processo fu successivamente abbandonato per problemi di corrosività relativi all'utilizzo di acido acetico come solvente, per problemi di sicurezza relativi all'utilizzo di ossigeno ad alta pressione (basta l'1% di cicloesano in fase vapore per entrare nella campana d'infiammabilità), e perché la resa in AA è comunque minore di quella che si ottiene con il processo tradizionale sviluppato dalla DuPont.

Altri brevetti in questo ambito, ottenuti da Gulf Chemicals, Amoco e Redox Technologies, sono basati su tecnologie simili a quella usata da Asahi Chem differenziandosi per diversi aspetti; ad esempio: il processo sviluppato da Gulf Chemicals si basa sull'utilizzo di concentrazioni più elevate di catalizzatore, mentre nel processo studiato dalla Amoco si aggiunge una quantità controllata di acqua all'inizio della reazione che sembra avere un importante ruolo nel massimizzare la resa in AA. Il processo della Redox Technologies, invece, sfrutta una maggiore concentrazione di cicloesano, ma una sua minore conversione per ottenere maggiore selettività in AA. Tutti questi processi hanno in comune catalizzatori a base di Co acetato in stato di ossidazione 2 o 3 e l'utilizzo di acido acetico come solvente.

4.3.2 Processo Rhodia

Un approccio simile a quelli appena descritti, ma con un più efficiente recupero del catalizzatore è stato tentato dalla società francese Rhodia.

Rhodia ha introdotto l'utilizzo di un catalizzatore a base di Co solubile in fase organica; dopo la fase di ossidazione con O₂, in condizioni analoghe a quelle descritte precedentemente, viene effettuata un'estrazione con acqua: la fase organica costituita da cicloesano, intermedi di reazione e catalizzatore si separa dalla fase acquosa dove vengono solubilizzati l'AA e i diacidi co-prodotti. La fase organica viene riciclata al reattore mentre la fase acquosa viene sottoposta ad un processo di cristallizzazione, per recuperare l'AA e ad una distillazione per recuperare l'acido acetico. Uno schema semplificato del processo è riportato in figura 4.1.

Questo processo permette un più facile recupero del catalizzatore con una conseguente minor produzione di reflui liquidi da disinquinare, però permane il problema dell'utilizzo dell'acido acetico.

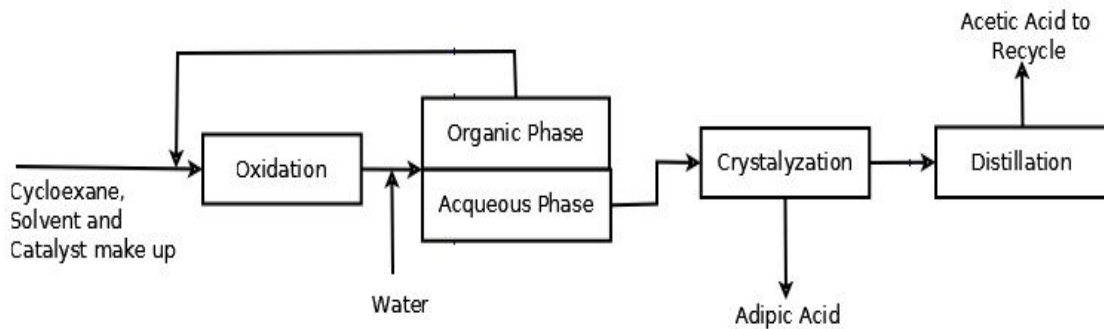


Fig.4.1 Schema semplificato del processo Rhodia per l'ossidazione del cicloesano ad AA

4.3.3 Processo Twenty First Century Corporation & RPC Inc.

Un approccio tecnicamente differente è stato tentato dalla Twenty First Century Corporation in collaborazione con RPC Inc.; la reazione viene condotta sempre in presenza di Co acetato utilizzando acido acetico come solvente, la differenza sta nel reattore di ossidazione.

La reazione è condotta in un reattore di tipo colonna spray, la fase liquida di acido acetico che solubilizza il cicloesano e il catalizzatore viene nebulizzata da ugelli in cima al reattore che incontrano ossigeno puro in controcorrente, mentre la temperatura è controllata da una serpentina interna. Un reattore di questo genere garantisce alta area di contatto tra le due fasi, inoltre l'utilizzo di ossigeno puro invece che aria permette di ridurre notevolmente il volume di gas da purificare. Con questo metodo si ottengono conversioni e rese simili al processo tradizionale e sono modulabili operando su diversi fattori quali la temperatura, la concentrazione di catalizzatore o la dimensione media delle gocce nebulizzate.

La fase liquida viene quindi raccolta sul fondo del reattore spray, l'AA ne viene separato tramite cristallizzazione e la restante fase liquida viene sottoposta a trattamento con acqua per idrolizzare gli esteri di AA formati, massimizzando la resa in questo prodotto. Quindi la fase liquida è mandata ad uno stadio di trattamento per il recupero di acido acetico e del catalizzatore.

Nonostante tutte le tecnologie provate, fino ad ora non è ancora stata trovata una valida alternativa al processo tradizionale per i seguenti motivi:

- Tutti i processi in fase omogenea oggetto di ricerca utilizzano acido acetico come solvente che da problemi di corrosività e comporta alti costi di recupero.
- La conversione per passaggio nei reattori è, in ogni caso, minore rispetto al processo tradizionale.
- Tracce di acido acetico rimangono nel prodotto finito riducendo la qualità del prodotto e limitandone l'uso nella produzione delle poliammidi.

[1, 16]

4.3.4 Processo Daicel Chemical Industry - Kansai University

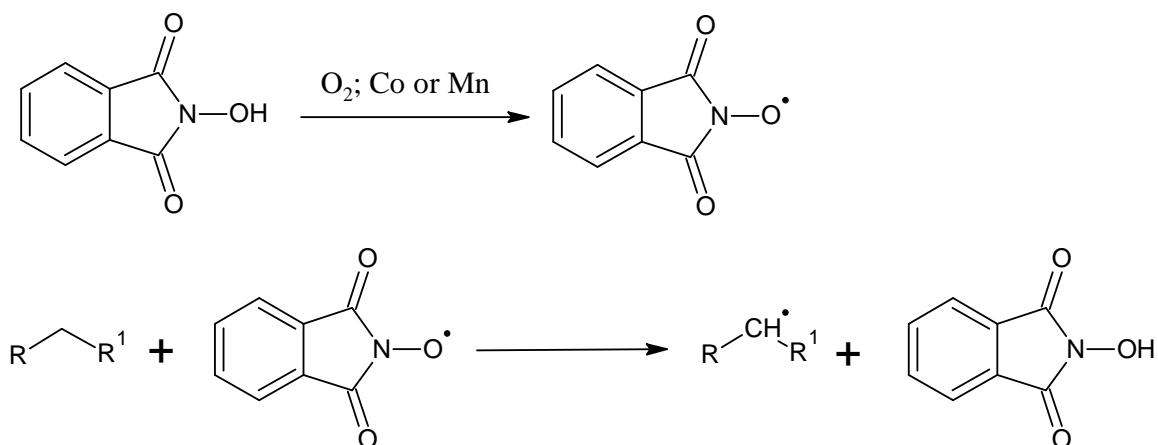
Un notevole risultato è stato ottenuto dalla Daicel Chemical Industry in collaborazione con Kansai University (entrambe giapponesi); i due gruppi di ricerca, sono riusciti a scalare un processo di ossidazione del cicloesano ad AA fino al livello del pilota con una produzione di 30 tonnellate annue di AA.

L'innovazione del processo sta nell'utilizzo di N-idrossiftalimide (NPHI) come catalizzatore di ossidazione.

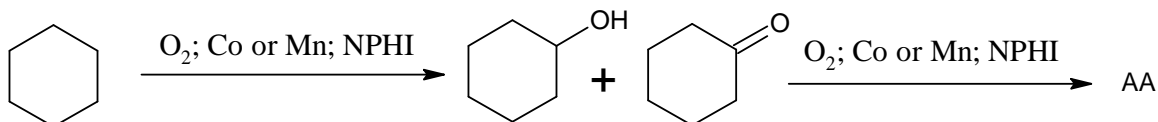
L'NPHI è una molecola non tossica, di facile produzione, economica e molto versatile, infatti è stata testata in diverse reazioni di ossidazione ottenendo in molti casi ottimi risultati; in particolare è attiva nelle reazioni che sfruttano un meccanismo di ossidazione radicalico. Infatti l'NPHI agisce come precursore del ftalimmido-N-ossil radicale (PINO) che è in grado di favorire la reazione attivando il legame C-H.

L'NPHI reagisce con l'O₂ in presenza di piccole quantità di Co(II) o Mn(II) come co-catalizzatori trasformandosi in PINO; il radicale PINO attiva il legame C-H rompendolo omoliticamente e strappando l'H radicale: in questo modo si rigenera l'NPHI e si attiva la molecola alla reazione con l'O₂ per dare il radicale perossido, che propagherà la reazione fino ai prodotti.

Lo schema di una generica reazione catalizzata da NPHI è riportato di seguito:



Nel caso della sintesi di AA come reagente di partenza si ha cicloesano, che viene ossidato a cicloesanol e cicloesanone i quali, successivamente, vengono ossidati ad AA sempre sfruttando il ciclo catalitico dell'NPHI. Lo schema di reazione è riportato di seguito:



Con questo metodo Daicel e Kansay University sono riusciti ad ottenere una conversione massima di cicloesano dell'89% e una resa in AA del 73% conducendo la reazione a $100^\circ C$, sotto 1 atm di O_2 in un tempo di contatto di 20h; la reazione è stata condotta in acido acetico come solvente, in presenza di NPHI 10% in mol e Mn, Fe e Co acetilacetoni in piccola percentuale rispettivamente come catalizzatore e co-catalizzatori. Si è notato che l'NPHI non aumenta la selettività in AA, ma ha l'unico ruolo di accelerare la reazione, infatti agisce favorendo la formazione di radicali attivando il legame C-H. Nonostante l'innovatività della reazione ci sono diversi aspetti negativi che hanno impedito fino ad ora lo sviluppo oltre il livello di impianto pilota, come l'utilizzo di acido acetico come solvente, la necessità di catalizzatori complessi per ottenere buoni risultati, la necessità di una concentrazione alta di NPHI e la sua difficoltà di recupero.

[1, 18, 19]

4.4 Vie alternative per la sintesi di AA

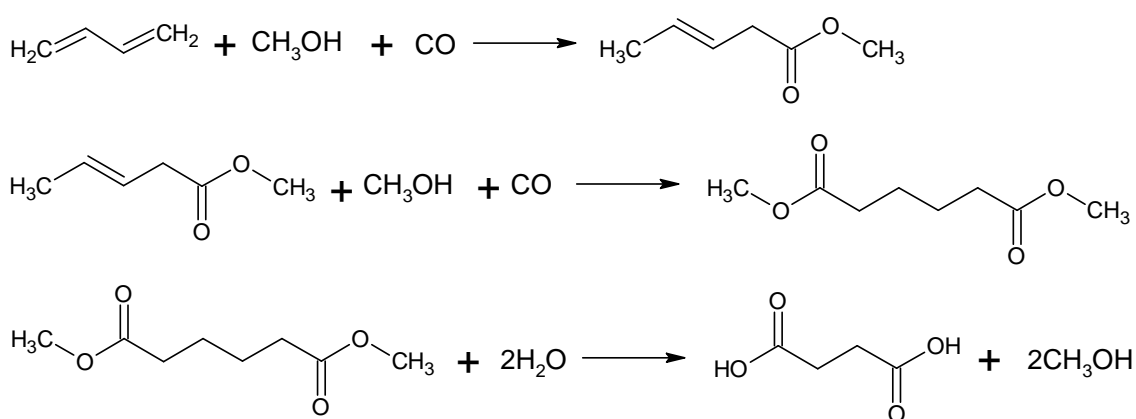
Oltre alle due vie di sintesi classica, che portano ad AA partendo da cicloesano (o cicloesene) passando per KA, è possibile partire da diversi tipi di molecole che possono portare ad AA attraverso l'utilizzo di diversi tipi di catalizzatori e diversi tipi di ossidanti.

Il problema rimane sempre la realizzazione di un processo economicamente sostenibile; infatti, ad oggi, neanche l'utilizzo di reagenti alternativi ha permesso lo sviluppo di processi competitivi con quello classico.

4.4.1 Metossi- e idrossi-carbonilazione del Butadiene

La metossi-carbonilazione del butadiene è stata sviluppata da BASF intorno agli anni '70-'80. Il processo consiste nell'addizione di CO e metanolo al butadiene in due step, per formare dimetiladipato e, infine, un ultimo step di idrolisi per ottenere AA.

Di seguito è riportato lo schema di reazione globale nei tre step:

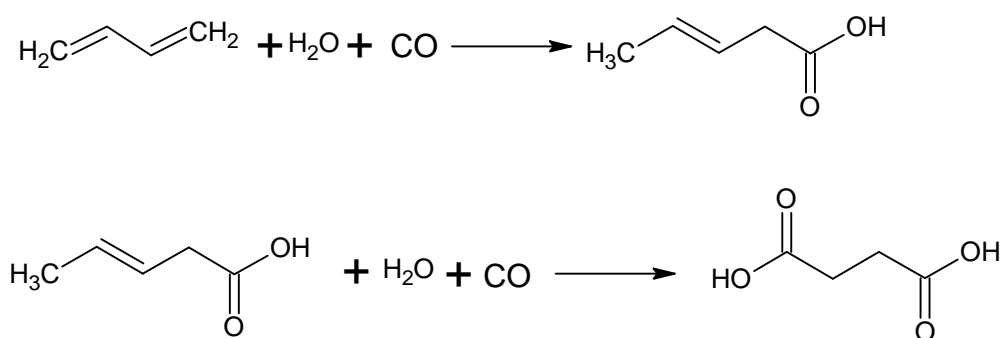


Il primo step è condotto a 120-140 °C e 300 atm circa, il secondo step è condotto a 150-170°C, ad una pressione di 150-200 atm, in entrambi i casi è utilizzato HCo(CO)₄ come catalizzatore in fase omogenea e piridina in basse concentrazioni per limitare reazioni di oligomerizzazione a favore della metossi-carbonilazione. Infine il dimetiladipato viene idrolizzato in ambiente acido, l'AA viene cristallizzato e si recupera il metanolo dalle acque madri tramite distillazione per poterlo riutilizzare nel primo e nel secondo step.

Con questo processo la resa di AA è del 72% riferita al butadiene.

Il processo non è stato sviluppato per motivi economici e tecnici, infatti i costi per la costruzione e il controllo di sistemi che lavorano a pressioni così elevate non sono economicamente giustificati dalla vendita del prodotto finito ad un prezzo competitivo.

La variante principale di questo processo è stata studiata da Rhone Poulenc e Shell Chemicals e consiste nell'utilizzo di acqua al posto di metanolo. In questo modo si ottiene direttamente AA eliminando diversi processi di purificazione a valle del processo e evitando l'utilizzo di metanolo. Il processo procede sempre in due step secondo le seguenti reazioni:



In questo caso il processo viene condotto generalmente a temperature intorno ai 100°C e pressioni intorno a 80 atm ottenendo selettività in AA intorno all'80%. La reazione è catalizzata da complessi di Pd di vario genere, comunque in fase omogenea. Il problema principale di questa reazione è che i catalizzatori richiesti per farla avvenire sono troppo costosi e di recupero troppo difficile. Per questo motivo la reazione non si è spinta oltre il livello del bench scale.

[1]

4.4.2 Ossidazione diretta del cicloesene ad Acido Adipico

Come descritto nel paragrafo 2.1.3 il cicloesene è già un precursore utilizzato per la sintesi dell'AA in due passaggi. La sua ossidazione in un singolo passaggio con l'utilizzo di un ossidante a minore impatto ambientale rappresenterebbe una valida alternativa al processo tradizionale.

Ad oggi i risultati migliori in questo campo sono stati ottenuti ossidando il cicloesene con perossido d'idrogeno (HP). Questa reazione ha portato a ottimi risultati, ma non è mai stata portata ad un livello di sviluppo superiore al bench scale, principalmente perché non realizzabile economicamente in quanto il ricavo ottenibile dal prodotto non sarebbe sufficiente a coprire i costi d'acquisto del perossido d'idrogeno utilizzato come ossidante.

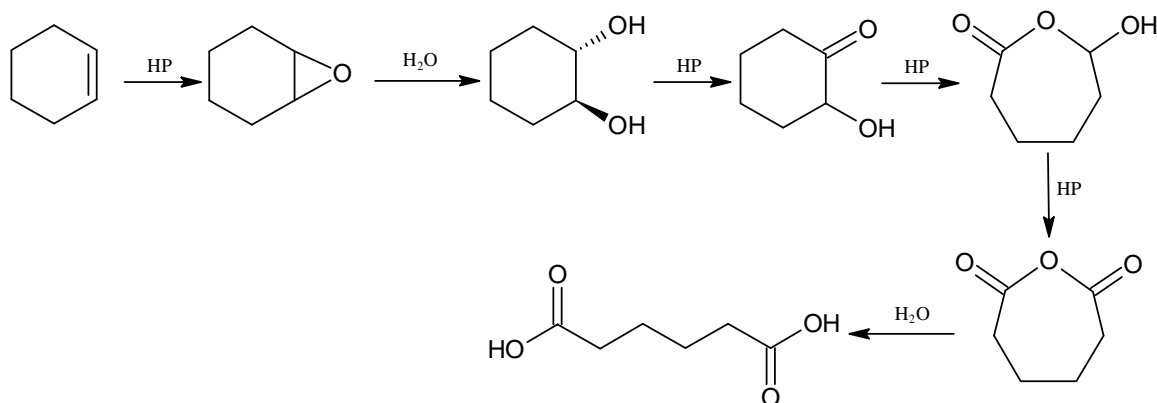
Nella maggior parte delle pubblicazioni scientifiche la reazione viene condotta in un sistema bifasico nella quale una fase è costituita dal cicloesene, l'altra da una soluzione di HP al 30%; la reazione avviene in presenza di catalizzatori a base di Tungsteno in fase omogenea e di catalizzatori in trasferimento di fase (PTC).

Il PTC è necessario perché il cicloesene non è solubile nella fase acquosa di HP, quindi è difficile che l'ossidante e il reagente entrino in contatto. Nella reazione descritta sopra

accade che l'HP perossida il W in fase acquosa che viene portato in fase organica dal PTC dove ossida il cicloesene.

Sato K. *et al* hanno condotto la reazione in HP al 30%, utilizzando Na_2WO_4 come catalizzatore e $[\text{CH}_3(\text{n-C}_8\text{H}_{17})\text{N}]^+\text{HSO}_4^-$ come PTC in rapporto molare cicloesene:PTC:W 100:1:1, alla temperatura di 75-90°C in un sistema aperto all'ambiente esterno e in un tempo di 8h.

Lo schema di reazione determinato da Sato K. *et al* prevede una prima epossidazione del doppio legame e, conseguentemente una serie di ossidazioni comprendenti anche una Bayer-Williger sul 2-idrossicicloesano che portano ad AA: lo schema di reazione è il seguente:



La reazione ha portato ad una resa di AA del 78% a fronte di un utilizzo di 4,4 mol di HP per ogni mole di cicloesene convertito (contro le 4 mol richieste in linea teorica); come sottoprodotto di riduzione dell'HP si ottiene, naturalmente, acqua.

La reazione presenta diversi problemi dovuti alla degradazione del PTC ad opera dell'HP e bassa stabilità del catalizzatore nelle condizioni di reazione.

Un miglioramento è stato ottenuto da Heng J. *Et al*, l'obiettivo di questo gruppo è stato quello di trovare un'alternativa all'utilizzo di sali d'ammonio quaternari come PTC in quanto tossici e costosi. Heng J. *Et al* hanno utilizzato, invece che un PTC, diversi acidi organici come leganti del W, in grado di complessare la specie perossidata e portarla in fase organica. La reazione viene condotta a temperatura e pressione ambiente per 8 ore con agitazione a 1000 rpm; quindi la miscela di reazione viene lasciata riposare per 12 ore a 5°C in modo che cristallizzi l'AA dalla fase acquosa. In questo modo si ottiene AA puro al 99%, con diverse rese in base al diacido utilizzato. La rese migliori ottenute sono state dell'88 e dell'80% utilizzando rispettivamente acido salicilsolfonico e acido

ossalico. In questo lavoro si è notato che la maggiore idrofobicità dell'acido incide negativamente sulla resa; più precisamente, si è notato che gli acidi che permettono una resa maggiore sono quelli con maggiore forza acida.

[1, 20, 21]

4.4.3 Ossidazione diretta da n-Esano ad Acido Adipico

La trasformazione diretta di alcani in acidi o altri composti chimici di interesse industriale è una delle maggiori sfide della catalisi; nel caso del n-esano la reazione che porta ad AA avviene per attivazione dei legami C-H terminali della catena con successiva ossidazione a diacido. Uno dei problemi principali nel realizzare questa reazione sta nella scarsità della materia prima, infatti il n-esano non è disponibile in abbondanza in quanto proviene principalmente dagli impianti di cracking delle raffinerie; in questi impianti è molto facile che il n-esano converta in benzene, per questo motivo il n-esano non è una risorsa abbondante.

Il n-esano viene ossidato ad AA da alcuni sistemi biologici costituiti da enzimi contenenti Fe come co-enzima, che permettono selettività in AA prossime al 100%. Il problema più grosso di questi sistemi è che non sono applicabili in produzioni così grosse come quelle dell'AA, quindi è necessario passare dai sistemi biologici ai sistemi chimici da applicare poi industrialmente.

In questa direzione sono stati fatti diversi tentativi utilizzando catalizzatori come Mn-porfirine, Co e Mn alluminofosfati o supportati su zeoliti. In nessun caso si riescono ad ottenere rese in AA maggiori del 35%, mentre si ottengono spesso esanolo, metil-butil chetone e esanale come prodotti secondari.

Anche in questo caso, a causa della scarsa disponibilità del n-esano rispetto alla richiesta e a causa della scarsa attività dei sistemi catalitici testati, non esiste nessun processo che sia andato oltre il livello di bench scale.

[1]

4.4.4 Trasformazione del glucosio in AA

Il glucosio è la principale materia prima rinnovabile utilizzata e in studio per la sintesi, anche a livello industriale, di diversi chemicals.

L'utilizzo di fonti rinnovabili come materie prime presenta diversi vantaggi sia per l'ambiente che, in alcuni casi, per l'economicità del processo; infatti permette di limitare lo sfruttamento delle risorse grazie appunto alla rinnovabilità della materia prima. Inoltre esiste la possibilità di utilizzare come prodotti di partenza scarti di altre lavorazioni; questo ha i vantaggi della valorizzazione di un rifiuto e di poter ottenere materia prima a basso costo.

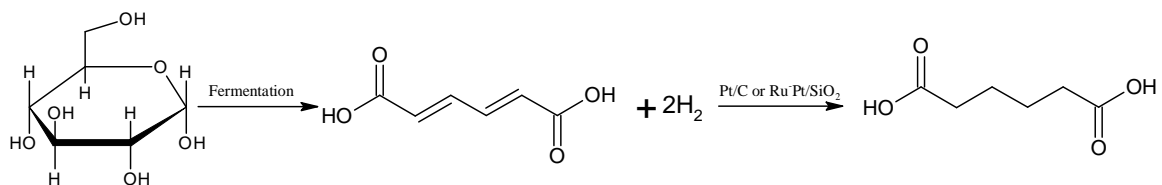
Il glucosio deriva da diverse fonti vegetali, ma, la tendenza attuale, è quella di cercare di recuperare il glucosio da rifiuti ligneo-cellulosici o di industrie agro-alimentari potenzialmente molto ricchi in questa materia prima, questo per due motivi: il principale è che il glucosio per sintesi di chemicals deve essere per forza ottenuto da rifiuti, non si può pensare di dedicare terreni coltivabili alla produzione di colture dedicate a chemicals e non a uso alimentare. In secondo luogo, come detto in precedenza, l'utilizzo di scarti permette di abbattere il costo della materia prima.

Attualmente la principale via di sintesi studiata è una via mista chimica-biochimica.

Il primo passaggio è quello biochimico nel quale il glucosio viene trasformato in acido cis,cis-muconico tramite fermentazione ad opera di *escherichia coli* geneticamente modificato. La modifica genetica è necessaria in quanto, in natura, non ci sono organismi in grado di essere sfruttati per questa trasformazione; essa consiste nell'introdurre nel batterio *escherichia coli* un gene in grado di esprimersi nella sintesi di enzimi che possono trasformare il glucosio in acido cis,cis-muconico.

Il secondo passaggio prevede l'idrogenazione dei doppi legami dell'acido prodotto fino ad ottenere AA utilizzando Pt supportato su carbone a temperatura ambiente e a 35 bar di H₂ o nanoparticelle di Pt-Ru supportate su silice mesoporosa a 80°C e 30 bar di H₂.

Di seguito è riportato lo schema della reazione:



La resa in acido cis,cis-muconico rispetto alla quantità iniziale di glucosio nel primo passaggio è attorno al 25% che, per un processo biotecnologico, è una buona resa.

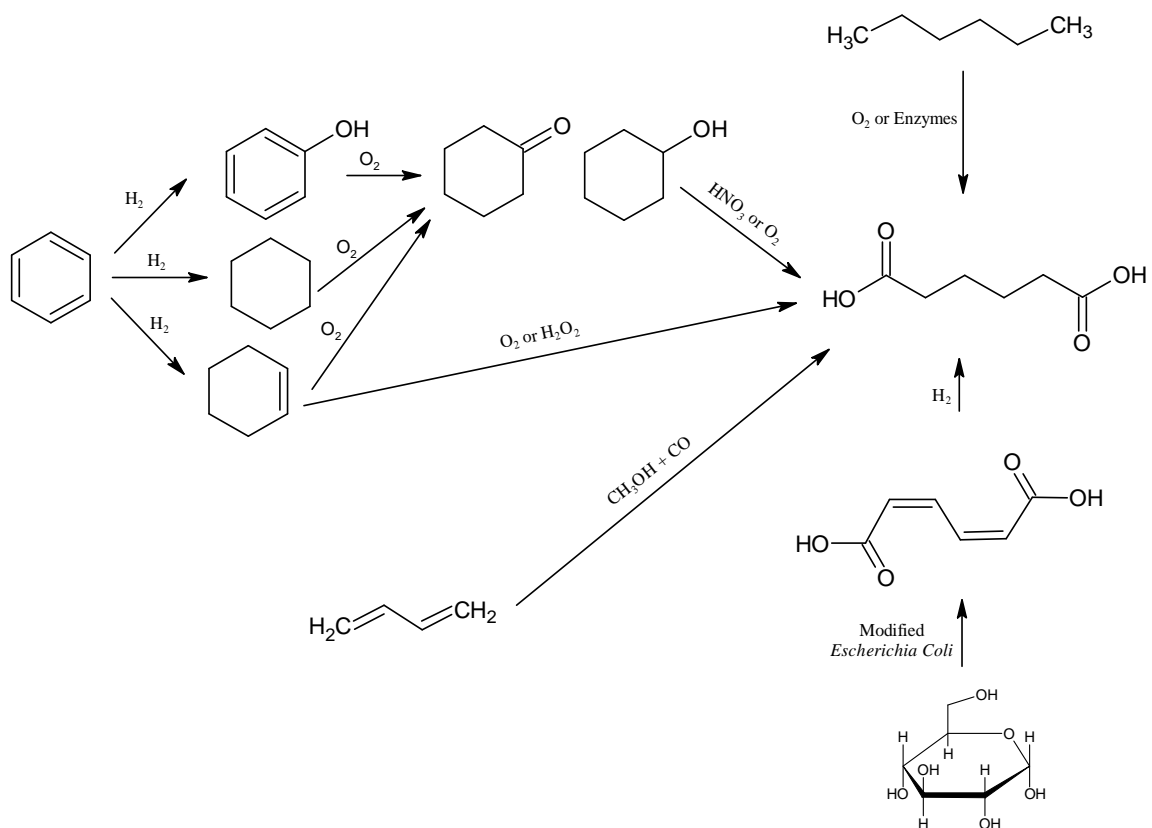
Nel secondo passaggio la resa si aggira, in entrambi i casi, attorno al 95%.

Questi valori di resa sono molto promettenti; in ogni caso esistono però diversi problemi da risolvere per rendere realizzabile questo processo come lo scale-up e il miglioramento del processo biotecnologico fino a produzioni da economia di scala; il problema principale riguarda nuovamente l'economicità del processo, infatti, nonostante questo sia il processo più ambientalmente sostenibile tra tutti quelli studiati fino ad oggi, il prezzo minimo del prodotto finito, per poter coprire i costi di produzione non è per niente competitivo con quello del processo tradizionale.

[1, 22, 23]

4.5 Visione d'insieme sulle possibili vie alternative per la sintesi dell'AA

Nello schema seguente sono riportate tutte le vie di sintesi dell'AA, dalla tradizionale fino a quelle descritte in questo capitolo:



Schema 4.1 Sommario delle diverse vie di sintesi studiate per la sintesi dell'AA

Tutte le vie di sintesi alternative descritte in questo capitolo sono generalmente più ambientalmente sostenibili della via tradizionale, ma nessuna è ancora stata realizzata in quanto non economicamente sostenibile.

Di sicuro la via biochimica-chimica da glucosio, la reazione cicloesene/HP sono le meno sostenibili, quindi, anche se sono in effetti le più promettenti in termini di resa, sono le meno realizzabili praticamente.

Tutti gli altri processi descritti nel capitolo sono realizzabili a meno della risoluzione di diversi problemi: il più comune riguarda l'utilizzo di acido acetico come solvente, se si riuscisse a sostituirlo con acqua mantenendo le rese e le selettività, molti processi diventerebbero competitivi permettendo un notevole passo avanti nella sostenibilità di questo processo. In ogni caso è stato dimostrato da alcune aziende che anche il processo tradizionale può essere reso più sostenibile grazie al recupero dell' N_2O prodotto e al suo riutilizzo come ossidante in altri processi.

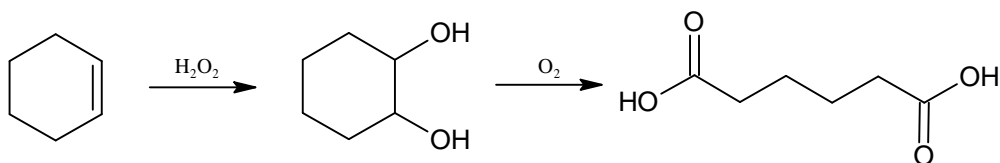
La ricerca in tutti questi ambiti, rimane comunque di grande interesse, sia grazie agli innumerevoli spunti forniti dai lavori di ricerca già esistenti sia dalle nuove possibili vie di sintesi che possono essere scoperte. L'obiettivo della maggior parte delle aziende rimane comunque la costruzione di un processo che sia più economicamente sostenibile di quello tradizionale; mentre la crescente sensibilità ambientale (anche delle aziende stesse) fa sì che la ricerca sia improntata verso un processo più "green".

5. INTRODUZIONE ALLA PARTE SPERIMENTALE

Il lavoro sperimentale svolto in laboratorio, presso il Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali (DCIM) della Facoltà di Chimica Industriale di Bologna ha avuto come obiettivo lo studio e il confronto di diversi sistemi catalitici per la sintesi dell'AA a partire da 1,2-Cicloesandiolo (CHD).

La via di sintesi scelta fa parte di un progetto più ampio nato anni fa dalla collaborazione tra il DCIM e Radici Chimica Spa, da cui sono nati un brevetto e alcuni lavori scientifici che mettono in evidenza la possibilità di una via di sintesi che da cicloesene porti ad AA passando per 1,2-cicloesandiolo.

Si tratta di una reazione in due step: il primo è già stato sviluppato e ottimizzato e riguarda l'ossidazione di cicloesene ad opera di Perossido d'Idrogeno (HP), il secondo step, invece è ancora in fase di sviluppo e prevede la ricerca di sistemi catalitici in grado di facilitare il cleavage ossidativo dell'1,2-cicloesandiolo ad AA. Di seguito è riportato lo schema di reazione:



In realtà, come riportato nel capitolo 4.4.2, il primo step è stato studiato anche da Sato *et al.*, ma in differenti condizioni di reazione e con diversi obiettivi. L'obiettivo del gruppo di ricerca di Sato è stato di sintetizzare direttamente AA da cicloesene utilizzando HP: il problema principale, che impedisce l'applicazione industriale di questa reazione, sta nel fatto che viene utilizzata una quantità di HP troppo alta perché il processo possa portare guadagno.

Per questo motivo, Radici Chimica e il DCIM hanno deciso di provare a spezzare la reazione nelle due fasi descritte sopra: infatti, così facendo, si ridurrebbe sensibilmente l'utilizzo di HP limitandone l'impiego solo nella prima fase e utilizzando ossigeno nella seconda. In questo modo l'intero processo risulterebbe competitivo con il processo tradizionale (a patto che si riesca a sviluppare la seconda fase).

In questo lavoro di tesi è riportato il lavoro sperimentale svolto con la Dott.ssa Rozkho e con il Prof. Cavani, volto allo sviluppo e, più che altro, allo studio di sistemi catalitici che possano favorire il secondo step di reazione, che da 1,2-cicloesandiolo porta ad AA tramite ossidazione con ossigeno.

5.1 Primo step: Sintesi di 1,2-cicloesandiolo da cicloesene tramite l'utilizzo di Perossido d'Idrogeno

Questa reazione, come già accennato, è la reazione che precede il lavoro di tesi qui presentato e su cui è già stato ottenuto un brevetto.

La reazione è una reazione in trasferimento di fase, in assenza di solventi: la fase organica è costituita dal cicloesene, mentre la fase acquosa è costituita da una soluzione di HP al 30%.

Come catalizzatore è stato utilizzato H_2WO_4 e H_3PO_4 come co-catalizzatore, come catalizzatore in trasferimento di fase (PTC) è stato usato Aliquat 336 (sale di ammonio quaternario con catene lineari da 10 e 8 atomi di C).

La conduzione della reazione è simile a quella effettuata da Sato *et al.* descritta nel paragrafo 4.4.2, però, in questo caso, si è riusciti a fermare la reazione a 1,2-cicloesandiolo agendo principalmente sulla temperatura. Infatti, durante la conduzione dei test catalitici, è stata tenuta una temperatura massima di 70°C, mentre Sato *et al.* hanno condotto la reazione tra 75 e 90°C.

Il miglior risultato riportato nel brevetto è di una conversione di cicloesene del 97% con una selettività in trans-1,2-cicloesandiolo del 99% in un tempo di 86 min e con un rapporto molare $H_2WO_4:H_3PO_4:PTC:cicloesene:HP$ di 1:0,5:1:100:116.

Una selettività così alta è attribuita alla temperatura utilizzata (70°C): infatti, dagli studi effettuati, sembra emergere che le reazioni consecutive sull'1,2-cicloesandiolo che possono portare a cicloesandione o a 2-idrossicicloesanone e così via fino al cleavage del legame C-C con formazione di altri sottoprodotti, sono molto limitate, se non assenti, alla temperatura d'esercizio.

[24, 25, 28]

5.2 Secondo step: sintesi di Acido Adipico da 1,2-cicloesandiolo tramite l'utilizzo di Ossigeno molecolare

La seconda parte del processo ipotizzato da Radici Chimica e dal DCIM riguarda il cleavage ossidativo dell'1,2-cicloesandiolo ad opera di Ossigeno molecolare per ottenere AA.

Questo lavoro di tesi è centrato su questa fase del processo; l'obiettivo primario è stato lo sviluppo e lo studio di alcuni sistemi catalitici potenzialmente in grado di favorire la reazione in termini di resa e selettività. Per fare ciò sono state condotte diverse prove catalitiche facendo avvenire la reazione in opportune condizioni e calcolando la conversione del reagente e le rese dei diversi prodotti ottenuti in ogni reazione. Questo ha comportato la risoluzione di diversi problemi come l'identificazione dei vari prodotti secondari, la messa a punto di tecniche analitiche adeguate e così via. Altro obiettivo, non secondario del lavoro sperimentale, è stato di cercare di comprendere meglio il funzionamento dei sistemi catalitici utilizzati attraverso la determinazione degli schemi di reazione.

La reazione è stata condotta in fase liquida, utilizzando ossigeno molecolare come ossidante in presenza di opportuni catalizzatori.

6. SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI

Sono stati testati tre tipi di catalizzatori la cui scelta è giustificata nei prossimi paragrafi:

- Rutenio Idrossido supportato su γ -Allumina in diverse quantità
- Oro metallico nanoparticellare supportato su Titania
- Eteropoliacidi di tipo Keggin sostituiti con Vanadio

6.1 Metodi e strumenti utilizzati per la caratterizzazione dei catalizzatori

Sui catalizzatori sintetizzati sono state eseguite alcune analisi di caratterizzazione: XRD su entrambi i catalizzatori supportati, microscopia TEM sui catalizzatori a base di Ru, spettroscopia IR e Raman sugli eteropoliacidi. Sui due catalizzatori supportati sono state eseguite analisi tipiche dei materiali allo stato solido, in quanto il loro utilizzo è come catalizzatori eterogenei. Sugli eteropoliacidi invece sono state effettuate determinazioni di tipo diverso, che riguardano più che altro la struttura del cluster e che non riguardano il loro impiego come catalizzatori in fase eterogenea, proprio perché sono catalizzatori in fase omogenea.

6.1.1 Spettroscopia di diffrazione a raggi X (XRD)

Questa spettroscopia è una tecnica di analisi per lo studio delle proprietà di massa di un solido e si basa sul fenomeno della diffrazione dei raggi X da parte di un reticolo cristallino. La legge di Bragg determina le condizioni necessarie perché i raggi diffratti dal reticolo subiscano interferenza costruttiva tra loro:

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

Equazione 6.1: Legge di Bragg

Dove:

n = ordine di diffrazione (più si allontana da 1 più l'intensità diffratta è debole, ma la lunghezza d'onda è più risolta dalle altre)

λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente

d = distanza tra i punti del reticolo

θ = angolo di incidenza del raggio sul reticolo

Dalla legge di Bragg si evince che per una particolare lunghezza d'onda incidente e per una determinata disposizione degli atomi nel reticolo, si avrà interferenza costruttiva solo per determinati angoli d'incidenza del raggio.

Nelle determinazioni XRD si fa incidere un fascio di raggi X monocromatici sulla superficie di un cristallo con diversi angoli e si misura l'intensità del raggio diffratto in base all'angolo d'incidenza.

Il risultato dato dall'interfaccia strumentale è un diffrattogramma tipico del cristallo analizzato nel quale viene riportata l'intensità del raggio diffratto contro l'angolo d'incidenza θ ; in realtà viene riportato 2θ perché non viene misurato l'angolo di incidenza col piano reticolare ma l'angolo che c'è tra raggio incidente e diffratto che risulta essere sempre due volte l'angolo d'incidenza col piano reticolare.

Di seguito è riportato uno schema dello strumento.

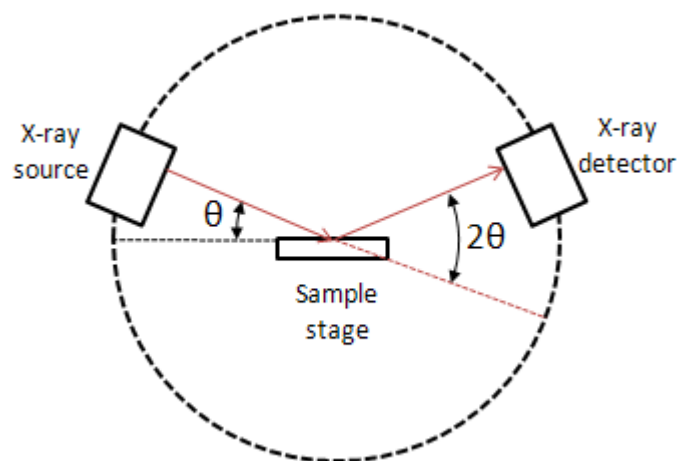


Fig. 6.1: Rappresentazione schematica di uno spettrometro a raggi X

La sorgente di raggi X viene tenuta fissa mentre vengono fatti ruotare la cella porta campione e il detector in modo da variare l'angolo di incidenza del raggio e di raccogliere il fascio di raggi diffratti.

Lo strumento è composto da:

- Una sorgente di raggi X
- Un monocromatore che seleziona la lunghezza d'onda
- Un supporto porta campione
- Un rivelatore
- Un trasduttore

Tramite questa tecnica si possono determinare il tipo di fasi cristalline presenti, la cristallinità, le dimensioni della cella elementare e il tipo di atomi che la compongono, inoltre si può ottenere una stima delle dimensioni dei cristalli.

Tuttavia la spettroscopia a raggi X presenta alcuni inconvenienti che ne limitano l'applicazione:

- Il materiale deve essere cristallino con cristalli di dimensioni non inferiori ai 2 nm
- Per poter rivelare un materiale bisogna che questo sia in una concentrazione di almeno 1% in peso.

Le analisi XRD sono state effettuate utilizzando un rifrattometro Bragg/Brentano X'pertPro Panalytical, si è utilizzata come sorgente di raggi X un anodo al Cu che fornisce una radiazione $K\alpha$ di lunghezza d'onda di 0,15418 nm. Per tutti i campioni sono state effettuate analisi da 30 a $80^\circ 2\theta$ con acquisizioni di 2s ogni $0,1^\circ 2\theta$.

Il campione da analizzare è stato depositato in forma di polvere su un vetrino ed essiccato a 120°C per qualche minuto.

6.1.2 Microscopia TEM

Il limite principale della microscopia ottica sta nel fatto che non possono essere distinti e ingranditi oggetti le cui dimensioni sono inferiori alle lunghezze d'onda della luce visibile; con la microscopia elettronica si può superare questo problema tramite l'utilizzo di fasci di elettroni incidenti sul campione.

La microscopia TEM (a trasmissione di elettroni) è una tecnica che permette di ottenere immagini del campione ad un ingrandimento che va da 1000X a 10^6X con una risoluzione limite di 0,2 nm. Questi valori di ingrandimento e risoluzione si ottengono grazie all'utilizzo di un fascio di elettroni focalizzato sul campione.

Nella microscopia elettronica viene fatto incidere un fascio di elettroni su un campione, in questo modo si generano diversi tipi di radiazione provenienti dal campione a seconda delle interazioni tra gli elettroni del fascio e il campione stesso.

La microscopia TEM si basa sulla rivelazione e registrazione di immagini derivanti dal fascio di elettroni trasmessi dal campione, che è costituita da quella parte di elettroni che non subisce interazioni con il campione.

Di seguito è riportato uno schema di un microscopio elettronico a trasmissione di elettroni (TEM).

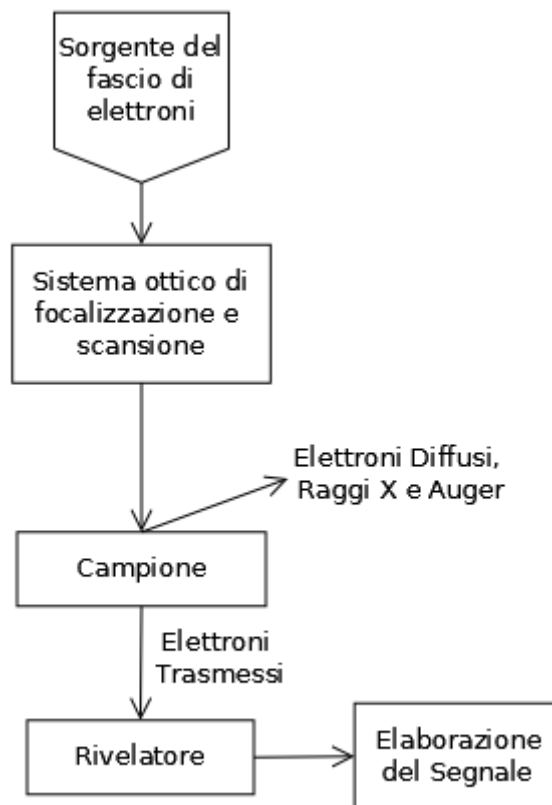


Fig. 6.2: Schema semplificato di un microscopio TEM

La sorgente genera un fascio di elettroni che viene accelerato e collimato da una serie di lenti magnetiche. Successivamente il raggio viene indirizzato sul campione tramite due bobine che lo deviano opportunamente. Il fascio viene deviato in modo da analizzare tutto il campione posto su un ipotetico piano cartesiano xy ; per ottenere l'immagine bidimensionale si fanno diverse scansioni in linea retta lungo l'asse x a diversi valori di y . Lo scomparto porta campione viene tenuto ad un vuoto di circa 10^{-6} torr.

A questo punto vengono raccolti gli elettroni trasmessi e rivelati fino a formare l'immagine.

6.1.3 Spettroscopia IR

La spettroscopia IR è una spettroscopia vibrazionale che permette di fornire informazioni sui tipi di legami intramolecolari presenti in un determinato campione in base alle sue frequenze e intensità di assorbimento IR.

Le molecole di un campione sono generalmente sottoposte a moti vibrazionali, se queste molecole vengono irradiate con una radiazione ad energia sufficiente (nel campo dell'IR) si eccitano a stati vibrazionali più energetici. L'energia richiesta dipende dalla

forza del legame, dalle masse degli atomi che ne prendono parte e, in parte, dall'intorno chimico. Perciò ogni tipo di legame chimico sarà identificabile in base alla lunghezza d'onda a cui subisce l'eccitazione.

La regola di selezione della transizione è che essa può avvenire solo se ciò comporta un cambiamento del momento di dipolo della molecola.

La transizione vibrazionale si concretizza in deformazioni dei legami intramolecolari attraverso i movimenti di stretching (variazione della distanza di legame) e di bending (variazione dell'angolo di legame).

A livello pratico viene irradiato un campione con una radiazione IR che va da 4000 a 400 cm^{-1} e si misura la trasmittanza del campione in questo range di numeri d'onda.

Ogni legame, a seconda della sua forza e degli atomi che ne prendono parte richiederà una certa energia per vibrare, quindi assorbirà la radiazione incidente in corrispondenza di determinate lunghezze d'onda. Questo permette di identificare con una certa precisione che tipo di legami sono presenti nel campione analizzato; inoltre nella zona tra 1000 e 650 cm^{-1} (zona delle impronte digitali) cadono bande di assorbimento caratteristiche di ogni singola molecola che permettono di identificarla univocamente. Di seguito è riportato lo schema generico di uno strumento:

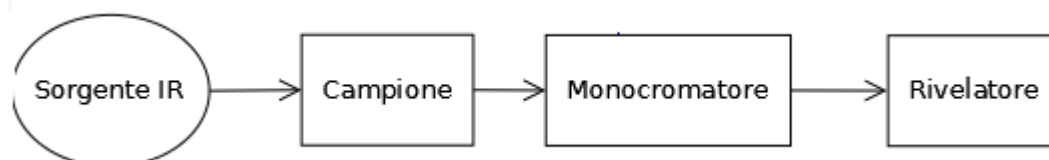


Fig. 6.4: Schema semplificato di uno spettrofotometro FT- IR a singolo raggio

La radiazione proveniente dalla sorgente attraversa il campione, quindi viene dispersa e resa monocromatica; infine viene rivelata tramite un rivelatore e elaborata da un trasduttore. In alternativa al monocromatore si può avere un reticolo di diffrazione che scompone la radiazione e la invia ad una serie bidimensionale di fotodiodi. In ogni caso il monocromatore si trova dopo il campione per eliminare la luce diffusa; questo è necessario perché la radiazione IR ha una potenza bassa il cui segnale verrebbe coperto o peggiorato dalla luce diffusa. Nello strumento indicato (singolo raggio) bisogna eseguire un bianco prima di effettuare le misure registrando lo spettro senza campione per eliminare tutti i segnali derivanti dalle molecole presenti nell'ambiente (aria).

Il campione da analizzare è macinato finemente insieme a KBr fino ad ottenere una polvere dall'aspetto omogeneo; quindi si è formata una pasticca tramite l'utilizzo di una pressa. La pasticca è stata analizzata ad uno spettrofotometro FT-IR Perkin Elmer Spectrum One a singolo raggio.

6.2 Rutenio Idrossido supportato su γ -Allumina

Una ricerca in letteratura ha mostrato l'evidenza che i sistemi a base di Rutenio supportato si sono dimostrati molto attivi nell'ossidazione di alcoli ad aldeidi e chetoni; in particolare, si è notato che questi sistemi, in alcuni casi, sono attivi nella reazione di cleavage ossidativo di alcoli vicinali in aldeidi [26]. Praticamente questi catalizzatori sono potenzialmente in grado di rompere un legame C-C tra due atomi di carboni aventi gruppi ossidrilici e ossidare l'alcol ad aldeide.

Da altri lavori scientifici [26, 27, 29] emerge la possibilità di realizzare il cleavage ossidativo di alcoli vicinali direttamente ad acidi; dal lavoro di Felthouse T. indica che alcune specie di ossidi di Rutenio misti con Pd e Bi in condizioni di basicità molto forte ($\text{pH} > 13$) sono in grado di ossidare 1,2-cicloesandiolo ad AA con buona selettività.

In base ai dati raccolti dalla letteratura sopra citata si è notato che il Ru è potenzialmente in grado di fare avvenire la reazione di cleavage ossidativo dell'1,2-cicloesandiolo; in vista di una potenziale applicazione su scala più ampia del laboratorio, si è scelto di testare sistemi semplici, simili ai sistemi catalitici industriali. In questo ambito sono molto diffusi i catalizzatori supportati perché presentano diversi vantaggi dal punto di vista economico e pratico; perciò, confrontando i diversi dati dei vari lavori scientifici si è scelto di testare come catalizzatore Ru Idrossido supportato su Allumina (Al_2O_3). Si è scelto di non utilizzare un catalizzatore bulk perché, in questo caso, la fase attiva a base di Ru è piuttosto costosa; in un catalizzatore bulk parte della fase attiva non è accessibile e quindi è sprecata, perché non viene a contatto con i reagenti. In un catalizzatore supportato, invece, la fase attiva è dispersa sulla superficie in strati di spessore molto fine (in alcuni casi si ha un monostrato di molecole di fase attiva); in questo modo la maggior parte dei siti attivi è accessibile.

6.2.1 Sintesi del catalizzatore

La sintesi del catalizzatore è basata sull'ancoraggio del Ru(OH)_x sul supporto tramite formazione di legami forti tra i siti superficiali dell'Allumina e la fase attiva, realizzata mediante la tecnica della sostituzione o grafting (vengono sostituiti atomi di H superficiali con atomi di Ru).

Gli Idrossidi di Ru che si vengono a formare in reazione sono costituiti, in parte da specie polimeriche formate da catene di atomi di Ru collegati tra loro tramite un O a ponte e in parte da Idrossidi di Ru tali e quali [30]. L'Allumina presenta sulla superficie diversi siti attivi costituiti da ioni Ossigeni terminali non legati ad altri atomi di Alluminio, ma legati ad atomi di H, estraibili in ambiente basico con formazione di una specie di tipo Al-O^- . Un sito superficiale di questo genere è in grado di reagire con le specie di Ru presenti in soluzione per formare legami del tipo Al-O-Ru- che legano fortemente il supporto alla specie attiva.

La sintesi è stata condotta secondo la seguente metodica, adattata da quella utilizzata da Mizuno *et al.* [30]:

Si sono calcinati circa 10 g di Al_2O_3 in atmosfera statica a 550°C per 3h.

In un becher da 250 ml si è preparata una soluzione di Ru^{3+} a diverse concentrazioni in base alla percentuale (in massa) di Ru che si vuole supportare sull'Allumina, sciogliendo la massa di RuCl_3 in 60 ml di acqua. La soluzione risultante risulta acida-

Di seguito vengono riportati i calcoli effettuati per determinare la quantità di RuCl_3 da pesare per ottenere la percentuale in peso di Ru desiderata sul catalizzatore finale:

$$m_{\text{Ru}} = m_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot \frac{\% \text{Ru}}{100}$$

$$n_{\text{Ru}} = \frac{m_{\text{Ru}}}{MM_{\text{Ru}}}; C_{\text{Ru}} = \frac{n_{\text{Ru}}}{V_{\text{slz}}}$$

$$m_{\text{RuCl}_3} = \frac{n_{\text{Ru}}}{MM_{\text{RuCl}_3}} \cdot \frac{100}{\text{purezza}\% - \text{RuCl}_3}$$

I calcoli sono basati sull'assunzione che le fasi di Ru supportate causino una variazione di massa del catalizzatore trascurabile; in questo modo si commette un piccolo errore nella determinazione

Si aggiungono quindi 2g di allumina alla soluzione ottenendo una sospensione e si sottopone il sistema a forte agitazione a temperatura ambiente per 15 min. Successivamente, misurando la basicità con un pHmetro, si corregge il pH a 12 aggiungendo NaOH in polvere, poi NaOH in soluzione concentrata (circa 1M) man mano che ci si avvicina al pH desiderato per avere una maggiore precisione. L'ambiente fortemente basico serve ad attivare i siti superficiali dell'Allumina strappando lo ione H^+ per formare la specie $Al-O^-$. Si è preferito aggiustare il pH con NaOH in polvere cercando di utilizzare la minima quantità possibile di soluzione di NaOH 1M per cercare di variare al minimo il volume totale, in modo da evitare variazioni di concentrazione del Ru.

Successivamente si è coperto il becher con un vetro da orologio e si è lasciata la sospensione sotto agitazione per 24h. Si ottiene alla fine una sospensione grigia che viene filtrata su buchner e lavata con 2 litri di acqua distillata per eliminare ogni traccia di base e di ioni (Cl^- , Na^+ e Al^{3+} eventualmente disciolto a causa della basicità) rimasti adsorbiti sul solido.

A questo punto si è essiccato il catalizzatore in stufa a $120^\circ C$ per una notte; la polvere ottenuta è pronta per l'utilizzo ed è stata conservata in un vial di vetro opportunamente etichettato.

Con questa tecnica sono stati ottenuti catalizzatori con le seguenti percentuali di Ru supportato: 0,6%, 1,3%, 2,5% e 4,9% siglati rispettivamente come Ru0,6, Ru1,3, Ru2,5 e Ru4,9.

6.2.2 Caratterizzazione del catalizzatore

Il catalizzatore è stato caratterizzato tramite diffrazione ai raggi X (XRD) per cercare di determinare le fasi cristalline presenti. In seguito si è registrato il diffrattogramma dello stesso catalizzatore calcinato in atmosfera statica per 3h a $400^\circ C$. Si è notato che i diffrattogrammi dei campioni non calcinati erano sostanzialmente uguali per tutti i catalizzatori sintetizzati; quindi vengono riportati in figura solo i diffrattogrammi relativi al catalizzatore Ru 4,9 prima e dopo calcinazione.

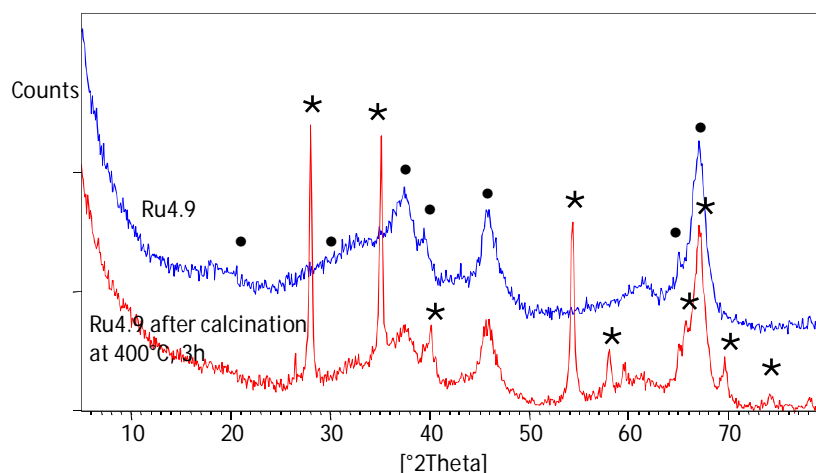


Fig. 6.6: Difrattogramma dei catalizzatori a base di Ru supportato su Allumina, prima e dopo calcinazione

Nel diffrattogramma del campione non calcinato non sono stati identificati riflessi tipici di alcuna specie di Ru ossido o idrossido cristallina; infatti, tutti i riflessi di questo campione (indicati con •) sono relativi alla $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Nel diffrattogramma del catalizzatore calcinato (indicato con *) si notano alcuni riflessi a 28, 35 e 55° 2 θ in più rispetto ai riflessi già presenti relativi all'Allumina, attribuibili al RuO_2 ; si deduce quindi che le specie di Ru presenti sull'Allumina, tramite trattamento termico in presenza di aria statica, si trasformano nell'ossido tetravalente che si aggrega in sistemi cristallini.

Questo significa con buona probabilità che le specie di Ru nel sistema essiccato sono presenti sulla superficie non come specie cristalline, ma sotto forma di monostrati o di aggregati non cristallini.

Il catalizzatore non calcinato è stato anche analizzato tramite microscopia TEM, in figura 6.7 vengono riportate le immagini rilevate.

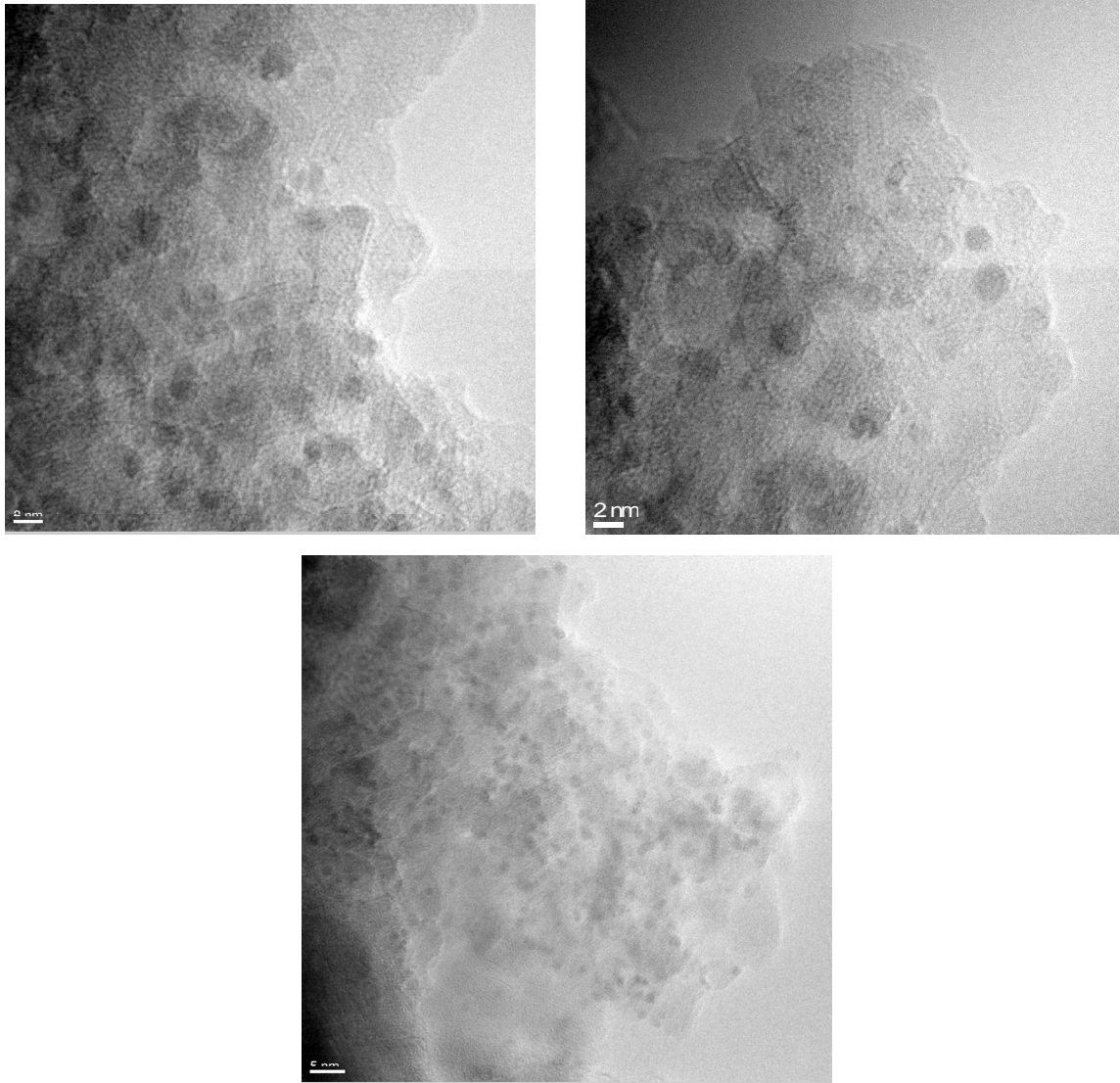


Fig. 6.7: Immagini del Catalizzatore Ru/Al₂O₃ ricavate al TEM

Le immagini ottenute al TEM evidenziano la presenza di nanoparticelle di Ru(OH)_x del diametro di qualche nanometro; questo conferma i dati ricavati dall'XRD che evidenziano l'assenza di aggregati cristallini.

Si può concludere che, dalle caratterizzazioni eseguite, il catalizzatore è costituito da Ru(OH)_x ancorato sulla superficie dell'Allumina tramite legami di tipo Al-O-Ru- disperso in forma di nanoparticelle o monostrato superficiale.

Questo risultato è prevedibile se si considera che, generalmente, gli idrossidi insolubili di metalli di transizione sono in forma di aggregati colloidali finemente dispersi.

6.3 Oro metallico nanoparticellare supportato su Titania

L'oro non è un metallo generalmente attivo in catalisi; questo è dovuto alla sua configurazione elettronica che influenza la capacità di adsorbire chimicamente specie sulla sua superficie: un adsorbimento chimico su un metallo di transizione prevede l'interazione tra la banda d del metallo di transizione e gli orbitali HOMO e LUMO dell'adsorbato, con formazione di un livello di legame e uno di antilegame. I due livelli verranno riempiti in base alla disponibilità di elettroni del metallo, naturalmente meno orbitali antileganti saranno riempiti tanto più l'adsorbimento chimico sarà forte. In catalisi è richiesta una situazione intermedia: l'adsorbimento chimico deve essere sufficientemente forte da permettere un'interazione substrato-superficie, ma dovrà anche avere un parziale contributo di retro-donazione di elettroni verso gli orbitali antileganti dell'adsorbato; in questo modo i legami del substrato verranno indeboliti e attivati per una reazione, abbassando così l'energia di attivazione. Inoltre bisogna evitare adsorbimenti chimici troppo forti (con riempimento dei soli orbitali leganti) perché, in questo modo, la molecola di adsorbato verrà trattenuta troppo sulla superficie causando una riduzione di attività catalitica per occlusione dei siti attivi.

L'Au metallico bulk ha una configurazione elettronica di tipo $5d^{10} 6s^1$ che comporta la formazione di una banda d del reticolo metallico molto ricca in elettroni. L'abbondanza di elettroni fa sì che il legame con eventuali molecole adsorbite sulla superficie sia molto debole a causa dell'abbondante retro-donazione verso l'orbitale di antilegame. In questo modo le molecole adsorbite si desorbiranno in un tempo molto breve, insufficiente per permettere l'attivazione dei legami.

La questione cambia se l'Au è in forma nanoparticellare.

In questo caso prevale la presenza di particelle di Au superficiali rispetto alle particelle interne: le prime hanno un certo numero di lacune di coordinazione a seconda della loro posizione sulla superficie. Questo causa un riempimento minore della banda d del cluster metallico, che si riflette in un riempimento minore degli orbitali antileganti di un eventuale adsorbato, permettendo così un'interazione sufficientemente forte da trattenere l'adsorbato sulla superficie e una retro-donazione sufficiente ad attivare i legami dell'adsorbato, situazione ideale per la catalisi.

I catalizzatori a base di nanoparticelle di oro sono stati già stati utilizzati dal gruppo di ricerca del DCIM e si sono dimostrati molto attivi e selettivi nella reazione di ossidazione di un cheto-alcol a diacido in sistemi eterociclici di tipo furanico [31]. In letteratura non sono riportati dati riguardo l'attività di questi catalizzatori nelle reazione di cleavage ossidativo, come quella che si vuole condurre.

Nonostante ciò e visti gli ottimi risultati ottenuti con i sistemi furanici si è provato ad utilizzare questi sistemi come catalizzatori nella reazione di cleavage ossidativo da 1,2-cicloesandiolo ad AA.

6.3.1 Sintesi del catalizzatore

Il catalizzatore è stato sintetizzato tramite Incipient Wetness Impregnation di una sospensione di nanoparticelle di oro sulla Titania (TiO_2).

In primo luogo si è sintetizzata la sospensione di nanoparticelle seguendo scrupolosamente una metodica adattata dal metodo Turkevich: il metodo Turkevich si basa sulla riduzione di Au(III) in ambiente basico da parte di un riducente, le nanoparticelle che si formano saranno stabilizzate da una molecola organica (che può essere lo stesso riducente presente in eccesso) che si adsorbe sulla superficie creando un ingombro sterico che impedisce l'aggregazione delle nanoparticelle.

Di seguito viene riportato in breve il metodo di sintesi utilizzato per ottenere Au all'1,5% in massa nanoparticellare supportato su Titania [31]: si è utilizzato Glucosio come riducente, PVP (plivinilpirrolidone) come stabilizzante e NaOH come basificante.

Si prepara una soluzione di acido cloroaurico (HAuCl_4) sciogliendo una pesata analitica di circa 0,16 g in 10 ml di acqua distillata.

In base alla pesata effettuata si sono calcolate le masse degli altri reagenti (PVP, NaOH e Glucosio) in base ai seguenti rapporti molari:

- PVP:Au=2,75:1
- NaOH:Au=8,00:1
- Glucosio:Au=2,00:Au

Di seguito sono riportati i calcoli eseguiti per il Glucosio, le formule sono analoghe per NaOH e PVP, cambiano solo il rapporto molare e la massa molecolare:

$$n_{Au} = n_{HAuCl_4} = \frac{m_{HAuCl_4}}{MM_{HAuCl_4}} \cdot \frac{purezza\%_{HAuCl_4}}{100}$$

$$n_{Glucosio} = n_{Au} \cdot 2,00$$

$$m_{Glucosio} = n_{Glucosio} \cdot MM_{Glucosio} \cdot \frac{100}{purezza\%_{Glucosio}}$$

Si sciolgono NaOH e PVP in 900 ml di acqua distillata, si porta la soluzione a 90°C quindi si aggiungono, in ordine, il Glucosio e la soluzione di H_{Au}Cl₄. Dopo 2 minuti e 30 secondi si raffredda l'ambiente di reazione fino a temperatura ambiente in un bagno di acqua fredda. A questo punto la sospensione di nanoparticelle è pronta e si presenta di colore rosso scuro.

L'impregnazione viene fatta tramite Incipient Wetness Impregnation: la soluzione di nanoparticelle viene concentrata tramite centrifugazione in provettoni muniti di filtri in cellulosa; questo consente di effettuare l'impregnazione in 3 o 4 passaggi, perché si è visto sperimentalmente che una buona impregnazione richiede non più di 4 passaggi.

In seguito, la sospensione concentrata, viene sgocciolata sulla Titania (il supporto) fino al punto di fango; quest'ultimo si riconosce quando il supporto impregnato passa da un aspetto di polvere umida ad un aspetto di fango.

A questo punto si secca il supporto impregnato in stufa e si ripete questa procedura fino al consumo di tutta la sospensione di nanoparticelle (4 volte).

La massa di supporto da impregnare per ottenere un catalizzatore all'1,5% in massa di Au è stata ricavata secondo i seguenti calcoli:

$$m_{Au} = \frac{m_{HAuCl_4}}{MM_{HAuCl_4}} \cdot purezza_{HAuCl_4} \cdot MM_{Au}$$

$$m_{TiO_2} = m_{Au} \cdot \frac{1,5}{98,5}$$

Il catalizzatore ha dato problemi di leaching di fase attiva nelle prime prove di reattività, molto probabilmente a causa della basicità dell'ambiente di reazione (vedi più avanti) quindi è stato sottoposto ad un ulteriore trattamento: il catalizzatore impregnato è stato essiccato in stufa a 120°C per una notte, quindi è stato bollito in acqua distillata per mezz'ora per rimuovere il PVP adsorbito e calcinato in atmosfera statica a 200°C. Questo trattamento si è dimostrato efficace nel prevenire il leaching.

Il catalizzatore sintetizzato in questo modo è stato siglato come Au1,5 (Au supportato su TiO₂ all'1,5% in massa di Au).

6.3.2 Caratterizzazione del catalizzatore

Come spiegato in precedenza, in questo tipo di catalizzatore, è fondamentale che le particelle siano di dimensioni nanometriche; per questo motivo le analisi eseguite sono volte principalmente al controllo di questo fattore.

Il catalizzatore ottenuto tramite la sintesi descritta sopra è stato sottoposto ad analisi XRD con lo scopo di determinare le dimensioni dei cristalliti di Au nanoparticellare.

Di seguito viene riportato il diffrattogramma ottenuto:

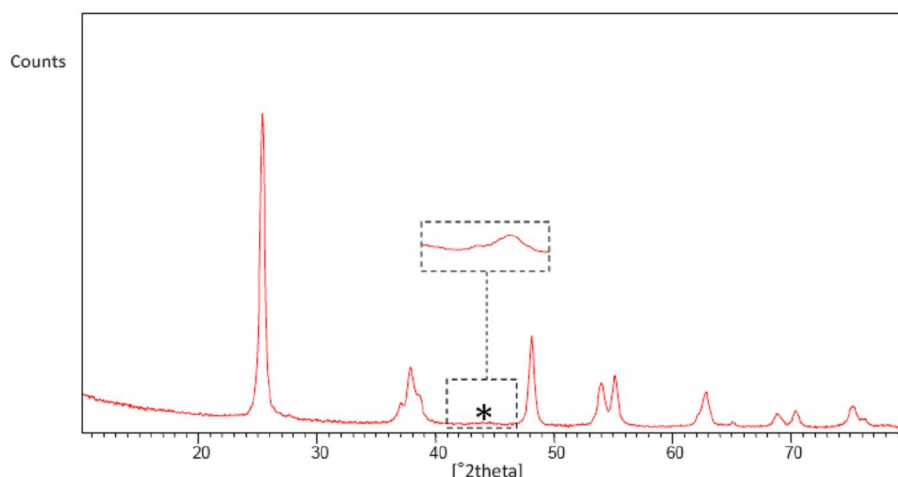


Fig.6.9: Diffrattogramma di un campione di Au all'1,5% in massa supportato su TiO₂

Il riflessi ottenuti nel diffrattogramma sono tutti relativi al supporto ad eccezione del riflesso a 44°2θ. Questo riflesso, come ci si aspettava è quasi impercettibile, proprio a causa del fatto che la spettroscopia XRD ha segnali tanto più allargati e appiattiti verso la linea del fondo tanto più le dimensioni dei cristalliti sono vicine al limite di rivelabilità di un cristallite (2-3 nm). In questo caso, per aumentare il segnale derivante dal riflesso a 44°2θ è stato eseguito un accumulo del segnale di 10s ogni 0,1°2θ da 42 a 46°2θ.

Per calcolare la dimensione dei cristalliti lo strumento ha utilizzato la seguente equazione:

$$d = \frac{K\lambda}{W_{1/2h} \cos \theta}$$

Equazione 6.2: Formula di Debye-Scherrer per la determinazione delle dimensioni dei cristalliti inferiori al micrometro

Dove:

K = fattore di cristallinità (dipende dal tipo di cristallo, di solito 0,9)

λ = lunghezza d'onda della radiazione utilizzata

$W_{1/2h}$ = ampiezza a metà altezza del riflesso

θ = angolo d'incidenza del raggio sulla superficie.

Tramite questa equazione lo strumento ha fornito un diametro medio delle particelle di 6 nm.

In conclusione, a seguito delle analisi effettuate, si può affermare che la sintesi del catalizzatore come descritta nel paragrafo 6.3.1 ha portato ad ottenere nanoparticelle di Au disperse sulla superficie della Titania, proprio come desiderato.

6.4 Eteropoliacidi di tipo Keggin sostituiti con Vanadio

Gli eteropoliacidi di tipo Keggin (POM) sono composti inorganici di formula $H_3PMo_{12}O_{40}$ costituiti da una gabbia di dodici ottaedri WO_6 che includono all'interno una cavità tetraedrica in cui è contenuto un gruppo PO_4^{3-} . Ogni ottaedro è legato a 4 ottaedri adiacenti tramite uno spigolo grazie ad un O che si pone a ponte tra un Mo e l'altro (-Mo-O-Mo-), mentre l'unità PO_4^{3-} tetraedrica centrale è legata a 4 atomi di Mo attraverso gli O che coordinano gli atomi donando elettroni.

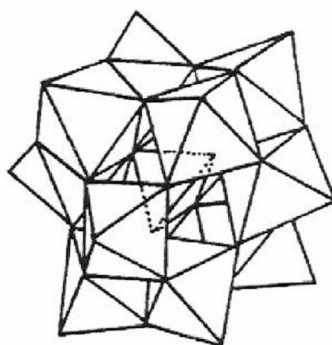


Fig.6.10: Struttura spaziale di un eteropoliacido di tipo Keggin

Questi composti risultano interessanti dal punto di vista catalitico in quanto uno o più atomi di Mo possono essere sostituiti con atomi di V.

I sistemi catalitici misti Mo-V di tipo Keggin hanno interessanti applicazioni come catalizzatori di ossidazione in reazioni condotte con aria o ossigeno molecolare. Infatti il loro potenziale redox è tale per cui si possano instaurare cicli catalitici dove il POM

misto Mo-V dapprima si riduce, ossidando il substrato, quindi si riossida a contatto con l'ossigeno.

Questi cicli non sono possibili con il vanadato o il metavanadato presi singolarmente perché, una volta ridotti, non riescono più a essere ri-ossidati dall'ossigeno.

Quindi è proprio la compresenza di V e Mo in una particolare struttura che conferisce a questa classe di composti attività catalitica nelle reazioni di ossidazione con ossigeno o aria.

Inoltre, i POM di tipo Keggin, se preparati opportunamente, possono anche funzionare da sistemi acidi di tipo forte; in questo modo il catalizzatore risultante presenterà doppia funzionalità: redox e acida.

Il grosso svantaggio pratico di questa classe di composti è che sono generalmente solubili nella maggior parte dei solventi (acquosi e non) e la loro separazione dall'ambiente di reazione risulta molto difficile.

L'attività catalitica dei POM Mo-V nelle reazioni di ossidazione e di cleavage ossidativo è già nota grazie ad alcuni lavori scientifici [32]; al DCIM è stato svolto un lavoro analogo nell'ambito del progetto riguardante l'AA, in quest'ultimo caso lo scopo era la sintesi di AA a partire da 1,2-cicloesandiolo in solvente acquoso tramite ossidazione con O₂. I prodotti di reazione sono stati analizzati in GC/MS, mentre, attualmente, le analisi sono state eseguite in HPLC. Per confermare i dati ottenuti in passato si è scelto di ripetere alcuni test catalitici e di analizzarne i prodotti in HPLC.

6.4.1 Sintesi del catalizzatore

Sono stati sciolti circa 18,27 g di V₂O₅ in 900 ml di H₂O₂ al 3%, si è agitata la sospensione per un'ora ad una temperatura di 5-7°C fino ad ottenere una soluzione rosso scuro che si è lasciata riposare per 15h.

A questo punto, sotto agitazione e a temperatura ambiente sono stati sciolti 144g di MoO₃ e 6,8 ml di H₃PO₄ all'85% in 500 ml di acqua; si è portata la soluzione all'ebollizione e, mantenendo l'ebollizione, si è aggiunta in piccole dosi la soluzione di Sali di V precedentemente preparata. Al termine dell'aggiunta si è continuato a mescolare per 6h mantenendo l'ebollizione.

A questo punto è stata raffreddata la soluzione ed è stato filtrato il corpo di fondo presente. La soluzione ottenuta si presenta di colore rosso scuro e limpida; si è evaporata l'acqua al rotavapor fino ad ottenere un composto della consistenza di una pasta, che è stato essiccato dapprima all'aria per una notte, quindi in stufa a 120°C per 6h.

Il solido ottenuto è stato usato tale e quale come catalizzatore.

Le proporzioni utilizzate permettono di ottenere un POM fortemente acido di formula $H_5PMO_{10}V_2O_{40}$.

6.4.2 Caratterizzazione del catalizzatore

Il catalizzatore ottenuto è stato caratterizzato tramite spettroscopia IR di seguito viene riportato lo spettro.

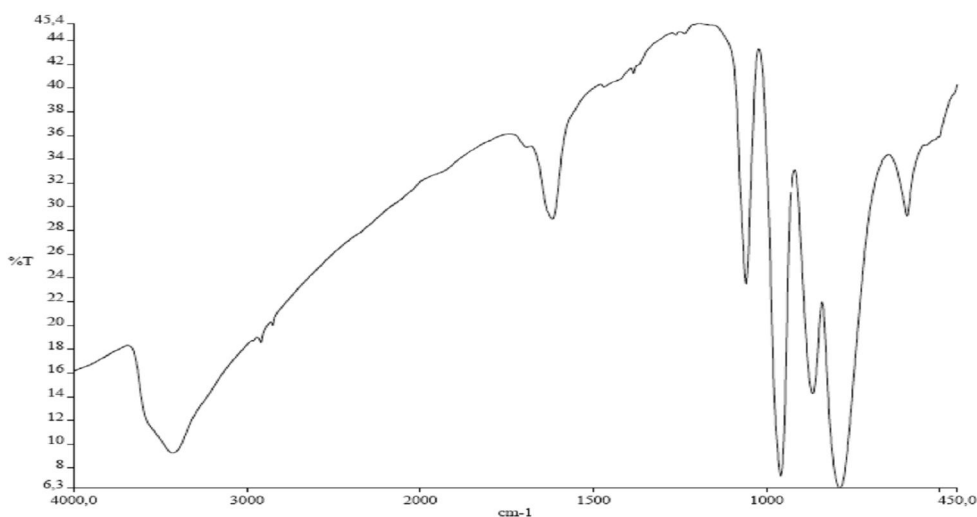


Fig. 6.11: Spettro IR del POM-V2 sintetizzato

Considerando che, secondo il modello dell'oscillatore armonico, la frequenza della radiazione richiesta per portare una molecola ad uno stato vibrazionale eccitato, è inversamente proporzionale alla radice delle masse coinvolte e direttamente proporzionale alla radice della forza dei legami, la zona d'interesse, in questo caso, sarà la zona a numeri d'onda più bassi. Infatti lo spettro IR è relativo ad un composto inorganico nel quale le masse degli atomi sono nettamente maggiori di quelle di un composto organico, le cui frequenze vibrazionali principali cadono nella zona tra 3000 e 1200 cm^{-1} .

Tramite confronto con la letteratura [33, 34] si sono attribuite le bande di assorbimento IR ai seguenti modi vibrazionali:

Numero d'onda della banda IR (cm^{-1})	Legame e modo vibrazionale coinvolti
1619; 596	Stretching e bending P=O
1058	Stretching asimmetrico P-O
957	Stretching asimmetrico Mo=O
869; 787	Stretching asimmetrico Mo-O-Mo
3500-3000	H ₂ O di cristallizzazione

Tab.6.11a: Assegnazione delle bande IR ai modi vibrazionali principali del POM-V2

Un ingrandimento tra circa 1100 e circa 700 cm^{-1} fa notare due leggere spalle: nella banda a 957 cm^{-1} e nella banda a 1050 cm^{-1} ; la prima spalla è dovuta al legame V-O, la seconda è dovuta ad un parziale spostamento e allargamento della banda del P-O a causa dell'interazione di questo gruppo con gli atomi di V.

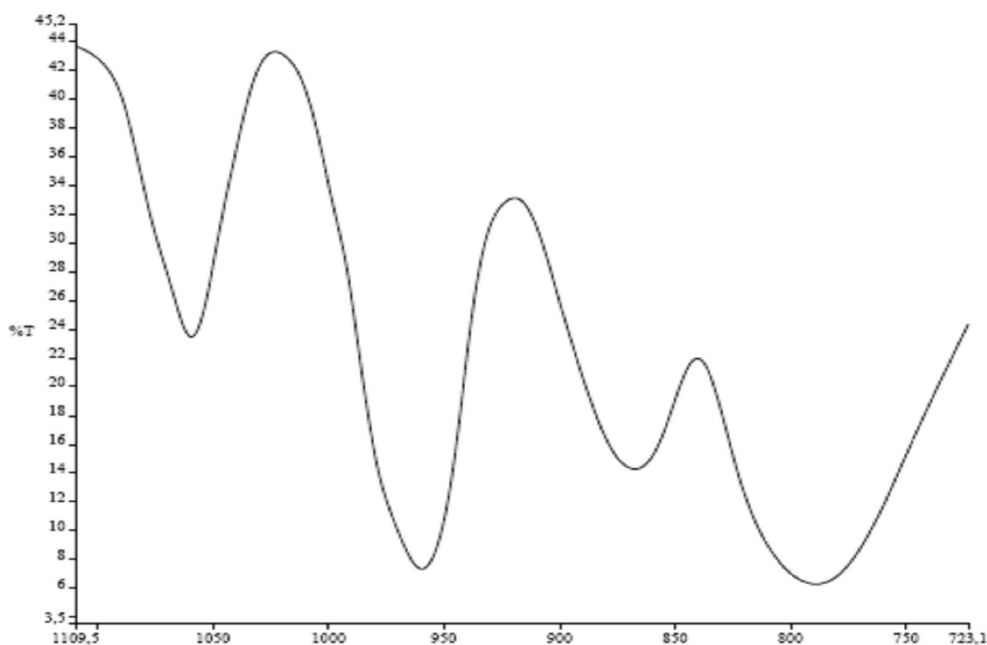


Fig.6.11: Ingrandimento della zona dello spettro IR che va da circa 1100 a circa 700 cm^{-1}

In conclusione, lo spettro evidenzia la presenza dei legami tipici delle strutture di tipo Keggin a base di Mo; la presenza del V incorporato nella struttura è confermata dalla presenza di alcune spalle nello spettro IR e dalla colorazione arancione intensa del solido ottenuto, tipica di questi composti.

7. CONDUZIONE DELLE MISURE SPERIMENTALI RIGUARDANTI LA REATTIVITÀ

Il fine del lavoro di ricerca svolto presso il DCIM è stato la valutazione dell'attività catalitica dei diversi catalizzatori descritti nel capitolo precedente, attraverso la determinazione dei prodotti di reazione e la determinazione delle rese e delle conversioni realizzabili in opportune condizioni.

I dati ottenuti hanno permesso di formulare e, in alcuni casi di confermare, ipotesi sui possibili percorsi di reazione e sul ruolo dei catalizzatori.

In questo capitolo vengono spiegate in breve le tecniche di conduzione della reazione e le tecniche analitiche utilizzate per l'identificazione dei prodotti e per la loro analisi quantitativa.

Le procedure per l'ottenimento dei dati sperimentali possono essere sintetizzate nei seguenti punti, che verranno sviluppati nei prossimi paragrafi:

- 1) Conduzione della reazione
- 2) Prelievo del campione per l'analisi tramite campionamento o tramite scarico del reattore
- 3) Separazione del catalizzatore
- 4) Trattamento e analisi della miscela di reazione
- 5) Determinazione di Conversione, Resa e Selettività

7.1 Conduzione della reazione e pretrattamento del campione

La reazione è stata condotta in un reattore batch – semibatch da banco, modello "Büchi Miniclave". Il reattore è costituito da un recipiente in vetro da 50 ml progettato per resistere ad alte pressioni, un supporto cilindrico in maglia metallica rigida per il recipiente in vetro e una calotta per coprire il tutto e garantire la tenuta.

Di seguito è riportato uno schema del reattore.

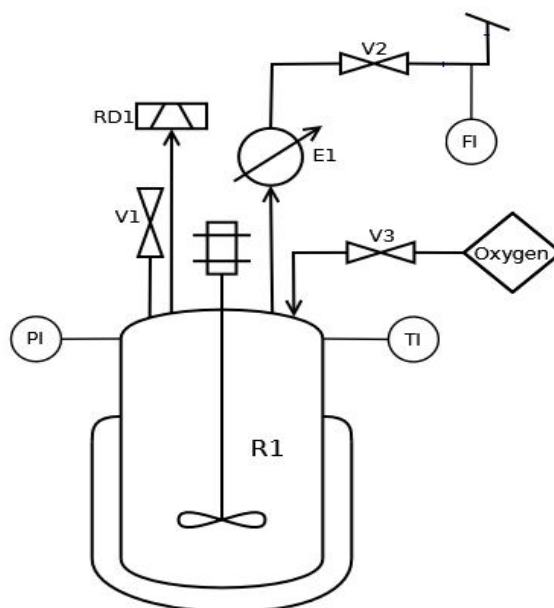


Fig. 7.1: Schema di processo del reattore da banco

Dove:

R1: Reattore; costituito da: calotta, recipiente in vetro, supporto in maglia metallica e agitatore magnetico; il riscaldamento e la termostatazione vengono effettuati tramite bagno di olio di silicone scaldato su piastra riscaldante regolata manualmente.

V3: Valvola d'intercettazione della linea dell'O₂; una volta aperta l'O₂ fluisce nel reattore e viene disperso da un diffusore e dall'agitazione.

V2: Valvola d'intercettazione del vent del reattore

V1: Valvola per il campionamento

E1: Refrigerante a glicole etilenico raffreddato a -10°C per la condensa di eventuali vapori organici basso bollenti.

RD1: Disco di rottura tarato alla pressione assoluta di 7 bar; è collegato attraverso un tubo metallico ad una tanica in plastica da 3 litri sommersa nella sabbia per lo sfogo di eventuali sovrappressioni o esplosioni. Il sistema di sicurezza può sembrare eccessivo rispetto alle reazioni che vi sono state condotte, ma bisogna tenere conto che in questo reattore sono state condotte anche reazioni con solventi organici, quindi a maggiore rischio di incendio o esplosione.

PI: Indicatore di pressione, il dato è fornito in bar e in termini di pressione relativa

TI: Indicatore di temperatura: termocoppia protetta da una guaina in teflon. Il dato è fornito in °C e viene visualizzato su un'interfaccia digitale.

FI: Indicatore di portata gassosa del vent: flussimetro a bolle.

7.1.1 Conduzione della reazione

Il reattore viene caricato con i reagenti, il catalizzatore, la base o l'acido e il solvente, il tutto misurato accuratamente per pesata alla bilancia analitica o con un cilindro graduato per quanto riguarda il solvente. Viene poi aggiunta l'ancoretta magnetica e il diffusore dell'ossigeno viene attaccato alla rispettiva linea; a questo punto il reattore viene chiuso e viene accesa l'agitazione magnetica, quindi l'ambiente viene riscaldato fino alla temperatura desiderata con un bagno d'olio di silicone, scaldato da una piastra a regolazione manuale. Quando il sistema liquido all'interno del reattore raggiunge la temperatura di set point, viene aperta manualmente la valvola dell'ossigeno; questo momento rappresenta il tempo zero di reazione. La pressione relativa all'interno del reattore e il flusso del gas, sono regolabili tramite un apposito riduttore di pressione.

Alcune reazioni sono state condotte senza l'ossigeno; in questo caso la procedura si differenzia solo per il fatto che non viene aperta la valvola dell'ossigeno e la reazione è condotta a pressione atmosferica.

Il reattore è assumibile, come modello, ad un batch per quanto riguarda la fase liquida e ad un CSTR per quanto riguarda l'O₂.

7.1.2 Prelievo del campione per l'analisi

Il prelievo del campione dipende dalla modalità con cui è condotta la reazione; si può procedere con campionamento o senza campionamento.

Nella modalità con campionamento vengono eseguiti campionamenti periodici prelevando pochi ml di miscela di reazione attraverso l'apposita valvola utilizzando una siringa.

Il volume del campionamento coincide con il volume prelevato tramite la siringa e viene misurato tramite un cilindro graduato.

Nella modalità senza campionamento, invece, la reazione viene lasciata procedere per il tempo desiderato, al termine di questo periodo di tempo si chiude l'alimentazione dell'ossigeno, si raffredda il sistema in un bagno di ghiaccio e acqua e si scarica il reattore. In questo caso il volume di campionamento coincide con il volume di reazione.

Il metodo del campionamento è stato effettuato nelle determinazioni dell'andamento delle rese e delle conversioni contro il tempo. Negli altri casi è stato utilizzato il metodo senza campionamento.

7.1.3 Separazione del catalizzatore e trattamenti preliminari

Una volta ottenuto il campione da analizzare (con o senza campionamento) viene subito separato il catalizzatore: nel caso dei catalizzatori in fase eterogenea il catalizzatore è stato separato tramite centrifugazione. Il surnatante è stato quindi recuperato e trattato a seconda dell'analisi da eseguire.

Nel caso dei POM-V2 si ha una catalisi di tipo omogeneo, al termine della reazione il catalizzatore viene separato per precipitazione tramite aggiunta di una soluzione concentrata di CsCl con conseguente formazione del precipitato insolubile $Cs_5PMo_{10}V_2O_{40}$. Il precipitato è stato separato tramite centrifugazione e il surnatante è stato raccolto e trattato in base all'analisi da condurre.

La procedura è simile sia per il metodo con campionamento sia per il metodo senza campionamento. Ciò che cambia sono i volumi in gioco: nella procedura con campionamento vengono trattati circa 2 ml di miscela per volta, mentre nella procedura senza campionamento vengono trattati dai 25 ai 30 ml per volta. Naturalmente tutti i materiali sono stati adattati ai volumi in gioco.

Un'importante differenza tra i due metodi è che nella procedura con campionamento, al fine di poter determinare la concentrazione delle specie nell'ambiente di reazione, bisogna misurare accuratamente il volume del prelievo. Questo non è importante nella procedura senza campionamento infatti, in questo caso il volume del prelievo coincide con il volume di reazione che corrisponde al volume di solvente aggiunto all'inizio.

In entrambi i casi è comunque necessario misurare accuratamente il volume del campione alla fine della successiva fase di trattamento, per poter determinare il fattore di diluizione che c'è tra il volume di campione iniziale e il volume di campione post-trattamento.

7.2 Analisi della miscela di reazione

Per quanto riguarda la determinazione quantitativa dei vari prodotti, la miscela di reazione è stata analizzata in HPLC (Cromatografia liquida ad alta prestazione); è possibile un'analisi quantitativa anche in GC/MS (Gascromatografia - spettroscopia di massa), però questa tecnica è stata abbandonata perché presenta diversi svantaggi che verranno elencati più avanti.

Per quanto riguarda l'analisi qualitativa per la determinazione dei componenti della miscela di reazione sono state usate l'HPLC, la GC/MS e la spettroscopia ESI/MS in modalità che verranno descritte nei prossimi paragrafi.

7.2.1 Analisi qualitativa e quantitativa tramite HPLC

L'HPLC è un metodo di analisi di tipo cromatografico che si basa sulla diversa ripartizione dei soluti tra una fase mobile (eluente) e una fase fissa (fase stazionaria) e permette la separazione dei componenti di una miscela.

Il contatto tra l'eluente contenente la miscela da separare e la fase fissa, causa l'instaurazione di una serie consecutiva di stadi di equilibrio di ripartizione dei soluti tra le due fasi. La diversa affinità dei soluti per le due fasi e lo scorrere dell'eluente sulla fase stazionaria fa sì che i soluti impieghino periodi di tempo diversi per percorrere la colonna cromatografica, questo ne permette la separazione.

L'efficienza della separazione è data dall'equazione di Van Deemter:

$$H = A + \frac{B}{v} + C \cdot v$$

Equazione 7.1: Equazione di Van Deemter

Dove:

H: Altezza del piatto teorico, ovvero altezza di impaccamento che realizza la separazione effettuata da un ipotetico piatto. Più il valore è basso più la separazione è efficiente, perché significa che, a parità di altezza di riempimento, ci sono più stadi di ripartizione.

A: Termine numerico che indica la presenza di percorsi multipli della soluzione tra i granuli di soluto.

B/v: Termine che indica la diffusione longitudinale del soluto; più la velocità del flusso è alta (v) più il valore è basso perché un'alta velocità impedisce al soluto di diffondere.

Cv: Termine che indica il trasferimento di massa tra le due fasi; più la velocità è alta più il valore è basso perché viene permesso poco tempo di contatto.

Da questa equazione si vede che bisogna trovare una velocità di flusso intermedia in modo da ottenere la migliore separazione possibile (anche in termini di tempo).

In HPLC la separazione viene effettuata tramite l'utilizzo di colonne altamente impaccate che permettono un altissimo numero di stadi teorici; per permettere la separazione e l'analisi in tempi brevi, una pompa fornisce pressione all'eluente che

viene spinto lungo la colonna. Al termine della colonna è posto un rivelatore che permette di rilevare il passaggio di un prodotto.

Un sistema di iniezione a loop tarato permette l'iniezione in colonna di un volume noto e costante di soluzione da analizzare.

Generalmente il risultato è un cromatogramma con picchi più o meno allargati a seconda di diversi fattori, la cui area è proporzionale alla concentrazione dell'analita.

Di seguito sono riportate le specifiche dell'HPLC utilizzato e le condizioni di conduzione dell'analisi:

- HPLC Spectra Series P200 con rivelatore UV tipo UV150
- Colonna Hypersil BDS C18 a fase inversa, dimensioni: 250x4,6 mm, $d_{\text{impaccamento}} = 5 \mu\text{m}$, non termostata
- Eluente H_3PO_4 0,01M: CH_3CN in rapporto 95:5 in volume
- Separazione isocratica con flusso dell'eluente pari a 0,8 ml/min
- Iniezione con loop tarato di 10 μl
- Rivelatore UV impostato ad una lunghezza d'onda di 215 nm

Visto che l'eluizione dei diversi prodotti, nel nostro caso, è dipendente dal pH in quanto nella miscela da analizzare sono presenti diversi acidi organici, sono stati eseguiti test di eluizione a diverso pH. Si è verificato che la migliore separazione è effettuata correggendo il pH ad un valore compreso tra 2 e 3. Perciò ogni campione da analizzare è stato preventivamente acidificato con H_3PO_4 fino al range sopra indicato tramite misurazione con pHmetro.

Una prima identificazione dei prodotti è stata effettuata tramite confronto dei tempi di ritenzione tra una miscela standard contenente i prodotti di reazione conosciuti o attesi e una miscela di reazione; per essere certi dell'assegnazione dei picchi è stata anche eseguita la seguente procedura:

- Si è prelevata un'aliquota della miscela di reazione trattata
- È stata aggiunta una punta di spatola o una goccia della sostanza da identificare pura (quando disponibile)
- Si è controllato quali segnali aumentavano
- Il segnale che aumenta è quello della sostanza aggiunta.

Questo è stato necessario perché sulla miscela dei prodotti di reazione ci può essere un effetto matrice diverso da quello presente sulla miscela standard che causa una

differenza di tempi di ritenzione. Al termine di questa procedura è stato notato che i tempi di ritenzione dei prodotti identificati sono gli stessi sia nella miscela standard che nella miscela dei prodotti di reazione.

Tramite questo metodo sono stati identificati 1,2-cicloesandiolo (CHD), AA, Acido Glutarico (AG) e Succinico (AS), 1,2-cicloesandione (CHDO), 2-idrossicicloesano (HCEO).

In seguito si è costruita la curva di taratura dei vari prodotti preparando una miscela a concentrazione nota di ogni prodotto a pH compreso tra 2 e 3 tramite acidificazione con H_3PO_4 e diluendo la soluzione così preparata per ottenere almeno 3 soluzioni standard a concentrazione nota.

La taratura è stata verificata ogni settimana tramite analisi di una miscela standard; almeno una volta ogni due mesi è stata eseguita la ricalibrazione dello strumento costruendo nuove curve di taratura.

La colonna HPLC è stata pulita ogni venerdì tramite eluizione con Acetonitrile al 100%.

7.2.3 Analisi qualitativa e quantitativa in GC/MS

La Gascromatografia è una tecnica cromatografica i cui principi sono analoghi a quelli dell'HPLC; in questo caso la fase mobile è costituita da un gas inerte (carrier) che trasporta gli analiti vaporizzati in un iniettore, mentre la fase fissa può essere all'interno di colonne impaccate o supportata in una colonna capillare. La separazione è fortemente dipendente dalla temperatura, per questo motivo la colonna cromatografica e i vari apparati del sistema sono termostatati.

Esistono diversi tipi di rivelatori per GC, nel caso della GC/MS, lo stesso spettrometro di massa fa da rivelatore.

Il campione viene iniettato nel sistema di iniezione che lo vaporizza, quindi viene effettuata la separazione sulla colonna cromatografica eluendo con un flusso di gas inerte. A questo punto il flusso di gas viene ridotto di una quantità nota attraverso un sistema split, quindi entra nello spettrometro di massa.

All'interno dello spettrometro di MS le varie molecole trasportate dal carrier vengono ionizzate e frammentate attraverso diversi sistemi di ionizzazione. A questo punto si creano diversi ioni che si differenziano per carica e massa. Il flusso viene quindi sottoposto ad un campo magnetico che devia gli ioni in base al loro rapporto

carica/massa. Gli ioni arrivano quindi su un rivelatore che produce un segnale proporzionale alla loro abbondanza e ne identifica la massa in base alla deviazione subita. Il risultato è uno spettro di massa abbondanza relativa contro massa.

Abbinando le due tecniche in un GC/MS si ottiene separazione dei componenti della miscela iniettata in massa e si ottiene la rispettiva analisi in massa di ogni picco cromatografico.

Di seguito sono riportate le specifiche dello strumento utilizzato e di conduzione dell'analisi:

- Gascromatografo Agilent Technologies 6890N abbinato a uno spettrometro di massa Agilent Technologies 5973 inert con sistema di ionizzazione a filamento EI (electronic impact) e analizzatore di massa a quadrupolo – fotomoltiplicatore.
- Colonna capillare Agilent HPS 5% fenil - 95% metil – polisilossano di lunghezza 30 m e diametro 1,025 mm
- Iniettore splitless tenuto a 250°C
- Separazione a gradiente di temperatura: 2 minuti a 50°C, poi rampa di 10°C/min fino a 250°C
- Gas carrier: Ar con flusso a 1,0 ml/min
- Pressione 52 KPa
- Iniezione di 5 µl di soluzione tramite siringa tarata

Il metodo riportato è stato lo stesso per ogni iniezione eseguita.

La GC/MS permette un'analisi qualitativa in base alla frammentazione tipica che dà ogni molecola; la frammentazione viene confrontata automaticamente dallo strumento che indica il tipo di molecola eluita e la percentuale di coincidenza dei due spettri. Spesso il confronto tra gli spettri di massa ottenuti e tabulati ha richiesto anche un controllo da parte dell'operatore a causa di alcuni inconvenienti tecnici.

Questa tecnica permette comunque anche l'analisi quantitativa, tramite la determinazione dell'area dei picchi cromatografici.

L'analisi di tipo quantitativo è un'analisi utilizzata per la determinazione dell'AA tramite il metodo dell'esterificazione; di seguito si riportano i passaggi principali:

- 1) Vengono prelevati 5 ml di miscela dei prodotti e vengono tirati a secco in un pallone da 50 ml al rotavapor

- 2) Si aggiunge al pallone una soluzione di BF_3 al 14% in metanolo (reattivo per la formazione degli esteri metilici)
- 3) Si chiude il pallone e si tiene in un b.m. a 70°C per 1h
- 4) Si eseguono 3-4 estrazioni da 5 ml ognuna con n-esano
- 5) Si raccolgono gli estratti in fase organica e si portano a volume in un matraccio tarato da 50 o da 25 ml
- 6) Si iniettano 5 μl di estratto in GC/MS

Tramite questo metodo, previa costruzione di una retta di taratura, si può analizzare quantitativamente l'AA presente in una miscela.

Questo metodo di analisi è stato abbandonato a favore del metodo in HPLC per i seguenti motivi:

- Permette l'analisi quantitativa corretta solo dell'AA
- È un metodo lungo e laborioso
- BF_3 e n-esano sono tossici

Il metodo è comunque riportato perché ha avuto un ruolo importante nel confronto tra i dati ottenuti in passato e quelli ottenuti in questo lavoro di tesi derivanti dalle reazioni condotte con i POM-V2.

Per l'identificazione qualitativa di alcuni prodotti è stato invece utilizzato il seguente metodo:

- 1) 5 ml della miscela dei prodotti sono stati estratti con 4 aliquote da 5 ml di etere etilico
- 2) L'etere etilico è stato evaporato al rotavapor per ottenere una soluzione più concentrata
- 3) È stato iniettato l'estratto concentrato in GC/MS

Tramite questo metodo è stata confermata la presenza di alcuni prodotti e intermedi di reazione.

7.2.4 Analisi qualitativa in ESI/MS

La tecnica ESI/MS è una tecnica di spettroscopia di massa che non frammenta le molecole. La ionizzazione è fatta in modo da poter conservare intatti gli analiti tramite semplice addizione di ioni positivi idrogeno o sodio o tramite estrazione di uno ione idrogeno. Il campione viene iniettato tramite una siringa il cui ago è tenuto ad una

differenza di potenziale di qualche KV da un elettrodo; la soluzione liquida passa quindi attraverso un capillare nel quale avviene la desolvatazione e la generazione della carica sulle molecole della soluzione. All'interno del capillare viene raggiunto un accumulo di carica critico su ogni goccia di soluzione per cui avviene l'esplosione della stessa in tante altre goccioline più piccole. Questo processo avviene varie volte fino ad ottenere uno spray di molecole cariche; in questo modo gli ioni presenti in soluzione si attaccano alle molecole nebulizzate che vengono analizzate nello spettrometro di massa a quadrupolo. Questa tecnica dà come report uno spettro nel quale sono riportati i segnali di massa corrispondenti ad ogni addotto molecola – ione e la loro intensità relativa.

La scansione si può effettuare in ioni positivi o negativi; le scansioni effettuate in questo lavoro di tesi sono state tutte in ioni positivi, perché in ioni negativi tutti i segnali erano coperti dai segnali dell'acido fosforico con cui è stato acidificato il campione.

Lo spettro in ioni positivi è stato analizzato sottraendo, per ogni segnale di massa, la massa molecolare di Na o H e verificando se la massa risultante corrispondeva alla massa molecolare di qualche prodotto ipotizzato. Una certezza maggiore si ha quando una segnale di massa è presente sia come massa addizionata di H che come massa addizionata di Na.

Lo strumento utilizzato è un Waters-Micromass ZQ 4000, non sono necessari pretrattamenti del campione prima dell'analisi.

Nel lavoro svolto in questa tesi, questa tecnica è stata fondamentale per l'identificazione di alcuni prodotti di reazione.

A partire dal prossimo capitolo si sottintende, se non specificato diversamente, che tutte le determinazioni siano state effettuate utilizzando le procedure descritte in questo capitolo.

8. RISULTATI OTTENUTI E INTERPRETAZIONE DEI DATI

In questo capitolo vengono riportati i risultati ottenuti dalla calibrazione dell'HPLC, che è stato lo strumento principalmente utilizzato per l'analisi e i risultati delle diverse reazioni condotte con i catalizzatori indicati nel capitolo 6.

Le determinazioni eseguite sono state fondamentali per la comprensione dei cammini di reazione e del ruolo dei catalizzatori nel meccanismo.

8.1 Risultati della calibrazione dell'HPLC

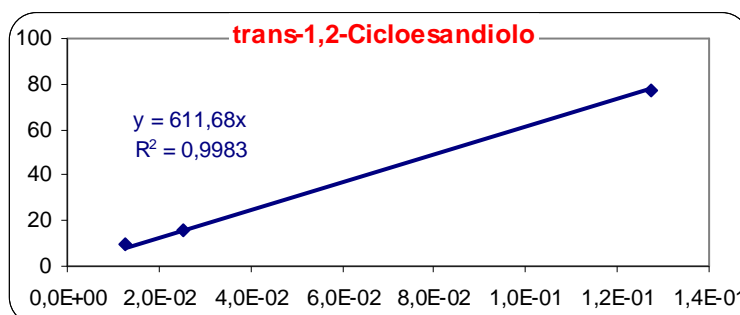
La calibrazione dell'HPLC è stata eseguita più volte durante il corso dei lavori; si è comunque notato che i tempi di ritenzione e i fattori di risposta sono stati pressoché costanti. Si è comunque verificata qualche piccola variazione; per questo motivo si è ritenuto opportuno controllare periodicamente la calibrazione e, quando necessario, ricostruire le rette di taratura.

Le soluzioni standard sono state preparate per diluizione di una soluzione madre, ottenuta pesando opportune quantità delle sei sostanze analizzate alla bilancia analitica, sciogliendole in acqua distillata acida per H_3PO_4 e portando a volume in un matraccio tarato da 100 ml. Tutte le soluzioni portate a volume con una soluzione di H_3PO_4 a pH 2,7.

Di seguito vengono riportate le rette di taratura dei composti principali ottenute dalla calibrazione svolta il 15 maggio 2012 per rendere l'idea dei tempi di ritenzione e dei fattori di risposta.

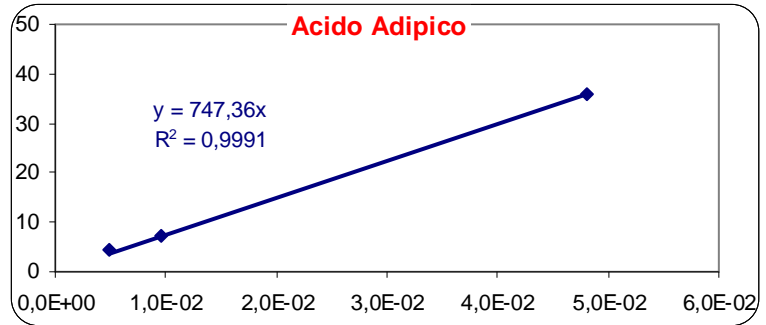
C CHD (mol/l)	Area HPLC
1,27E-01	77,57
2,55E-02	16,18
1,27E-02	9,87

RT = 12 min



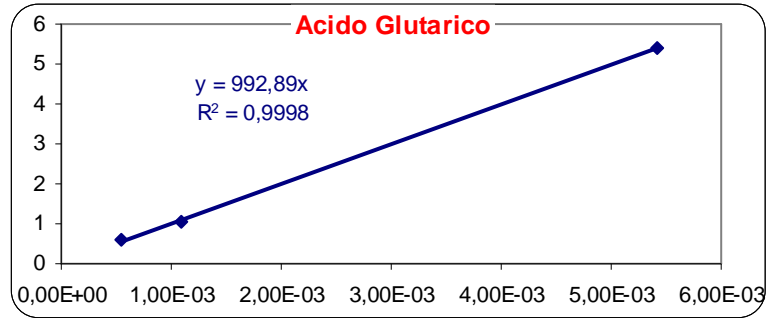
C AA (mol/l)	Area HPLC
4,80E-02	35,84
9,61E-03	7,12
4,80E-03	4,32

RT = 14 min



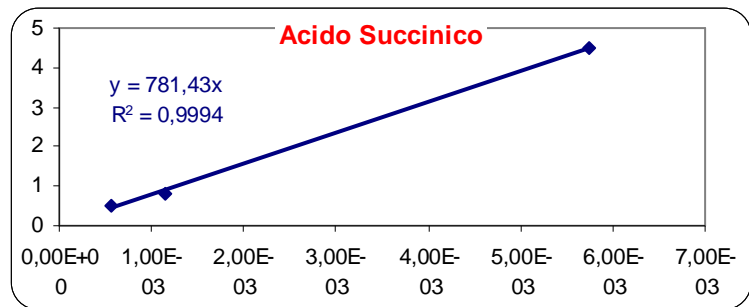
C AG (mol/l)	Area HPLC
5,42E-03	5,38
1,08E-03	1,05
5,42E-04	0,58

RT = 9 min



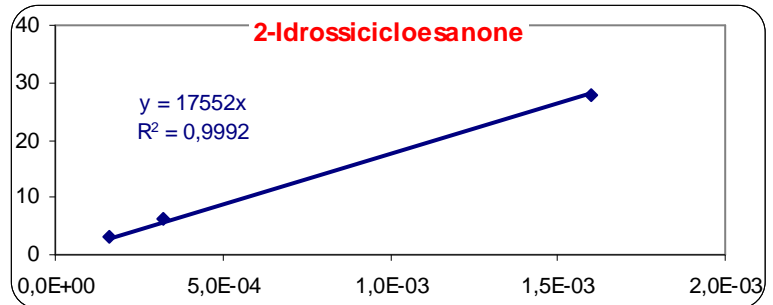
C AS (mol/l)	Area HPLC
5,73E-03	4,49
1,15E-03	0,83
5,73E-04	0,49

RT = 6 min



C HCEO (mol/l)	Area HPLC
1,60E-03	27,93
3,20E-04	6,09
1,60E-04	3,03

RT = 11 min



C CHDO (mol/l)	Area HPLC
1,24E-03	24,01
2,49E-04	5,31
1,24E-04	2,42

RT = 17 min

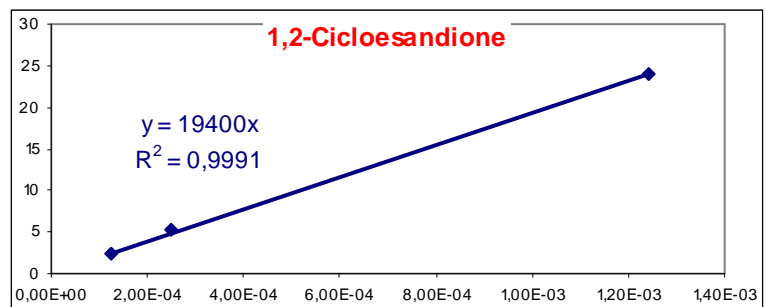


Fig. 8.1: Tabelle e rette di calibrazione HPLC dei composti principali

Tramite la determinazione delle aree cromatografiche dei picchi è stato quindi possibile, attraverso i seguenti calcoli, ricavare le moli finali di prodotti e reagenti da cui si sono calcolate le rese e le conversioni:

$$C_p = \frac{A_p}{RF_p} \cdot d.f.$$

$$n_p = C_p \cdot V_{trattato}$$

Dove:

C_p : concentrazione del prodotto (o del reagente) p al termine della reazione

A_p : Area cromatografica del picco relativo al prodotto p

d.f.: fattore di diluizione tra il volume del campione analitico e il volume di fine reazione

RF_p : Fattore di risposta del prodotto p

n_p : moli di prodotto (o del reagente) p al termine della reazione

$V_{trattato}$: volume dopo trattamento del campione analitico

$$X_R = \frac{n_{R-iniziali} - n_{R-finali}}{n_{R-iniziali}} \cdot 100$$

$$Y_P = \frac{n_P}{n_{R-iniziali}} \frac{v_R}{v_P} \cdot 100$$

Dove:

X_R : conversione del reagente indicato al pedice

$n_{R-iniziali}$: moli di reagente iniziali (determinate dividendo la massa di reagente per la sua massa molare e moltiplicando per la purezza diviso 100)

$n_{R-finali}$: moli di reagente finali (determinate tramite analisi HPLC)

Y_P : Resa del prodotto indicato al pedice

n_p : moli di prodotto ottenute al termine della reazione (determinate tramite analisi HPLC)

v_R ; v_P : coefficienti stechiometrici del reagente e del prodotto considerato

8.2 Risultati e discussione dei dati riguardanti gli eteropoliacidi di tipo Keggin sostituiti con Vanadio

Tutte le reazioni sono state condotte, se non specificato diversamente, secondo i seguenti parametri:

- 2,4 g di trans-1,2-cicloesandiolo (CHD)
- 0,7 g di eteropoliacido tipo Keggin di formula $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ (catalisi omogenea)
- 30 ml di acqua distillata
- 90°C
- Pressione assoluta di 4 bar di ossigeno
- Flusso di Ossigeno a 300 ml/min
- Agitazione a 500 giri/min

La presenza del POM-V2 conferiva all'ambiente di reazione un pH di 2,2.

Le specifiche di reazione riflettono il lavoro eseguito nel DCIM riportato in letteratura [24, 28]; infatti l'obiettivo di queste determinazioni è stato quello di confermare i risultati ottenuti utilizzando l'analisi HPLC (si veda il paragrafo 7.2.1) invece che l'analisi in GC/MS (si veda il paragrafo 7.2.3). I risultati ottenuti sono stati del tutto inaspettati.

8.2.1 Test di reattività e risultati ottenuti

Nell'esecuzione della reazione, in base ai risultati precedentemente ottenuti [24, 28], ci si aspettava una resa in AA del 10-12%.

Sono state condotte due reazioni ad un tempo di permanenza di 3 e 6h secondo le specifiche sopra indicate: è stata ottenuta una conversione di CHD rispettivamente del 36 e del 19%; nessun altro prodotto noto è stato eluito in HPLC.

Di seguito viene riportato un cromatogramma tipico della reazione.

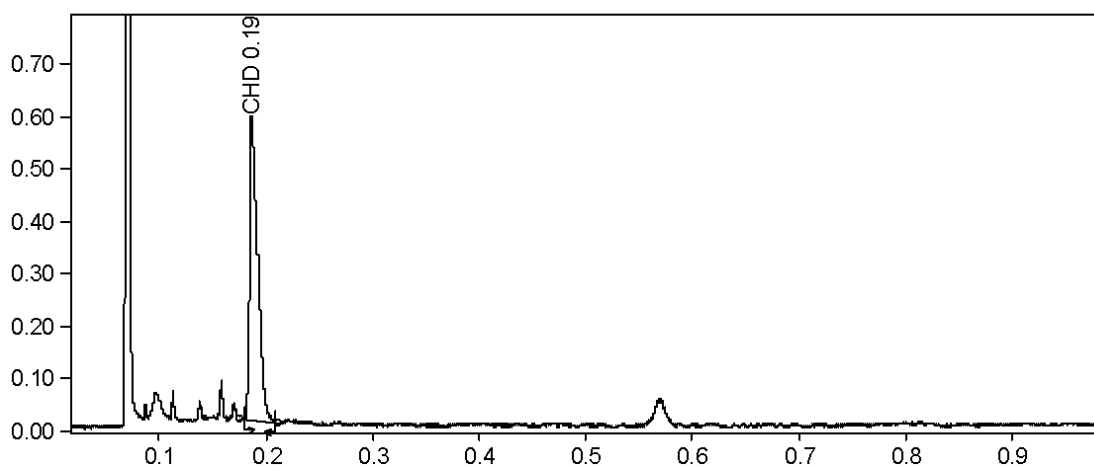


Fig.8.2: Cromatogramma di una miscela di prodotti ottenuta con POM-V2 come catalizzatori eluito per 1h. La scala dei tempi è una scala relativa, il tempo reale si ottiene moltiplicando il tempo sulla scala per 60.

Dal cromatogramma si notano alcuni picchi a bassi tempi di ritenzione, probabilmente relativi a prodotti di degradazione ossidativa e un picco a RT circa 35 min. L'unico picco conosciuto è quello relativo al CHD, non si notano segnali relativi ad AA, AG, AS o altri prodotti noti.

Questo risultato è in netta contraddizione con i risultati ottenuti in passato, che evidenziavano la presenza di AA; perciò sono state fatte le seguenti ipotesi:

- Il metodo analitico GC/MS ha indotto reazioni che portano alla produzione di AA in forma di esteri da prodotti già presenti nella miscela di reazione, quindi:
- È possibile che nella miscela di reazione siano presenti esteri dell'AA che vengono transesterificati a seguito della metodica di analisi GC/MS

Per verificare le due ipotesi sono stati condotti alcuni test di reattività mirati. Di seguito viene riportato uno schema con le reazioni e i test di reattività più significativi eseguiti.

N°test	Reagenti di partenza	POM-V2	Ossigeno	pH	Solvente	t (h)	X (%) reagenti
1	CHD	Si	Si	2,2	H ₂ O	3	10
2	CHD	Si	Si	2,2	H ₂ O	5	12
3	CHD; AA in rapporto 2:1 in mol	No	No	2,1 tramite Acido Acetico	H ₂ O	3	14 (CHD) 11 (AA)
4	CHD	Si	Si	Acido	Etanolo 99%	24	n.d.

Tabella 8.3: Test eseguiti per la determinazione dello schema di reazione in presenza di POM-V2 e ambiente acido

In nessuna delle reazioni ad eccezione della 4 si nota la formazione di altri prodotti tramite eluizione in HPLC. La reazione 4 è stata condotta per verificare l'effettiva

capacità del POM-V2 nel realizzare la reazione di cleavage ossidativo del CHD ad AA. In questo caso non è stata possibile un'analisi quantitativa perché la separazione del catalizzatore è stata molto difficoltosa, in quanto non si è riusciti ad effettuare una precipitazione quantitativa del POM-V2 con Cs^+ . Perciò si è proceduto tramite evaporazione e condensazione di tutta la fase organica, metodo che è stato testato su una miscela standard e che è risultato essere per niente quantitativo. In ogni caso, tramite questo metodo è stata ottenuta una soluzione che è stata iniettata in GC/MS per un'analisi qualitativa. L'analisi ha mostrato la presenza di CHD, di estere etilico dell'AA e di diversi esteri non bene identificati dell'AA.

La reazione 3 mostra che AA e CHD presentano un valore di conversione simile a valori di pH analoghi a quelli a cui è stata condotta la reazione.

Si suppone quindi che l'AA venga formato tramite cleavage ossidativo del CHD, ma, appena formato, reagisce con il CHD stesso generando esteri stabili nell'ambiente di reazione.

Questo giustifica le rese in AA ottenute in passato; infatti, il metodo analitico per l'AA prevede un passaggio di esterificazione in eccesso di metanolo. L'eccesso di metanolo contribuisce a rompere gli esteri formati a favore della formazione di esteri metilici tramite reazione di transesterificazione, questi ultimi vengono poi identificati in GC.

Le due ipotesi sono state in parte confermate da una determinazione ESI/MS sulla miscela della reazione 1; questa analisi ha evidenziato la presenza di picchi di massa molecolare analoga alla massa di esteri formati tramite condensazione tra AA e CHD, in particolare si nota la presenza dei due esteri riportati in figura:

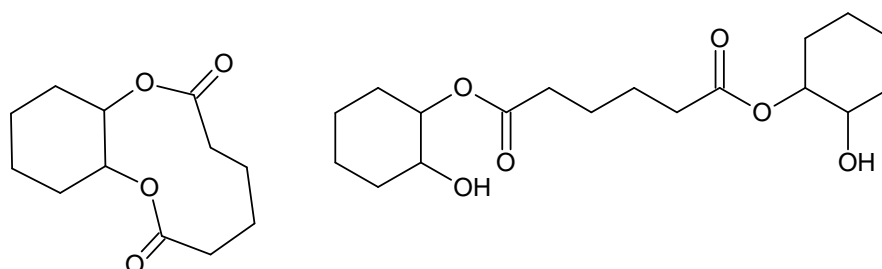


Fig. 8.4: Esteri identificati nella miscela di reazione n°1 tramite ESI/MS

Per conferma è stata eseguita una determinazione quantitativa tramite il metodo dell'esterificazione e analisi in GC/MS descritto nel paragrafo 7.2.1, sulla miscela di reazione analizzata in ESI/MS (n°1). Ancora una volta non è stata possibile una

determinazione quantitativa a causa di inconvenienti tecnici riguardanti lo strumento, però è stata confermata la presenza di AA analizzato in forma di diestere metilico.

8.2.2 Conclusioni riguardanti la reazione di cleavage ossidativo del CHD condotta in presenza di catalizzatori omogenei POM-V2

Dai dati ottenuti si può affermare quanto segue:

- La reazione di cleavage ossidativo del CHD tramite POM-V2 porta alla produzione di AA
- L'AA appena prodotto esterifica con le molecole di CHD non reagite presenti in alta concentrazione nell'ambiente di reazione, per questo motivo non si nota formazione di AA tramite analisi in HPLC
- Gli esteri che si formano hanno una funzione protettiva della molecola di AA nei confronti di reazioni consecutive di ossidazione e decarbossilazione ossidativa, per questo motivo non si nota la formazione di AS e AG.

In conclusione, i POM-V2 presentano una buona selettività nella reazione di cleavage ossidativo del CHD ad AA, ma avvengono reazioni consecutive di esterificazione tra AA e CHD che impediscono la determinazione quantitativa esatta dei due prodotti. Inoltre le alte concentrazioni di POM-V2 richieste e il loro impiego come catalizzatori in fase omogenea li rendono inadatti per un ulteriore sviluppo industriale.

Si è scelto quindi di sospendere la ricerca in questo ambito, perché i problemi riscontrati ne limitano fortemente lo studio e lo sviluppo industriale.

8.3 Risultati e discussione dei dati riguardanti i catalizzatori a base di idrossido di Rutenio supportato su Allumina

Tutte le reazioni, dove non specificato, sono state condotte usando le seguenti quantità:

- 0,6 g di trans-1,2-cicloesandiolo (CHD)
- 0,2 g di catalizzatore a base di Ru supportato su Al_2O_3
- 3,0 g di NaOH in pellets
- 50 ml di acqua distillata
- Pressione assoluta di 4 bar di ossigeno
- Temperatura di 90°C

- Flusso di ossigeno a 300 ml/min
- Agitazione a 1000 giri/min

Le reazioni sono state condotte utilizzando i catalizzatori Ru0,6, Ru1,3, Ru2,5 e Ru4,9 (dove il numero indica la percentuale in massa di Ru sul supporto).

È stato aggiunta una grande quantità di NaOH in quanto, dalla letteratura [26, 27, 28], si evince che le reazioni di ossidazione degli alcoli in presenza di Ru necessitano di una attivazione dell'alcol in ambiente fortemente basico. Inoltre sono state condotte alcune prove di reattività a pH 12,5 e 10,2 e non si sono notati prodotti nella miscela finale di reazione; perciò si è proceduto tramite l'aggiunta di maggiori quantità di NaOH.

In questi test è stata notata una conversione di CHD del 7% a pH 10,2 e del 20% a pH12,5 che si manteneva costante nel tempo (campionamenti a 1, 3, 5, 7h), dovuta molto probabilmente alla reazione 8.1 (si vedano i prossimi paragrafi).

8.3.1 Test di leaching del catalizzatore

Vista la forte basicità dell'ambiente e le proprietà di anfoterismo dell'Allumina, sono stati eseguiti test preliminari per verificare la perdita in peso del catalizzatore durante la conduzione della reazione.

Al termine della reazione il catalizzatore è separato tramite filtrazione con filtro di carta con diametro dei pori tra 55 e 45 μm ; il filtro è stato essiccato a 120°C per 3h prima e dopo la filtrazione, in questo modo si è ricavato, per differenza, la massa di catalizzatore rimasta sul filtro, dal quale si è ricavata la perdita in peso percentuale del catalizzatore.

Questa determinazione è stata effettuata per ogni tutti e quattro i tipi di catalizzatori utilizzati, di seguito vengono riportati i risultati ottenuti:

Catalizzatore	Perdita in peso (%)
Ru0,6	31
Ru1,3	16
Ru2,5	1-2
Ru4,9	1-2

Tab. 8.5: Perdita in peso dei catalizzatori a base di Ru durante la conduzione di una reazione

Una volta separato il catalizzatore, durante l'acidificazione del campione fino a pH 2-3 si nota la formazione di un precipitato bianco a pH intorno a 7 che si solubilizzava a pH<5, dovuto quasi certamente all' AlPO_4 ; questo conferma la dissoluzione dell'Allumina.

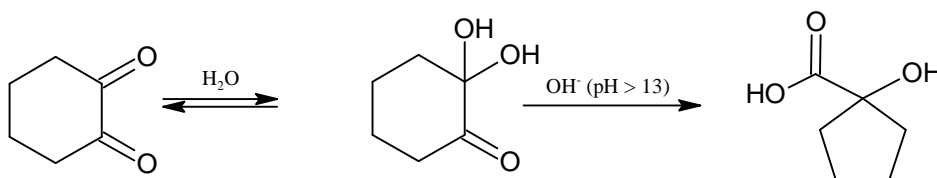
I dati riportati in tabella 8.1 indicano chiaramente che le specie di Ru ancorate sulla superficie dell'Allumina svolgono una funzione protettiva tanto più efficace nei confronti della dissoluzione del reticolo in ambienti fortemente basici tanto più è alta la percentuale di Ru supportato. Questo implica che le specie di Ru siano legate stabilmente al supporto tramite legami di tipo Al-O-Ru che sostituiscono i legami Al-O-H sensibili all'attacco basico.

8.3.2 Test di reattività preliminari

Successivamente è stato valutato, per ogni catalizzatore, l'andamento della conversione di CHD e della resa dei prodotti nel tempo, attraverso il metodo del campionamento.

Nelle miscele di reazione sono stati identificati: AA, AG, AS, CHD, acido-1-idrossiciclopentanoico (HCPA), 2-idrossicicloesano (HCEO) e 1,2-cicloesandione (CHDO).

L'HCPA è stato identificato tramite spettroscopia ESI/MS, GC/MS e per confronto con la letteratura [37]; dalla letteratura si evince che l'HCPA viene prodotto a partire da CHDO, in condizioni di forte basicità ($\text{pH} > 13$), come nel caso delle reazioni riportate. Di seguito è indicato lo schema di reazione riportato in letteratura:



Reazione 8.6: Reazione di formazione di HCPA da CHDO

Di seguito viene riportato l'aspetto di un tipico cromatogramma relativo ad una miscela di prodotti di reazione:

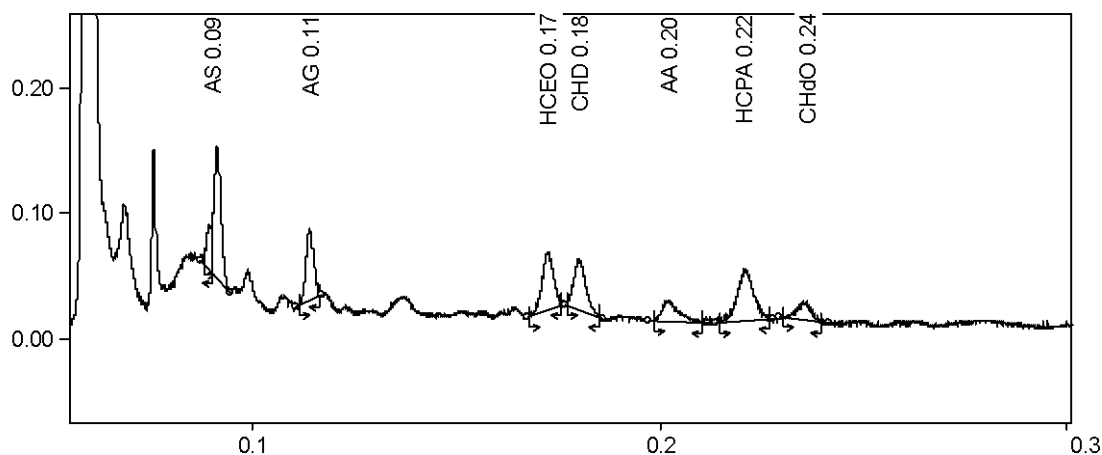


Fig. 8.7: Cromatogramma HPLC di una miscela di prodotti

Come si può vedere sono presenti molti picchi a bassi tempi di ritenzione; il primo in assoluto, che nell'immagine è fuori scala, è relativo ai carbonati, che vengono prodotti tramite la reazione tra OH^- e CO_2 sviluppata dalla reazione. Molti dei picchi a bassi RT non sono stati identificati.

Di seguito vengono riportate le conversioni di CHD ottenute, in funzione del tempo e del tipo di catalizzatore utilizzato.

Test N°5	X CHD (%)					
	t (h)	Ru4,9	Ru2,5	Ru1,3	Ru0,6	Al_2O_3
0		n.d.	n.d.	n.d.	22,8	12,0
0,5		24,0	n.d.	26,6	26,4	8,0
1		49,0	43,0	31,0	52,0	7,5
3		65,0	62,0	76,3	66,8	6,9
5		77,0	74,0	91,4	80,3	n.d.

n.d. sta per "non determinati"

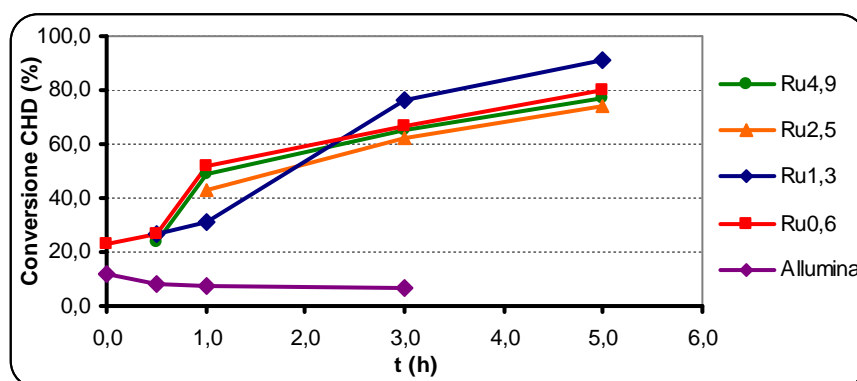
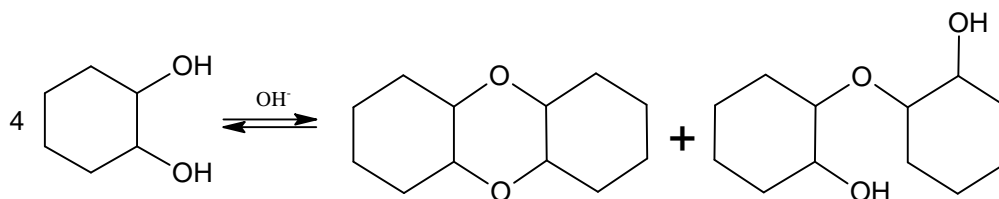


Tabella e grafico 8.8: Andamento della conversione del CHD in funzione del tempo e in base al catalizzatore utilizzato.

Si nota che l'andamento della conversione del CHD è simile in tutti i casi riportati, con l'eccezione dell'utilizzo del solo supporto come catalizzatore. Si deduce quindi che il CHD necessita della presenza di Ru per convertire, ma la sua conversione non è dipendente dalla quantità di fase attiva supportata. È interessante notare come in tutti i casi, compreso l'utilizzo della sola Allumina come catalizzatore, ci sia una conversione di CHD anche al tempo zero. Questa è dovuta a reazioni di eterificazione reversibili tra molecole di CHD, che avvengono a causa della basicità dell'ambiente. Di seguito si riporta la reazione in questione:



Reazione 8.9: Eterificazione del CHD in ambiente basico

Questa reazione è stata identificata eseguendo una reazione in assenza di catalizzatore e di alimentazione di ossigeno: in queste condizioni si è ottenuta una conversione in CHD del 23% senza notare altri picchi nel cromatogramma (probabilmente i due eteri sono eluiti a tempi troppo lunghi o hanno segnali troppo deboli). Inoltre sono stati identificati tramite ESI/MS i due segnali relativi alle masse dei due prodotti di reazione indicati sopra. Questo conferma la presenza di questa reazione.

Di seguito vengono riportati gli andamenti delle rese dei diversi prodotti in funzione del tempo e del tipo di catalizzatore utilizzato.

Test N°6	YAA (%)				
	t (h)	Ru4,9	Ru2,5	Ru1,3	Ru0,6
0		n.d	n.d	0,0	0,0
0,5		2,1	n.d.	3,3	0,0
1		2,7	2,1	3,9	1,1
3		3,8	3,1	4,6	9,5
5		2,7	2,7	2,6	4,8

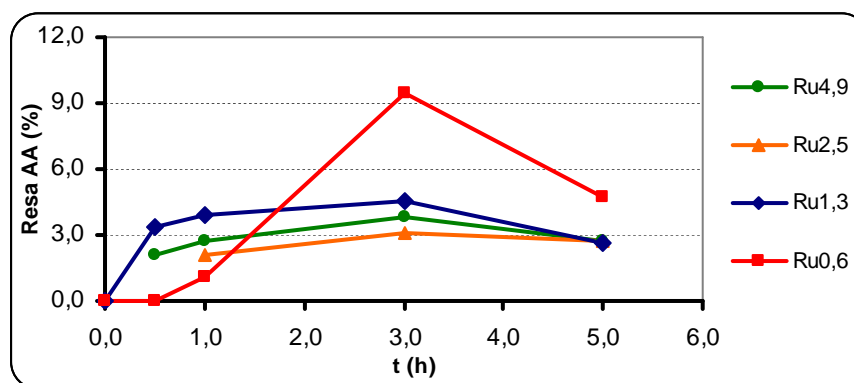


Tabella e grafico 8.10: Andamento della resa di AA in funzione del tempo e in base al catalizzatore utilizzato

Test N°7	YAG (%)				
	t (h)	Ru4,9	Ru2,5	Ru1,3	Ru0,6
0		n.d	n.d	0,0	0,0
0,5		8,2	n.d.	4,9	3,1
1		13,6	13,6	9,0	7,7
3		16,6	15,8	6,4	14,0
5		9,7	8,3	5,8	12,5

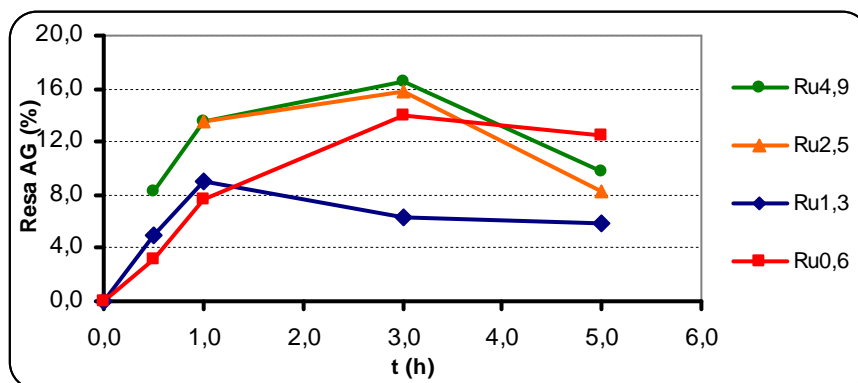


Tabella e grafico 8.11: Andamento della resa di AG in funzione del tempo e in base al catalizzatore utilizzato

Test N°8	YAS (%)				
	t (h)	Ru4,9	Ru2,5	Ru1,3	Ru0,6
0		n.d	n.d	0,0	0,0
0,5		1,7	n.d.	0,8	0,7
1		8,9	7,4	2,2	1,7
3		14,1	13,3	5,0	7,0
5		24,1	19,0	7,3	15,4

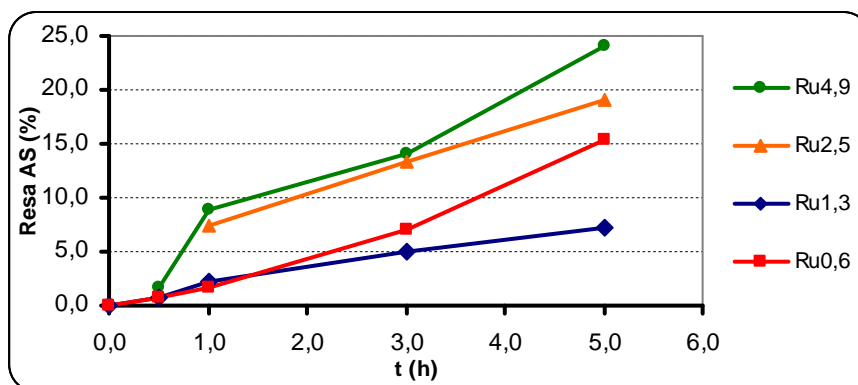


Tabella e grafico 8.12: Andamento della resa in AS in funzione del tempo e in base al catalizzatore utilizzato

Test N°9	Y HCPA (%)			
	t (h)	Ru4,9	Ru2,5	Ru1,3
0	n.d	n.d	0,0	0,0
0,5	4,0	n.d.	0,7	3,6
1	7,4	7,0	5,5	3,7
3	13,4	11,4	8,8	7,4
5	18,7	19,0	13,0	10,3

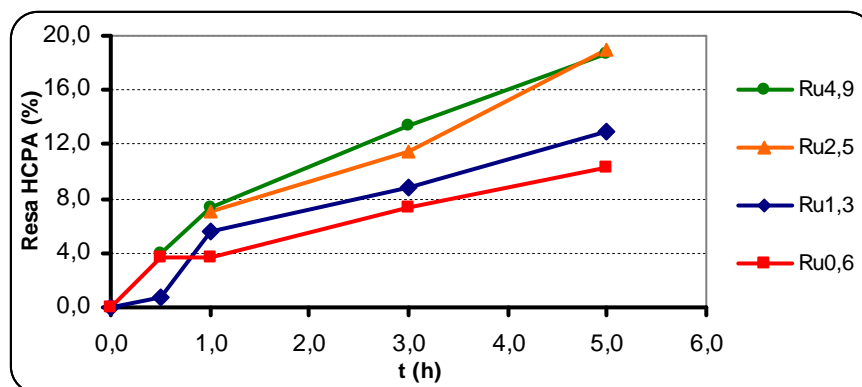


Tabella e grafico 8.13: Andamento della resa in HCPA in funzione del tempo e in base al catalizzatore utilizzato

Nel caso di utilizzo di sola Allumina come catalizzatore non si sono notati prodotti; questo implica che la presenza di Ru è necessaria per il procedere della reazione verso il cleavage ossidativo.

In tutte le analisi eseguite è stata rilevata anche la presenza di piccole quantità di CHDO, in rese che non hanno mai superato lo 0,2%, l'HCEO è stato rilevato in rese dello 0,1-0,2% solo nel caso di utilizzo del catalizzatore Ru0,6.

Per quanto riguarda gli altri prodotti si nota che AA e AG presentano in tutti i casi un andamento che arriva a un massimo di resa tendendo poi a diminuire, andamento tipico di prodotti di reazione primari soggetti però a reazione consecutiva. AS e HCPA presentano invece un andamento monotono crescente, con valore di resa che tende a zero per valori di tempo superiori a zero (estrapolando cioè la resa verso tempi di reazione nulli), andamento tipico di prodotti di reazione secondari.

Si nota inoltre che la somma delle rese non raggiunge mai il valore di conversione del CHD; questo è dovuto al fatto che alcuni picchi cromatografici non sono stati identificati, quindi non ne è stata possibile l'analisi.

Per quanto riguarda i catalizzatori si nota che il più attivo nella sintesi di AA è il Ru0,6, mentre il Ru1,3 è il catalizzatore che ha realizzato le migliori conversioni di CHD; la loro

maggior attività può essere attribuita alla maggior accessibilità dei siti attivi rispetto ai catalizzatori con maggior quantità di fase attiva, dovuta probabilmente ad una maggior dispersione del catalizzatore; è probabile comunque, che la dissoluzione del supporto abbia giocato un ruolo in queste determinazioni.

Si nota inoltre che l'AG è favorito dalla maggior presenza di Ru.

Come conclusione preliminare si può affermare che i catalizzatori utilizzati non presentano una buona attività nella reazione di cleavage ossidativo del CHD ad AA; si nota inoltre la formazione di molti prodotti di reazione sia paralleli che consecutivi, che contribuiscono a ridurre sensibilmente la selettività del processo.

Infine, si nota che il CHD è soggetto a reazioni di equilibrio che portano alla formazione di eteri.

8.3.3 Test di reattività mirati

Per cercare di comprendere meglio il meccanismo di reazione sono stati effettuati alcuni test di reattività variando i reagenti di partenza e le condizioni di reazione in modo opportuno.

Si è scelto di studiare l'evoluzione della reazione a partire da CHDO e HCEO; questi prodotti sono presenti solo in tracce nell'ambiente di reazione, nonostante ciò si è pensato che potessero essere composti chiave per la determinazione del meccanismo. Infatti la loro presenza in piccole quantità può significare un'alta reattività dei due composti o una loro produzione in piccole quantità. Vista però l'elevata resa in HCPA ottenuta si può supporre che almeno il CHDO venga prodotto in quantità non secondarie e che reagisca molto velocemente.

Perciò sono state condotte alcune reazioni di screening mirate in base ai risultati via via ottenuti, nelle quali il CHDO e l'HCEO sono stati fatti reagire in opportune condizioni.

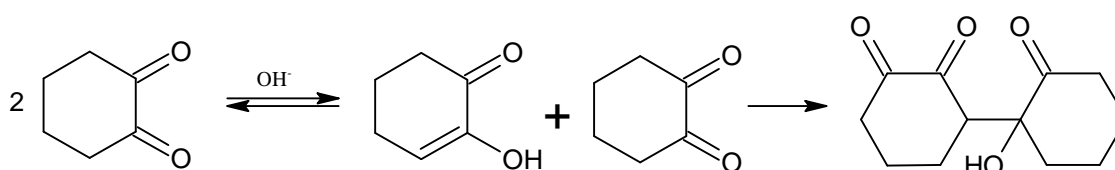
Di seguito si riporta una tabella con le condizioni e i risultati ottenuti.

N° test	Reagente	T(°C); t(h); pH	O ₂	CT ¹	X (%)	Y (%)				Altri prodotti identificati
						HCPA	AA	AG	AS	
10	CHDO	90; 6; 6	Si	Ru0,6	76	0	tracce	0	0	6- idrossicaprolattone, Anidride Adipica, Condensato Aldolico
11	CHDO	90; 3; 12,5	Si	Ru0,6	100	0	10	22	7	6- idrossicaprolattone, Condensato Aldolico
12	CHDO	90; 3; >13	Si	Ru1,3	100	21	3	7	0	6- idrossicaprolattone, Condensato Aldolico
13	CHDO	90; 3; >13	Si	No	100	38	0	28	0	n.d.
14	CHDO	90; 3; >13	No	No	100	61	0	0	0	n.d.
15	CHDO	50; 3; >13	No	No	78	53	0	0	0	Condensato Aldolico
16	HCEO	90; 3; 12,5	Si	Ru0,6	99	0	55	3	0	6- idrossicaprolattone, Condensato Aldolico
17	HCEO	90; 3; >13	Si	Ru0,6	100	73	9	6	5	n.d.
18	HCEO	90; 3; 10,2	Si	Ru0,6	100	0	4	3	0	CHDO
19	HCEO	90; 3; 12,5	Si	No	100	0	71	6	3	6- idrossicaprolattone, Condensato Aldolico, CHDO
20	HCEO	90; 3; >13	Si	No	100	52	20	15	11	n.d.
20a	HCEO	90; 3; 10,3	Si	No	100	0	4	2	0	CHDO (Y = 2%)

¹CT sta per catalizzatore

Tabella 8.14: Condizioni e risultati delle reazioni di Screening: CHDO e HCEO utilizzati in concentrazione 0,03 M.

NOTE ALLA TABELLA: Le reazioni riportate in tabella sono state utili anche per capire il meccanismo di reazione in presenza di Au/TiO₂, perché le condizioni di reazioni sono simili. 6-Idrossicaprolattone, Anidride Adipica e Condensato Aldolico sono stati identificati tramite ESI/MS; con Condensato Aldolico si intende il prodotto di condensazione aldolica in ambiente basico di due molecole di CHDO secondo la seguente reazione:



Reazione 8.15: Condensazione aldolica in ambiente basico di due molecole di CHDO

Le reazioni condotte hanno portato alle seguenti conclusioni:

- Dai risultati si deduce che sia HCEO che CHDO alla temperatura di 90°C, sono molto reattivi, infatti la loro conversione a questa temperatura è praticamente totale in tutti i casi.
- Dalle reazioni 10, 11, 12, 13 si conferma che HCPA viene prodotto solo a pH > 13
- Dalle reazioni 12 e 13 si nota che la presenza del catalizzatore contribuisce a ridurre la produzione di HCPA; questo significa che il catalizzatore accelera leggermente la reazione di produzione dell'AA
- Dalla reazione 13 si nota che l'AG è un prodotto di reazione primario del CHDO
- A partire da CHDO, in condizioni non ossidanti (reazione 14) viene prodotto solo HCPA
- Dalle reazioni 16, 17, 18, 19, 20, 20a si nota che l'HCEO procede attraverso un meccanismo che porta ad alte rese di AA; questo meccanismo è sfavorito a pH > 13 a favore della formazione di HCPA e richiede un ambiente basico sicuramente superiore a 10 e probabilmente non inferiore a pH 12,5 per avvenire con buona resa (reazioni 20a e 19).
- Si nota che la maggior parte delle reazioni passano attraverso la formazione di 6-idrossicaprolattone che, probabilmente (reazione 10) viene ossidato ad Anidride Adipica che, a pH basico, viene immediatamente idrolizzata ad AA; infatti la presenza dell'Anidride è stata notata solo a pH 6,0
- Da tutte le reazioni si capisce che il CHDO porta a basse rese in AA, mentre l'HCEO ne favorisce nettamente la produzione.
- Nella reazione 12, condotta in condizioni analoghe a quelle riportate nel paragrafo 8.2, si nota che la distribuzione dei prodotti è simile a quella ottenuta partendo da CHD.

A seguito di questi risultati si può affermare che la reazione di cleavage ossidativo del CHD, catalizzata da idrossido di Ru, passa maggiormente attraverso la produzione di CHDO che, evidentemente, sfavorisce la produzione di AA a favore della produzione di AG e HCPA.

8.3.4 Conclusioni riguardanti la reazione di cleavage ossidativo del CHD condotta in presenza di catalizzatori a base di Ru(OH)_x/Al₂O₃

In seguito ai dati ottenuti si può affermare che lo schema di reazione in primo luogo consiste nella ossi-deidrogenazione di CHD a HCEO e CHDO. L'HCEO, in condizioni basiche e senza necessità di catalizzatore, può produrre direttamente AA tramite formazione di 6-idrossicaprolattone che viene ossidato ad Anidride Adipica che, a sua volta, viene immediatamente idrolizzata ad AA. Però, alle condizioni di reazione riportate, l'HCEO viene anche ossidato a CHDO; quest'ultimo favorisce la sintesi diretta di HCPA e AG a discapito della via sintetica che porta ad AA.

Il catalizzatore utilizzato favorisce senza discriminazioni la ossi-deidrogenazione del CHD a CHDO e HCEO, risulta indispensabile per la produzione di AA da CHDO, mentre la sua presenza non porta miglioramenti al meccanismo di produzione dell'AA da HCEO.

Si sottolinea inoltre che l'ambiente basico a pH > 13, è necessario per il procedere della reazione.

Si nota la presenza di reazioni di decarbossilazione ossidativa che portano alla degradazione di AA in AG e di AG in AS; questo è confermato dalla presenza di un grosso picco cromatografico a RT 4 min, relativo appunto alla CO₂ assorbita come carbonati dall'ambiente basico.

In conclusione si può affermare che lo schema globale di reazione è il seguente (pagina 92):

8.4 Risultati e discussione dei dati riguardanti il catalizzatore a base di Oro supportato su Titania

In questo caso non sono presenti in letteratura molti dati riguardanti l'attività di questi catalizzatori nei confronti del cleavage ossidativo del CHD ad AA; per questo motivo le prime prove sono state volte alla determinazione delle condizioni ottimali di reazione.

Di seguito si riportano i parametri che sono stati mantenuti costanti in tutte le prove:

- 1,0 g di trans-1,2-cicloesandiolo (CHD)
- 50 ml di acqua
- Agitazione 1000 giri/min
- Pressione assoluta di 4 bar di Ossigeno
- Flusso di Ossigeno a 300 ml/min
- Tempo di reazione di 3h

Le reazioni sono state condotte a pH basico tramite aggiunta di NaOH perché, attraverso tre prove preliminari rispettivamente in ambiente acido, basico e neutro, si è notato che la reazione procede solo in ambiente basico.

8.4.1 Test di reattività riguardanti l'ottimizzazione delle condizioni di reazione

In queste determinazioni sono stati fatti alcuni test di reattività a diverse condizioni per valutare l'effetto di alcuni parametri sulla selettività (S) in AA. La selettività percentuale in AA è stata calcolata dividendo la resa in AA per la Conversione (X) del CHD e moltiplicando il risultato per 100.

I test sono stati condotti variando i seguenti parametri:

- Rapporto in moli tra Au supportato e CHD alla temperatura costante di 90°C
- pH dell'ambiente di reazione alla temperatura costante di 90°C
- Temperatura

In primo luogo si è determinato quale fosse il rapporto ottimale tra Au e CHD, variato cambiando la quantità di catalizzatore caricato, e operando con un rapporto NaOH:CHD 1:1 in moli; in seguito è stato fatto lo screening a diversi pH caricando il rapporto Au:CHD che garantiva la miglior selettività in AA. Infine al valore di pH e di rapporto Au:CHD determinati sono state condotte alcune reazioni a temperatura diversa.

Di seguito viene riportato un cromatogramma tipico ricavato da un'eluizione di una miscela di reazione ottenuta utilizzando Au1,5 come catalizzatore.

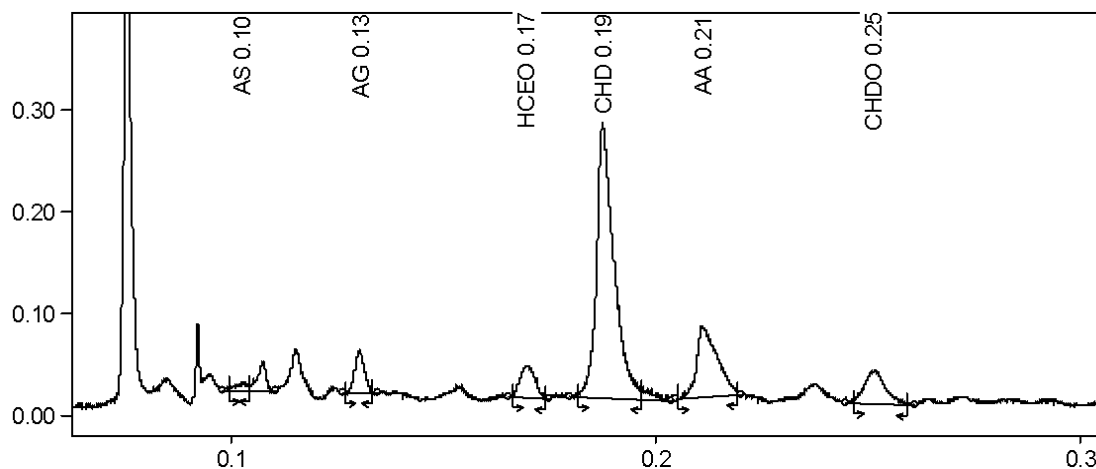


Fig. 8.17: Tipico cromatogramma di una miscela di reazione ottenuta usando Au1,5 come catalizzatore. Il picco cromatografico che cade tra AA e CHDO potrebbe essere 6-idrossicaprolattone; si è infatti notato che in quella zona cade anche il caprolattone, perciò, vista la similitudine tra le due molecole e vista l'identificazione del 6-idrossicaprolattone tra i prodotti di alcune reazioni, questa ipotesi è plausibile.

Per determinare il miglior rapporto Au:CHD sono state fatte quattro determinazioni: di seguito sono riportati i risultati ottenuti.

m Au/TiO2 1,5 % (g)	m CHD (g)	Au/CHD (mol/mol)
1,1	1,0	1:100
0,22	1,0	1:500
0,11	1,0	1:1000
0,022	1,0	1:5000

Tabella 8.18: Relazione tra le masse di catalizzatore e di CHD pesate (purezza 98%), e il rapporto in mol Au/CHD

Test N°	Rapporto Au:CHD (mol/mol)	X CHD (%)	Y (%)			
			AA	AG	AS	S AA
21	1:100	70,0	21,0	2,7	0,7	30,0
22	1:500	52,0	22,0	6,5	2,6	42,3
23	1:1000	35,3	17,8	5,0	2,4	50,4
24	1:5000	33,0	4,9	1,4	0	14,8

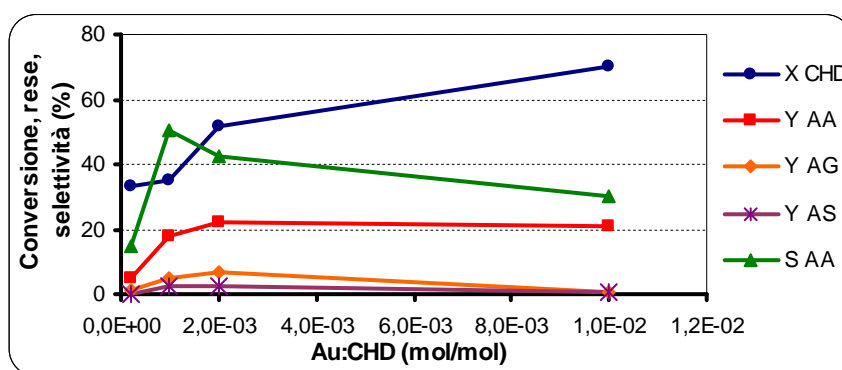


Tabella e grafico 8.19: Andamento della Conversione di CHD, della Resa nei prodotti principali e della Selettività in AA (S AA) al variare del rapporto in moli Au:CHD.

Nelle miscele di reazione sono stati identificati anche CHDO e HCEO in quantità mai superiori all'1% in resa.

Dai test condotti si nota che la migliore selettività è stata ottenuta utilizzando un rapporto Au:CHD di 1:1000 mol/mol. Si nota inoltre che la conversione di CHD non subisce grosse variazioni tra la reazione 23 e la reazione 24, mentre le rese sono nettamente migliori nella reazione 23; su queste reazioni sono state eseguite analisi EI/MS che hanno identificato prodotti di eterificazione del CHD. Perciò, la bassa selettività ottenuta nella reazione 24 è da attribuirsi principalmente alla formazione di prodotti da reazioni non catalizzate da Au, come, appunto, l'eterificazione.

Il contributo di queste reazioni è presente anche nelle reazioni 21 e 22, anche se in questi casi la conversione è maggiore.

Si nota infine, che la reazione 21, porta a bassi valori di selettività a fronte di un'alta conversione di CHD. Questo è probabilmente dovuto a reazioni di degradazione ossidativa che portano a formazione di prodotti leggeri, ciò è stato confermato dalla presenza di alcuni picchi cromatografici a basso RT, assenti nei cromatogrammi delle altre reazioni, e attribuibili a prodotti leggeri di degradazione.

Si è quindi proceduto alla determinazione delle migliori condizioni di pH variando il rapporto in moli CHD:NaOH, utilizzando un rapporto Au:CHD di 1:1000 in moli. Di seguito sono riportati i risultati.

m NaOH (g)	m CHD (g)	NaOH/Au (mol/mol)
0,17	1,0	0,5:1
0,34	1,0	1,0:1
0,50	1,0	1,5:1
0,68	1,0	2,0:1

Tabella 8.20: Relazione tra le masse di NaOH e di CHD (purezza 98%) pesate, e il rapporto in mol Au/CHD.

Test N°	Rapporto OH/CHD	X CHD	Y			
			AA	AG	AS	S AA
25	0,5	37,5	10,7	1,8	1,2	28,5
26	1	35,3	17,8	5,0	2,4	50,4
27	1,5	51,7	18,2	7,2	3,5	35,2
28	2	49,6	15,1	14,6	4,1	30,4

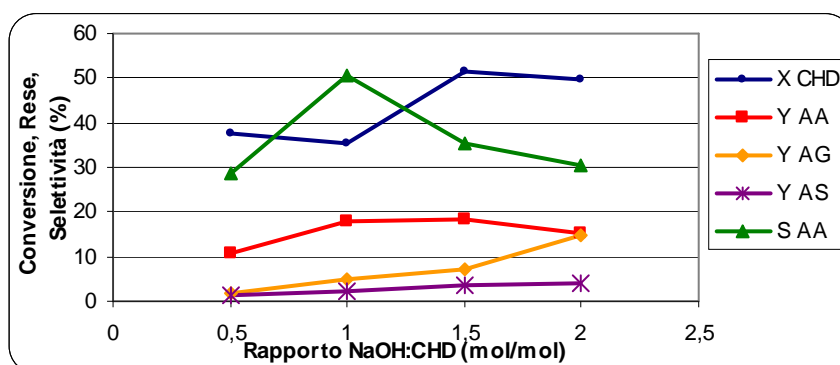


Tabella e grafico 8.21: Andamento della Conversione di CHD, della Resa nei prodotti principali e della Selettività in AA (S AA) al variare del rapporto in moli NaOH:CHD

Dai risultati si nota che la massima selettività in AA si ha per un rapporto tra NaOH e CHD di 1:1. Anche in queste reazioni si nota la presenza di HCEO e CHDO in piccole quantità.

Si nota che il problema non è tanto di conversione del CHD, quanto di selettività. Infatti le conversioni ai diversi valori di pH, non subiscono grosse variazioni, mentre la selettività in AA ha un massimo al rapporto 1:1. Questo può significare che la quantità di base incide sul cammino di reazione favorendo alcuni intermedi piuttosto che altri. Si sospetta quindi che, anche in questo caso la selettività dipenda dagli stessi intermedi chiave trovati nella reazione condotta con Ru (HCEO e CHDO).

Infine è stato valutato l'effetto della temperatura sull'andamento delle conversioni di CHD.

Test N°	T (°C)	X CHD (%)	Y (%)			
			AA	AG	AS	S AA
29	60	37,8	3,0	0,1	0	7,9
30	80	40,4	8,9	2,2	1,9	22,0
31	90	38,1	17,8	5,4	1,4	46,7

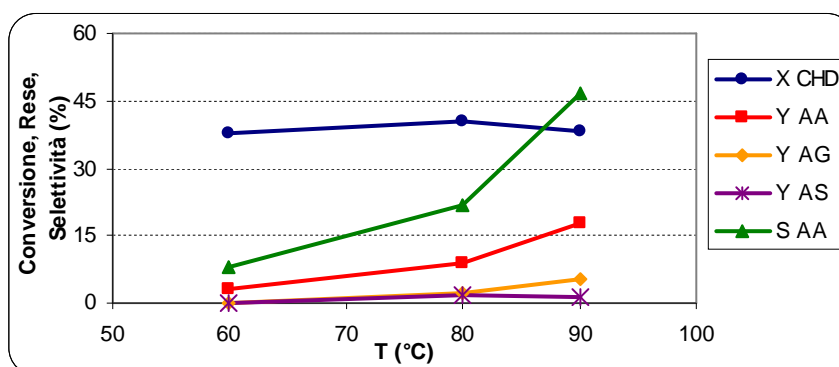


Tabella e grafico 8.22: Andamento della Conversione di CHD, della Resa nei prodotti principali e della Selettività in AA (S AA) al variare della temperatura

Dai dati ottenuti si nota che la migliore selettività si ottiene alla temperatura di 90°C; si notano conversioni di CHD simili, con selettività in AA decrescenti con la temperatura. Questo è certamente dovuto alla presenza delle reazioni di equilibrio di eterificazione del CHD.

L'eterificazione prevale a bassa temperatura, mentre ad alta temperatura è probabilmente presente in minore misura a favore dell'ossidazione del CHD che diventa rilevante. La combinazione dei due effetti tra loro contrastanti porta ad una conversione sostanzialmente indipendente dalla T.

Al termine di questi test di reattività si è giunti alla determinazione dei seguenti parametri ottimali di conduzione della reazione:

- 1,0 g di trans-1,2-cicloesandiolo (CHD)
- 50 ml di acqua
- Agitazione 1000 giri/min
- Pressione assoluta di 4 bar di Ossigeno
- Flusso di Ossigeno a 300 ml/min

- 0,34 g di NaOH, corrispondenti ad un rapporto in moli NaOH:CHD di 1:1
- Temperatura di 90°C
- 0,11 g di Au1,5 corrispondenti ad un rapporto in moli Au:CHD di 1/1000

Utilizzando queste condizioni di reazione si è determinato l'andamento di conversione, resa e selettività in base al tempo di contatto tramite il metodo del campionamento.

Test n°32					
t (h)	X CHD (%)	Y (%)			S AA
		AA	AG	AS	
0	22,8	0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	29,1	4,3	0,7	0,0	14,9
1	35,8	9,9	1,8	0,3	27,5
3	39,2	18,1	4,3	2,1	46,1
5	35,0	24,5	6,2	2,2	70,0
7	35,3	25,2	5,1	2,7	71,5

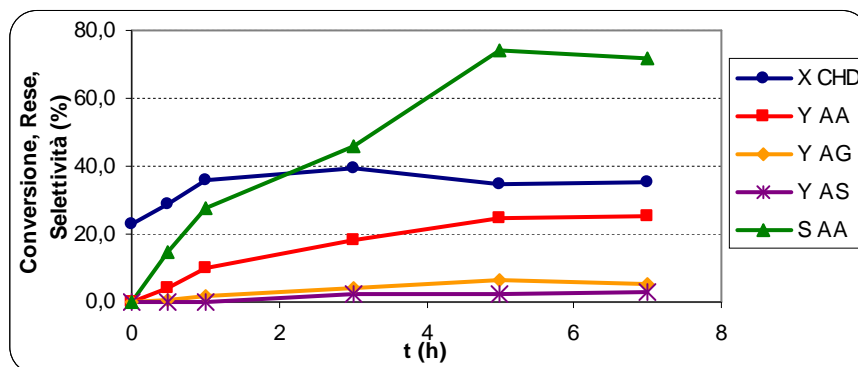


Tabella e grafico 8.23: : Andamento della Conversione di CHD, della Resa nei prodotti principali e della Selettività in AA (S AA) al variare del tempo di contatto.

Si nota che la conversione di CHD parte da un valore di circa 20% al tempo zero (dovuto alle reazioni di eterificazione), subisce un aumento fino a 3h di reazione e infine si stabilizza intorno al 35%.

La stabilizzazione della conversione è probabilmente dovuta al ripristino di CHD da parte dell'equilibrio di eterificazione man mano che lo stesso CHD si consuma; inoltre, confrontando la curva di conversione con la curva di resa e di selettività dell'AA si può ipotizzare che il catalizzatore inizi a disattivare verso le 5h, infatti da questo punto in avanti non c'è un aumento sensibile della resa nei prodotti.

Sulla miscela di reazione ottenuta a 3h è stata eseguita un'analisi ESI/MS, l'analisi evidenzia la presenza di prodotti già noti (CHD, AA, AG, prodotti di condensazione del

CHD), si nota che è presente un segnale piuttosto debole relativo alla massa del 6-idrossicaprolattone.

Infine utilizzando le condizioni descritte nella pagina precedente è stato effettuato un test di leaching del catalizzatore secondo la seguente modalità:

- 1) È stata condotta la reazione per 3h in presenza di catalizzatore
- 2) È stato effettuato un campionamento per determinare la conversione e le rese
- 3) È stato scaricato il reattore e separato il catalizzatore tramite centrifugazione
- 4) È stata ricaricata nel reattore la miscela di reazione
- 5) È stata continuata la reazione in assenza di catalizzatore per altre 5h

Di seguito vengono riportati i risultati ottenuti:

Test N°33				
t (h)	X CHD	Y AA	Y AG	Y AS
3	34,0	18,7	2,7	1,1
3 (dopo separazione)	28,0	22,7	2,8	1,7
3,5	24,0	18,5	2,5	1,6
4	28,0	18,6	3,2	2,2
6	29,0	17,5	2,5	2,4
8	26,0	22,0	4,5	2,0

Tabella 8.24: Dati relativi al test di leaching: la linea tratteggiata indica il momento in cui è stato separato il catalizzatore.

Si nota un calo di conversione del CHD tra i primi due campionamenti, dovuto probabilmente al ripristino di CHD da parte dell'equilibrio di eterificazione, quindi una stabilizzazione del valore attorno al 25%. Le rese dei prodotti non presentano fluttuazioni così sensibili da fare pensare a fenomeni di leaching rilevanti.

8.4.2 Test di reattività mirati

Considerando le condizioni a cui avviene la reazione e i prodotti identificati, si è pensato che il meccanismo di reazione fosse simile a quello ottenuto utilizzando idrossido di Ru supportato come catalizzatore; se questa ipotesi è vera, anche in questo caso HCEO e CHDO dovrebbero agire da intermedi chiave. Per questo motivo sono stati eseguiti alcuni test di reattività utilizzando i due composti in questione come reagenti di partenza.

N° test	Reagente	T(°C); t(h); pH	O ₂	CT	X (%)	Y (%)			S AA (%)
						AA	AG	AS	
34	CHDO	90; 3; 12,5	SI	Au1,5	99	14	36	5	14
35	CHDO	90; 3; 6,3	SI	Au1,5	64	9	47	1	15
36	HCEO	90; 3; 12,5	SI	Au1,5	99	73	7	3	74
19	HCEO	90; 3; 12,5	SI	NO	99	71	6	3	72
20a	HCEO	90; 3; 10,3	Si	NO	100	0	4	2	0

Tabella 8.25: Test di reattività mirati: Sono state utilizzate le condizioni specificate a pag.103, ad eccezione dei reagenti di partenza che sono stati utilizzati in concentrazione 0,03M

In nessun cromatogramma si nota la presenza di HCPA; questo conferma quanto determinato in precedenza, ovvero che questa molecola si forma solo in condizioni di pH maggiore di 13. Nelle reazioni con HCEO si nota la formazione di una piccola quantità di CHDO, mai superiore all'1% in resa rispetto all'HCEO.

Dai dati ottenuti si possono trarre le seguenti conclusioni:

- Dalle reazioni 34 e 35, per confronto con la reazione 13 (tabella 8.3), si nota che, la presenza di Au1,5 favorisce la sintesi di AA a partire da CHDO; in questa reazione la resa rimane comunque bassa.
- Dalle reazioni 34 e 35 si nota che AG è il prodotto dominante del cleavage ossidativo del CHDO. NOTA: questo dato è importante in relazione alla nota che ho scritto a pag 96.
- Dalle reazioni 36 e 19 si nota che la formazione di AA in ottima selettività partendo da HCEO, non è influenzata dalla presenza di Au1,5.
- Dalla reazione 20a si nota che una buona resa in AA è garantita solo in presenza di un ambiente basico a pH sicuramente superiore a 10.

Dai seguenti dati si può concludere che, nuovamente, l'intermedio chiave che permette alte rese in AA è HCEO, inoltre la presenza di Au1,5 sembra non avere influenza sulla reazione di ossidazione da HCEO ad AA, che avviene con alte rese anche in assenza di catalizzatore; risulta invece indispensabile una certa basicità dell'ambiente perché la reazione avvenga con buone rese. Questo fa supporre che un'attivazione basica del reagente sia indispensabile per la conduzione della reazione.

I dati ottenuti sottolineano che il CHDO è un intermedio di reazione dannoso, che origina diverse reazioni parallele indesiderate e che, solo minimamente, contribuisce alla formazione di AA.

Confrontando i dati della tabella 8.25 con i dati in tabella 8.21 (andamento di conversione e selettività in base alla quantità di NaOH) si può ipotizzare che un rapporto NaOH:CHD superiore ad 1:1 favorisca la produzione di CHDO, mentre l'HCEO è favorito al rapporto 1:1.

Il fatto che la reazione di ossidazione di HCEO ad AA non necessiti di catalizzatore, può essere dovuto alla presenza di un meccanismo radicalico che passa attraverso l'attivazione dell'H legato al C ossidrilico. Questo H è già di per sé sufficientemente attivo da non necessitare di catalizzatori. Se ciò è vero si sospetta la formazione di un radicale idroperossido tramite la seguente reazione:

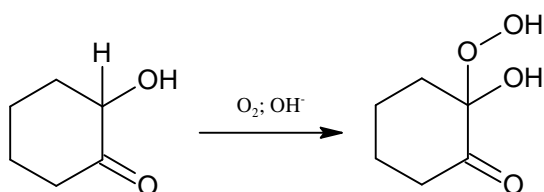


Fig. 8.26: possibile reazione di attivazione dell'HCEO

L'idroperossido formatosi potrebbe quindi procedere verso la formazione di AA attraverso un meccanismo radicalico.

In realtà la reazione potrebbe a questo punto procedere attraverso un'ossidazione di tipo Baeyer-Villiger, nella quale l'idroperossido formatosi può formare 6-idrossicaprolattone (di cui si è notata la presenza nelle miscele di reazione) per inserzione di un Ossigeno tra i due atomi di C dell'HCEO legati agli ossigeni della stessa molecola, o per riarrangiamento dell'idrossido-idroperossido ad anidride (più probabile perché intramolecolare).

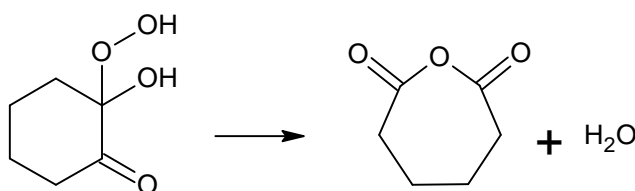


Fig. 8.27: Possibile riarrangiamento intramolecolare dell'idroperossido ad anidride

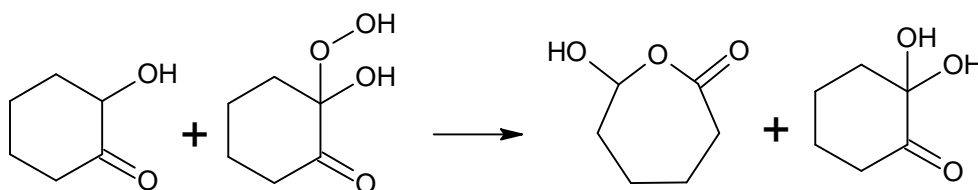


Fig. 8.28: Possibile reazione di Baeyer-Villiger tra HCEO e il corrispettivo idroperossido

A questo punto il 6-idrossicaprolattone, trovandosi in ambiente ossidante può evolvere ad Aldeide Adipica che viene idrolizzata ad AA.

Tra i prodotti della Baeyer-Villiger è presente anche un acetale, che in ambiente acquoso evolve facilmente chetone, dando così CHDO. Infine, anche il CHDO formatosi potrebbe subire la Baeyer-Villiger in modo da dare direttamente Aldeide Adipica. Questa reazione avviene selettivamente tra gli atomi di carbonio più sostituiti, questo spiegherebbe le elevate selettività riscontrate nelle reazioni che partono da HCEO.

La presenza di CHDO in piccole quantità nelle miscele finali di reazione non è sufficiente a confermare quest'ipotesi perché è possibile che anche altri meccanismi portino agli stessi prodotti.

Questa ipotesi spiegherebbe, fra l'altro, l'inefficienza del catalizzatore nell'accelerare la reazione; infatti si tratterebbe di reazioni auto catalitiche, che sono già veloci di per sé.

La reazione sopra proposta è solo un'ipotesi, in questo ambito servono ancora diversi esperimenti per provare oppure per smentire tale meccanismo di reazione.

In ogni caso si può quindi concludere che il percorso di reazione che favorisce la produzione di AA è, analogamente al caso del Ru, quello che passa attraverso la produzione di HCEO.

8.4.3 Conclusioni riguardanti la reazione di cleavage ossidativo del CHD condotta in presenza di catalizzatori a base di Au/TiO₂

Dai risultati ottenuti si può affermare che il percorso di reazione è analogo a quello ottenuto con Ru, con la differenza che, ai valori di pH utilizzati con Au_{1,5}, non c'è formazione di HCPA.

Questo costituisce un notevole vantaggio; infatti, in questo modo si è riusciti ad eliminare una reazione competitiva che riduce sensibilmente la selettività in AA.

Si nota inoltre che HCEO rimane l'intermedio chiave che permette alte rese in AA.

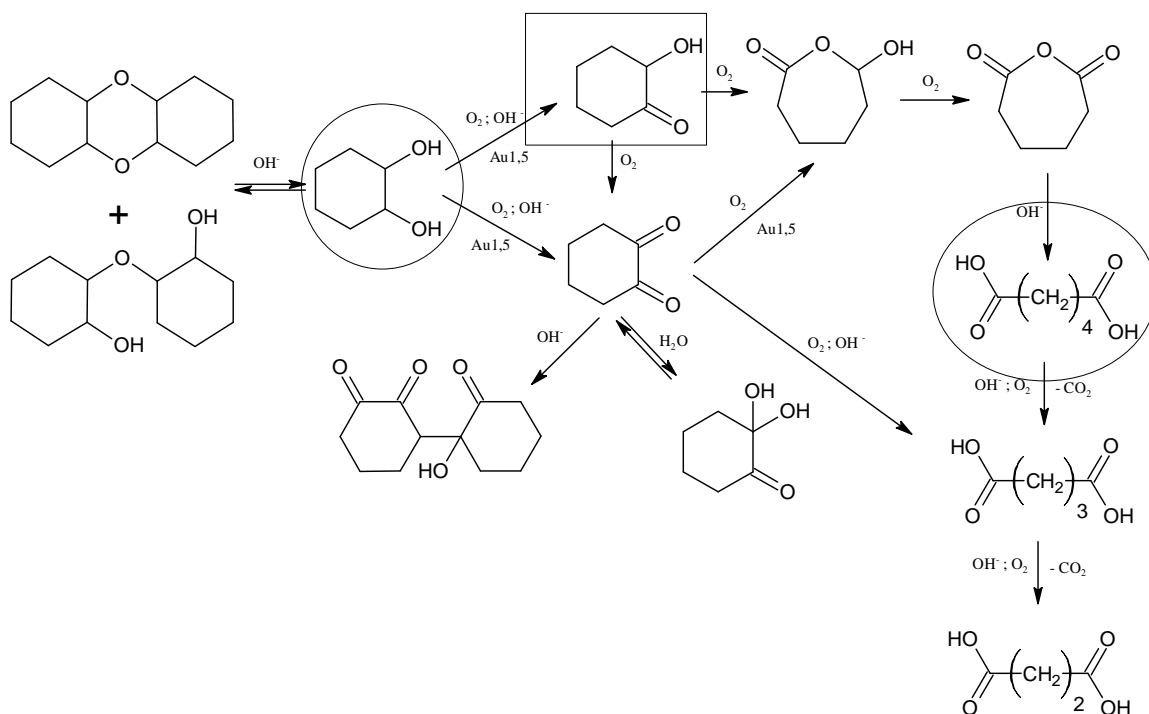


Figura 8.28: Schema di reazione globale del cleavage ossidativo del CHD in presenza di Au1,5 come catalizzatore e Ossigeno molecolare come ossidante a pH basici.

Nei due cerchi sono indicati rispettivamente il prodotto di partenza (CHD) e il prodotto che si voleva ottenere (AA); nel quadrato è indicato HCEO, che è l'intermedio chiave della reazione.

Confrontando i dati ottenuti dalla reazione 32 con i dati della tabella 8.25 si può notare che la distribuzione dei prodotti della reazione 32 è nel complesso una combinazione tra le distribuzioni ottenute utilizzando CHDO e HCEO come reagenti di partenza. Questo implica il contributo alla reazione sia della via che passa da CHDO che di quella che passa per HCEO. Si nota che il catalizzatore sembra non incidere sullo stadio di reazione che porta da HCEO ad AA. Questo porta a concludere che esso ha un ruolo maggiore nei primi stadi della reazione, quelli cioè che portano alla formazione di HCEO e CHDO a partire da CHD. Probabilmente l'alta selettività in HCEO è garantita anche dalla minore quantità di base utilizzata; infatti, uno dei vantaggi riscontrati nell'utilizzo del catalizzatore Au1,5, sta nel fatto che esso è attivo a minori quantità di base; questo ne ha permesso il dosaggio a valori ottimali. In particolare, si nota che il rapporto CHD:NaOH che permette migliore resa in AA è pari a 1:1. A questo rapporto si ha l'attivazione di un solo gruppo ossidrilico; questo probabilmente concorre a favorire il cammino di reazione che passa da HCEO a discapito di quello passante per CHDO.

9. CONCLUSIONI

In questo lavoro i tesi si è voluto sperimentare la possibilità di sintetizzare AA partendo da CHD attraverso ossidazione catalitica ad opera di ossigeno molecolare. Per fare ciò sono stati indagati tre tipi di catalizzatori: un eteropoliacido di tipo Keggin di formula $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ (POM-V2), un catalizzatore a base di Ru supportato su $\gamma-Al_2O_3$ e un catalizzatore a base di Au nanoparticellare supportato su TiO_2 .

Il POM-V2 presenta discrete selettività in AA; il problema è che, appena l'AA si forma, reagisce con il CHD presente nell'ambiente di reazione dando esteri resistenti alle condizioni di reazione. Questi esteri proteggono l'AA da reazioni consecutive, ma ovviamente obbligherebbero ad uno stadio successivo di idrolisi per ottenere l'acido.

Viste le grandi quantità di catalizzatore richiesto, i problemi di separazione e di formazione di esteri indesiderati, questo catalizzatore è stato scartato.

I due catalizzatori supportati, in fase eterogenea (Ru supportato e Au_{1,5}) hanno mostrato diverse analogie riguardanti il meccanismo di reazione. In entrambi i casi l'intermedio chiave, che permette di ottenere le maggiori rese in AA, è il 2-idrossicicloesano (CHD). Da questa molecola, anche in assenza di catalizzatori, si possono ottenere alte rese in AA (intorno al 70%).

Parallelamente si sviluppa da CHD anche CHDO (1,2-cicloesandione) che, al contrario del suo omologo, sfavorisce nettamente la produzione di AA a favore di altri prodotti come AG (o HCPA in condizioni di pH > 13).

È da sottolineare che il ruolo dei due catalizzatori è principalmente quello di influenzare l'evoluzione del CHD agli intermedi di reazione; si nota infatti che le reazioni che si diramano dagli intermedi sono poco influenzate dalla presenza di catalizzatore.

In particolare si nota che l'utilizzo di Ru supportato non ha portato a buoni risultati in termini di resa in AA; questo è dovuto al fatto che il percorso di reazione, in questo caso, passa preferenzialmente attraverso la produzione di CHDO. Invece, nel caso dell'Au_{1,5} si nota un netto miglioramento della resa in AA, perché questo catalizzatore è attivo in condizioni che limitano la trasformazione successiva di CHD a CHDO.

Il meccanismo di reazione che permette così alte selettività in AA partendo da HCEO non è ancora noto; sono state fatte alcune ipotesi, ma sono necessari opportuni test per la verifica di tali ipotesi.

Per quanto riguarda eventuali applicazioni industriali, il catalizzatore più idoneo tra i tre provati è sicuramente l'Au_{1,5}. Le rese in AA ottenute con questo catalizzatore sono molto incoraggianti, sono però necessarie molte altre determinazioni prima di poter includere questo catalizzatore nelle alternative al processo di sintesi tradizionale dell'AA. Inoltre l'Au nanoparticellare è estremamente costoso; solo una sua stabilità a lungo termine (magari anche attraverso passaggi di rigenerazione) ne giustificherebbe l'utilizzo in un processo di chimica di scala come quello di produzione dell'AA.

Si nota, infine che il percorso di reazione indagato, da CHD ad AA, presenta molti inconvenienti dovuti agli intermedi di reazione e a tutte le reazioni parallele e secondarie che si possono sviluppare. Nel corso di questo lavoro di tesi è stato evidenziato più volte come l'HCEO permetta elevate rese in AA senza l'utilizzo di catalizzatori e senza particolari difficoltà.

Può essere molto interessante prendere in considerazione la possibilità di produrre direttamente AA da quello che, in questa tesi, è stato indicato come un intermedio di reazione.

BIBLIOGRAFIA

Impostazione bibliografia: Autori: *Titolo*; Fonte (Anno), volume, pagine

[1] Fabrizio Cavani, Gabriele Centi, Siglinda Perathoner, Ferruccio Trifirò: *Sustainable Industrial Chemistry*, pp. 367 - 414

[2] Castellan, A., Bart, J.C.J., Cavallaro, S., Catalysis Today (1991), 9, 237

[3] Hermans, I., Thanh, L.N., Pierre, A.J., Peeters, J.: Autoxidation of Cyclohexane: *Conventional Views Challenged by Theory and Experiment*; ChemPhysChem (2005), 6, 637-645

[4] Schuchardt, U., Cardoso, D., Sercheli, R., Pereira R., da Cruz, R.S., Guerreiro, M.C., Mandelli, D., Spinacè, E.V., Pires, E.L.: *Cyclohexane oxidation continues to be a challenge*; Applied Catalysis A (2001), 211, 1-17

[5] Chen, J.R.: *An Inherently Safer Process of Cyclohexane Oxidation Using Pure Oxygen—An Example of How Better Process Safety Leads to Better Productivity*; Process Safety Progress (2004), 23, 72-81

[6] *Adipic Acid*; Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technologies (2011), 1, 553-575

[7] Cavani, F., Teles, J.H.: *Sustainability in Catalytic Oxidation: An Alternative Approach or a Structural Evolution?*; ChemSusChem (2009), 2, 508-534

[8] *Sustainable development and Chemistry*: Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technologies:

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471238961.sustmetz.a01.pub2/pdf>

[9] G.W.vanLoon, S.J. Duffy: *Environmental Chemistry*, Oxford University Press

- [10] S.E. Manahan: *Chimica dell'ambiente*, Piccin editore
- [11] G. Centi, U. S. Perathoner, F. Vazzana, M. Marella, M. Tomaselli, M. Mantegazza: *Novel catalysts and catalytic technologies for N₂O removal from industrial emissions containing O₂, H₂O and SO₂*; Advances in Environmental Research (2000), 4, 325-338
- [12] *Preparation of Phenol or Phenol derivatives*; US Patent 5110995 (assigned to Boreskov Institute of Catalisys)
- [13] *Method of the production of cyclic ketones*; US Patent 7649119 B2: (assigned to BASF)
- [14] *Process for the catalytic decomposition of nitrous oxide*; EU Patent 1413349: (assigned to Radici Chimica SpA)
- [15] Shimizu A., Tanaka K., Ogawa H., Matsuoka Y., Fujimori M., Nagamori, Y., Hamachi H., and Kazuyoshi K.: *An Industrial Process for Adipic Acid Production by the Liquid-Phase Oxidation of Cyclohexanone with Molecular Oxygen*; Bull. Chem. Soc. Jpn. (2003), 76, 1993–2001
- [16] Bonnet D., Ireland T., Fachea E. and Simonato J.P.: *Innovative direct synthesis of adipic acid by air oxidation of cyclohexane*; Green Chemistry (2006), 8, 556-559
- [17] Sankar G., Raja R. and Meurig Thomas J.: *Redox solid catalysts for the selective oxidation of cyclohexane in air*; Catalysis Letter (1998), 55, 15-23.
- [18] Iwahama T., Sjojyo K., Sakaguchi S. and Ishii Y.: *Direct Conversion of Cyclohexane into Adipic Acid with Molecular Oxygen Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide Combined with Mn(acac)₂ and Co(OAc)₂*; Organic process research and development, (1998), 2, 255-260

[19] *Oxydation catalytic system and oxydation process*; European Patent 0858835 B1
(Assigned to Daicel Chemical Industries Ltd.)

[20] Jiang, H., Gong, H., Yang Z., Zhang X. and Sun, Z.: *Clean Synthesis of Adipic Acid by Direct Oxydation of Cyclohexene in the Absence of Phase Transfer Agents*; React. Kinet. Catal. Lett. (2002), 75, 315-321

[21] Sato K., Aoki M., Noyori R.: *A "Green" Route to Adipic Acid: Direct Oxidation of Cyclohexenes with 30 Percent Hydrogen Peroxide*; Science (1998), 281, 1646-1647

[22] Niu, W., Draths, K.M. and Frost, J.W.: *Benzene-Free Synthesis of Adipic Acid*; Biotcehnological Progress (2002), 18, 201-211

[23] Thomas J.M., Raja R., Johnson Brian F. G., O'Connell T.J., Sankara G. and Khimyak T.: *Bimetallic nanocatalysts for the conversion of muconic acid to adipic acid*; Chemical Communication (2003), pp 1126-1127.

[24] PhD Thesis of Raabova K.

[25] Italian patent, application number: MI2009A001842, assigned to Radici Chimica SPA

[26] Mizuno N., Yamaguchi K.: *Selective aerobic oxidations by supported ruthenium hydroxide catalysts*; Catalisys Today (2008), 132, 18-26

[27] Thomas Mallat and Alfons Baiker: *Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts*; Chemical Review (2004), 104, 3037-3058

[28] F. Cavani, R. Pino, K. Raabova, E. Rozhko, S. Alini, P. Accorinti, G. Babini: *A Green and Sustainable Two-Step Process for Adipic Acid Production from Cyclohexene*; DGMK international conference, (October 2011).

[29] Timothy R. Felthouse: *Catalytic Oxidative Cleavage of Vicinal Diols and Related Oxidations by Ruthenium Pyrochlore Oxides: New Catalysts for Low-Temperature Oxidations with Molecular Oxygen*; Journal of American Chemical Society (1987), 109, 7566-7568

[30] Kazuya Yamaguchi, Takeshi Koike, Jung Won Kim, Yoshiyuki Ogasawara, and Noritaka Mizuno: *Highly Dispersed Ruthenium Hydroxide Supported on Titanium Oxide Effective for Liquid-Phase Hydrogen-Transfer Reactions*; Chemistry, a European journal (2008), 14, 11480-11487

[31] Thomas Pasini, Marco Piccinini, Magda Blosi, Rosa Bonelli, Stefania Albonetti, Nikolaos Dimitratos, Jose A. Lopez-Sanchez, Meenakshisundaram Sankar, Qian He, Christopher J. Kiely, Graham J. Hutchings and Fabrizio Cavani: *Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural using supported gold-copper nanoparticles*; Green Chemistry (2011), 13, 2091-2099

[32] J.M. Bregeault, B. El Ali, J.Mercier, J. Martin, C. Martin: *Une nouvelle voie catalytique pour la coupure oxydante des diol vicinaux de précurseurs au vanadium*; C.R.Acad.Sci. Paris, t.309, Série II, 1989

[33] Benadji S., P. Eloy, A. Leonard, Bao-Lian Su, C.Rabia, E. M. Gaigneaux: *Characterization of $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ heteropolyacids supported on HMS mesoporous molecular sieve and their catalytic performance in propene oxidation*; Microporous and Mesoporous Materials (2012), 153-163

[34] Ali Nemati Kharat, Sayedreza Moosavikia, Bahareh Tamaddoni Jahromi, Alireza Badii: *Liquid phase hydroxylation of benzene to phenol over vanadium substituted Keggin anion supported on amine functionalized SBA-15*; Journal of Molecular Catalysis A (2011), Chemical 348, 14-19

[35] Fangli Jing, Benjamin Katrynioka, Elisabeth Bordes-Richarda, Sébastien Paula: *Improvement of the catalytic performance of supported $(\text{NH}_4)_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ catalysts in isobutane selective oxidation*; Catalysis Today (2012), 30, 1-8

[36] K.T. Venkateswara Rao, P.S.N. Rao, P. Nagaraju, P.S. Sai Prasad, N. Lingaiah: *Room temperature selective oxidation of toluene over vanadium substituted polyoxometalate catalysts*; Journal of Molecular Catalysis A (2009), Chemical 303, 84-89

[37] Marc M. Huber, Thomas A. Ternes, and Urs Von Gunten: *Removal of Estrogenic activity and Formation of oxidation products during Ozonation of 17 α -Ethinylestradiol* Environ Sci. Technol. 2004, 38,5177-5186.