

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

## **Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologia della Chimica Industriale

# STUDIO DI NUOVI PROCESSI CATALITICI PER LA SINTESI DI ACIDO ADIPICO

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Stefania Solmi

**RELATORE**

Chiar.mo Prof. Fabrizio Cavani

**CORRELATORE**

Elena Rozhko

Sessione I

---

Anno Accademico 2012-2013

---



# INDICE

INDICE.....	1
ABBREVIAZIONI E SIGLE .....	4
1. INTRODUZIONE .....	5
2. ATTUALI PROCESSI INDUSTRIALI.....	8
2.1 Sintesi dei precursori dell'acido adipico.....	8
2.1.1 Ossidazione del cicloesano a KA Oil .....	8
2.1.2 Idrogenazione del fenolo .....	10
2.1.3 Idratazione del cicloesene.....	11
2.2 Ossidazione dei precursori ad acido adipico con acido nitrico .....	12
2.2.1 Rischi e svantaggi del processo .....	14
2.2.2 Problemi ambientali.....	14
3. SISTEMI DI ABBATTIMENTO DI NO <sub>x</sub> E N <sub>2</sub> O .....	15
3.1 Sistemi di abbattimento di NO e NO <sub>2</sub> .....	15
3.2 Sistemi di abbattimento dell'N <sub>2</sub> O.....	15
3.2.1 Abbattimento tramite riduzione catalitica.....	15
3.2.2 Abbattimento termico.....	16
3.2.3 Recupero dell'N <sub>2</sub> O per altri usi.....	17
4. POSSIBILI VIE DI SINTESI ALTERNATIVE .....	19
4.1 Ossidazione del cicloesano a KA Oil mediante catalisi omogenea.....	19
4.2 Ossidazione del cicloesano a KA Oil mediante catalisi eterogenea .....	19
4.3 Ossidazione del cicloesano a KA Oil con ossigeno molecolare .....	20
4.4 Ossidazione del KA Oil ad AA con aria o ossigeno molecolare .....	20
4.5 Ossidazione diretta del cicloesano con ossigeno.....	21
4.5.1 Processo Asahi Chem e processi connessi .....	22
4.5.2 Processo Rhodia .....	22
4.5.3 Processo Twenty First Century Corporation .....	23
4.5.4 Processo Daicel Chemical Industry – Kansai University .....	23
4.5.5 Catalisi eterogenea.....	24
4.6 Ossidazione diretta del cicloesene.....	24
4.7 Sintesi alternative da altre molecole .....	26
4.7.1 Butadiene .....	26
4.7.2 n-Esano.....	27
4.7.3 Glucosio.....	28

4.8 Conclusioni riguardarti le possibili vie alternative .....	29
5. INTRODUZIONE ALLA PARTE SPERIMENTALE.....	30
5.1 Aspetti dell'ossidazione catalitica selettiva in fase liquida .....	30
5.2 Scopo del lavoro di tesi .....	34
- PRIMA PARTE SPERIMENTALE - .....	36
6. OSSIDAZIONE DI 1,2-CICLOESANDIOLO AD ACIDO ADIPICO CON OSSIGENO MOLECOLARE.....	36
6.1 Primo step .....	37
6.2 Secondo step .....	38
7. CATALIZZATORI A BASE DI NANOPARTICELLE D'ORO.....	39
7.1 Sintesi del catalizzatore .....	40
7.2 Caratterizzazioni eseguite .....	42
7.2.1 Metodi e strumenti utilizzati .....	42
7.2.1.1 Dynamic Light Scattering (DLS).....	42
7.2.1.2 Spettroscopia di diffrazione a raggi X (XRD).....	43
7.2.1.3 Microscopia elettronica in trasmissione (TEM).....	45
7.2.3 Risultati della caratterizzazione.....	46
7.2.3.1 Caratterizzazione della sospensione di nanoparticelle con DLS .....	46
7.2.3.2 Caratterizzazione del supporto mediante XRD .....	47
7.2.3.3 Caratterizzazione del catalizzatore Au/MgO con microscopia TEM .....	47
8. CONDUZIONE DELLE MISURE SPERIMENTALI .....	49
8.1 Reattore utilizzato .....	49
8.2 Conduzione della reazione .....	50
8.3 Prelievo dei campioni .....	51
8.4 Separazione del catalizzatore e trattamenti del campione .....	51
8.5 Analisi della miscela .....	52
8.5.1 Analisi qualitativa e quantitativa con HPLC.....	52
8.5.2 Analisi qualitativa mediante GC-MS.....	55
8.5.3 Analisi qualitativa con ESI-MS .....	56
9. RISULTATI E INTERPRETAZIONE DEI DATI .....	58
9.2 Risultati e discussione dei dati .....	63
9.2.1 Test di reattività riguardanti la comparazione delle condizioni di reazione .....	64
9.2.2 Conclusioni riguardanti i test di reattività.....	71

- SECONDA PARTE SPERIMENTALE - .....	73
10. STUDIO DEL MECCANISMO DI REAZIONE DELL'OSSIDAZIONE DEL CICLOESANONE CON PEROSSIDO DI IDROGENO .....	73
10.1 Ossidazione di Baeyer - Villiger .....	74
10.2 $\epsilon$ -Caprolattone .....	76
10.3 Studi precedenti il lavoro di tesi .....	77
10.4 Catalizzatori studiati.....	87
11. CONDUZIONE DELLE MISURE SPERIMENTALI .....	90
11.1 Reattore utilizzato.....	90
11.2 Conduzione della reazione .....	90
11.3 Separazione del catalizzatore e trattamenti del campione .....	91
11.4 Analisi della miscela .....	91
11.4.1 Analisi quantitativa tramite HPLC .....	91
11.4.2 Analisi qualitativa e semi-quantitativa con ESI-MS.....	92
12. RISULTATI E INTERPRETAZIONE DEI DATI.....	93
12.1 Calibrazione dell'HPLC.....	93
12.2 Risultati e discussione dei dati .....	95
12.2.1 Test di reattività .....	96
12.2.2 Conclusioni sui test di reattività.....	99
12.2.3 Test di reattività per lo studio dei prodotti di reazione .....	100
12.2.4 Conclusioni sui test per lo studio dei prodotti di reazione .....	104
13. CONCLUSIONI .....	107
BIBLIOGRAFIA .....	108
RINGRAZIAMENTI.....	113

## **ABBREVIAZIONI E SIGLE**

AA: acido adipico

HP: perossido di idrogeno

AS: Acido Succinico

AG: Acido Glutarico

CHD: 1,2-cicloesandiolo

CHDO: 1,2-cicloesandione

HCEO: 2-idrossicicloesanone

CHN: Cicloesanone

HPLC: Cromatografia Liquida ad Alta Pressione

ESI-MS: Spettroscopia di Massa a Elettrospray

GC-MS: Gascromatografia abbinata a Spettroscopia di Massa

X: Conversione del reagente

Y: Resa di un prodotto

S: Selettività

RT: Tempo di ritenzione

# 1. INTRODUZIONE

L'acido adipico è un importante intermedio chimico prodotto in quantità pari a circa 3 milioni di tonnellate annue; la produzione avviene principalmente in Europa e Stati Uniti (70%), Asia (18%, Giappone escluso) e, in misura minore, in Canada, Giappone e Sud America.

In questi ultimi anni il mercato dell'AA si sta progressivamente spostando verso l'Asia dove si ha un aumento del suo consumo e, di conseguenza, della sua produzione dovuta soprattutto al forte sviluppo economico ed industriale dell'area.

Gli usi principali dell'AA riguardano la produzione di Nylon-6,6 per fibre e resine (63%, sia come monomero che come intermedio per la sintesi dell'esametildiammina), seguiti da quelli per la produzione di poliesteri (25%, per resine poliuretatiche), plastificanti (7%), oltre che resine (2%) e applicazioni varie (3%, cosmesi, prodotti farmaceutici, fertilizzanti, carte, cementi, cere e altro).

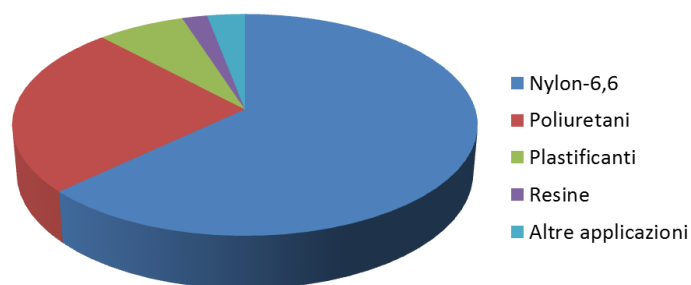
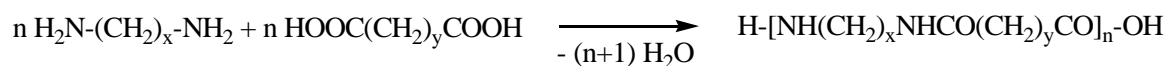


Fig. 1.1 Usi principali dell'AA

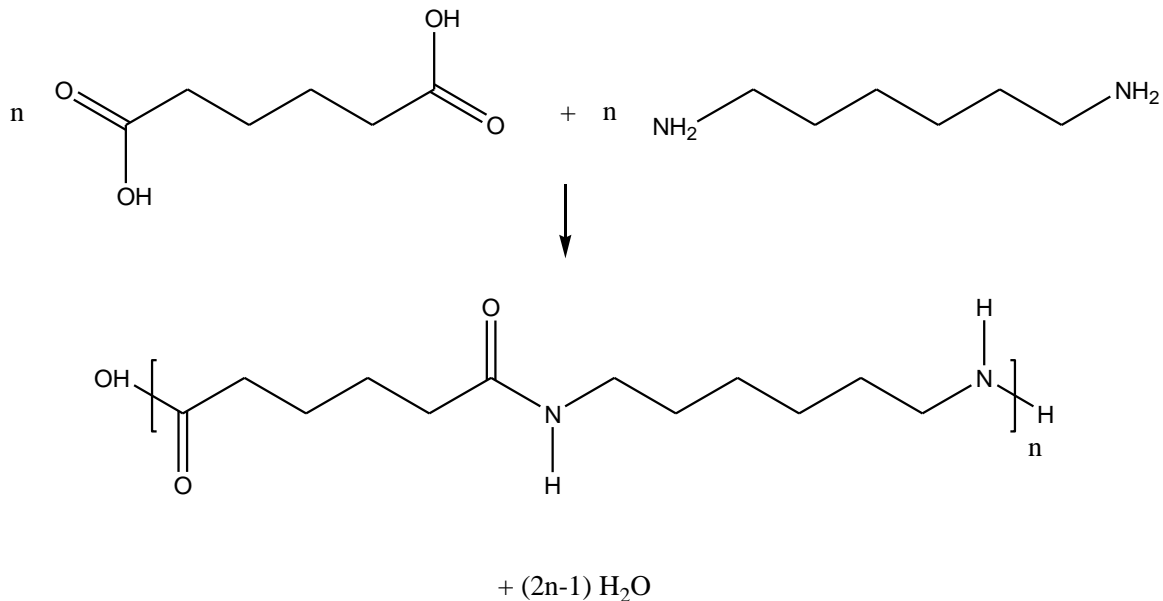
Il nylon è un polimero poliammidico che si ottiene tramite reazione di policondensazione tra un acido dicarbossilico e una diammina.



Esistono diversi tipi di nylon che si differenziano in base alla loro composizione e quindi alle loro proprietà che oggi permettono di fabbricare prodotti che vanno dalle calze velate ai tessuti tecnici, dai giubbotti antiproiettile a funi ad elevata resistenza. Il suo processo di produzione è stato sviluppato solamente in tre anni dalla sua invenzione avvenuta nel 1935 da parte della statunitense DuPont, grazie soprattutto a grandi

investimenti nella ricerca anche da parte del governo americano. Inizialmente, infatti, il nylon era nato come materiale strategico allo scopo di sostituire la seta d'importazione giapponese (usata soprattutto per la fabbricazione di paracadute) e solo in seguito fu impiegato per beni di uso comune.

Il nylon-6,6 è il tipo di nylon più comune e si ottiene dalla condensazione dell'AA e dell'esametildiammina.



*Schema 1.1: Sintesi del Nylon-6,6*

Attualmente, tutti i processi produttivi dell'AA consistono in step successivi di ossidazione a partire da cicloesano o cicloesene fino ad arrivare all'acido dicarbossilico. Di conseguenza, il prezzo finale di mercato è legato al costo del petrolio poiché la materia prima per la sua produzione dell'AA deriva dal petrolio stesso, in particolare dal benzene che viene idrogenato totalmente o parzialmente. Caratteristica comune a tutti i processi è l'ossidazione finale dell'ultimo intermedio ad AA mediante l'uso di acido nitrico, ossidante che porta anche alla formazione di protossido di azoto e ossidi di azoto nella forma di effluenti gassosi.

Questi gas, però, sono tra i responsabili dell'effetto serra, sono tossici e dannosi per l'ambiente, quindi richiedono un adeguato processo di abbattimento che è un costo non indifferente che grava sull'intero processo produttivo.

Anche l'uso di acido nitrico contribuisce ad un aumento dei costi in quanto comporta la necessità di usare materiali resistenti sia all'acidità che all'ossidazione.



Da questi fatti, si può notare come la produzione di AA sia molto interessante sia dal punto di vista della sostenibilità sia ambientale che economica in quanto il processo tradizionale presenta diversi problemi in entrambi i campi.

Una prima soluzione a parte di queste complicazioni consiste nell'ottimizzazione dei processi di abbattimento, meglio se con la possibilità di rigenerare acido nitrico, ma la soluzione migliore sarebbe quella dello sviluppo di un processo che non preveda l'uso di questo acido come ossidante.

[1, 2]

## 2. ATTUALI PROCESSI INDUSTRIALI

Tutti i processi industriali odierni hanno in comune lo step finale di ossidazione con acido nitrico dell'ultimo intermedio di sintesi, che può essere una miscela di cicloesano e cicloesanone (KA Oil) oppure solo cicloesano.

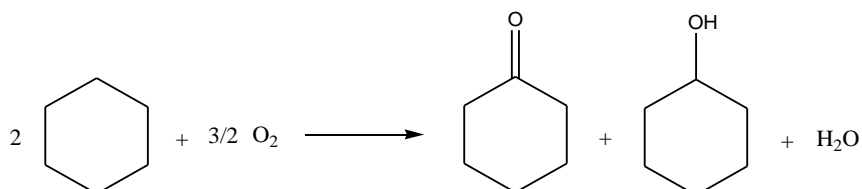
Quindi, mentre il cleavage ossidativo viene effettuato sempre con le stesse modalità, la sintesi dei precursori può essere eseguita seguendo diverse vie:

- Ossidazione del cicloesano a KA Oil
- Idrogenazione del fenolo a KA Oil
- Idratazione del cicloesene

### 2.1 Sintesi dei precursori dell'acido adipico

#### 2.1.1 Ossidazione del cicloesano a KA Oil

Il cicloesano viene prodotto dalla idrogenazione del benzene e, in piccola parte, da frazioni della nafta. La reazione di ossidazione del cicloesano a KA Oil risale al 1893 ed è stata industrializzata per prima dalla DuPont nei primi anni 40.



Schema 2.1: Ossidazione del cicloesano a KA Oil

La sintesi consiste in due step: una prima reazione di ossidazione con formazione di un idroperossido e una seconda di deperossidazione, realizzate separatamente anche a livello industriale. Il primo stadio può essere condotto sia in presenza sia in assenza di catalizzatore, mentre il secondo lo richiede sempre. Essendo che l'ossidazione del cicloesano a cicloesanidroperossido è lo step lento del processo, si preferisce l'uso di catalizzatori per velocizzare la reazione, che in genere sono sali organici di Co(II) in fase omogenea. È necessario comunque evitare la decomposizione dell'idroperossido garantendo l'assenza di complessi di metalli di transizione nel reattore. Come ossidante si usa aria mentre il cicloesano è in fase liquida, così funge anche da solvente per

catalizzatore e prodotti. Le condizioni operative prevedono temperature tra i 150 e i 180°C e pressioni di 8-12 atm.

La conversione per passaggio del cicloesano viene mantenuta sul 6% per evitare reazioni consecutive dei prodotti ossidati con l'ossigeno, essendo più reattivi dei reagenti iniziali. Si rende quindi necessario un riciclo del cicloesano non reagito tramite un recupero effettuato con una distillazione, con conseguente aumento dei costi. La selettività finale in KA Oil è intorno al 75-80%.

La seconda reazione avviene in un reattore distinto nel quale la modulazione della quantità di catalizzatore e le condizioni di reazione permettono di controllare il rapporto tra l'alcol e il chetone ottenuti. Esistono quindi diversi modi di condurre la reazione.

Il processo più diffuso prevede l'uso di una soluzione di NaOH che funge da catalizzatore e allo stesso tempo rimuove diversi sottoprodotti come acidi mono e bicarbossilici, ottenendo una quantità di chetone maggiore di quella di alcol.

Un'alternativa prevede invece l'uso di catalizzatori a base di metalli di transizione bivalenti come Co(II), sia omogenei che eterogenei, che consentono di modulare le quantità relative di chetone e alcol in base al rapporto tra i metalli del catalizzatore.

Una terza via consiste nella deperossidazione mediante idrogenazione che porta ad una maggior quantità di alcol.

Il primo processo indicato, quello con NaOH, prevede l'impiego di tre reattori in serie con il cicloesano alimentato nel primo insieme a quello proveniente dal riciclo del non reagito e al catalizzatore solubilizzato. L'aria viene distribuita tra i tre reattori, soluzione che consente di lavorare in condizioni di sicurezza fuori dalla campana di infiammabilità del cicloesano. Segue un lavaggio con acqua per l'eventuale recupero di catalizzatore, quindi il lavaggio con la soluzione di NaOH. Infine si eseguono due distillazioni per il recupero del non reagito e la purificazione del KA Oil.

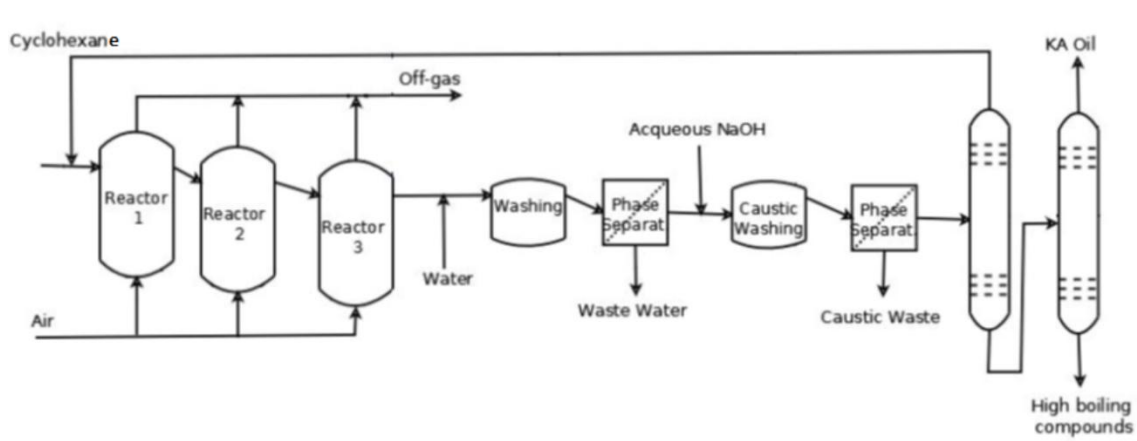


Fig 2.1 Schema di processo semplificato per la sintesi del KA Oil da cicloesano

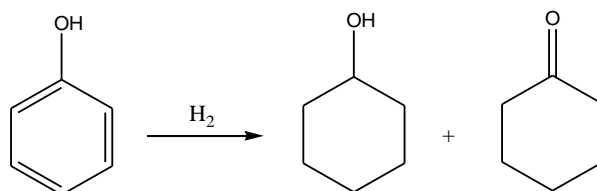
I problemi principali di questo processo riguardano la necessità di mantenere la conversione bassa, le condizioni di sicurezza necessarie e i grandi volumi di effluenti liquidi da trattare che vengono generati sia dalle operazioni di recupero del catalizzatore che dalla fase di disinquinamento.

Esistono altre varianti del processo mostrato, una soluzione già adottata in diversi impianti prevede l'aggiunta di notevoli quantità di acido metaborico anidro alla miscela di reazione contenente cicloesanidroperossido senza l'uso di ulteriori catalizzatori, in modo da formare un estere borato del cicloesano fermando ulteriori ossidazioni. Con questo metodo la conversione sale al 10% e la selettività raggiunge il 90%. L'estere è poi facilmente idrolizzato con acqua calda.

[1, 2, 3]

### 2.1.2 Idrogenazione del fenolo

L'idrogenazione del fenolo per la produzione di KA Oil è praticata solamente da Solutia e Radici.



Schema 2.2: Idrogenazione del Fenolo a KA Oil

Industrialmente la reazione è condotta a 140°C e 4 atm usando un catalizzatore eterogeneo a base di nichel su ossido di silicio. Questa soluzione consente una facile regolazione del rapporto alcol/chetone della miscela semplicemente dosando

opportunamente l'idrogeno o cambiando il catalizzatore; in particolare, aumentare la quantità di chetone consente di risparmiare idrogeno in questo step e di ridurre il consumo di acido nitrico nell'ossidazione finale.

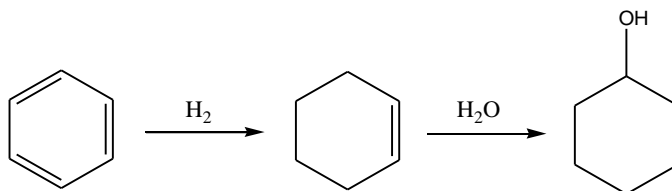
La resa in KA Oil è del 98%, più elevata rispetto quella dell'ossidazione del cicloesano, fatto che consente una notevole riduzione dei costi di purificazione dell'AA.

Il processo mostra diversi vantaggi in quanto, se confrontato con quello per l'ossidazione del cicloesano, l'apparecchiatura necessaria è meno complessa e il processo risultante è meno pericoloso non essendoci una reazione tra l'ossigeno e sostanze infiammabili, risultando quindi anche più economico. Questa via di sintesi è però vantaggiosa solo per piccole produzioni e aziende che producono fenolo su larga scala, in quanto il limite di questo processo è dovuto al maggior costo del fenolo rispetto il cicloesano, elemento che ne riduce la competitività.

[1]

### 2.1.3 Idratazione del cicloesene

Il cicloesene si ottiene per idrogenazione parziale del benzene seguita da idratazione.



*Schema 2.3: Idrogenazione del benzene e idratazione del cicloesene*

Il processo è stato sviluppato da Asahi ed è attualmente seguito anche da alcune aziende cinesi. La reazione di parziale idrogenazione viene condotta usando il benzene stesso come solvente alla temperatura di 100-200°C e alla pressione di 0,1bar. La miscela finale è composta, oltre che da cicloesene, anche da benzene non reagito e cicloesano che è il prodotto termodinamicamente favorito, infatti il nodo principale di questa via di sintesi è la riduzione selettiva a cicloesene. Grazie ad uno studio svolto all'Università di Delft, si è scoperto che è possibile aumentare la selettività della riduzione parziale utilizzando catalizzatori a base di Pt o Ru in polvere rivestiti con uno strato di soluzione acquosa di solfato di zinco, lavorando sempre in benzene bulk. Le caratteristiche di questo particolare sistema catalitico, consentono solo alle molecole più solubili in fase acquosa

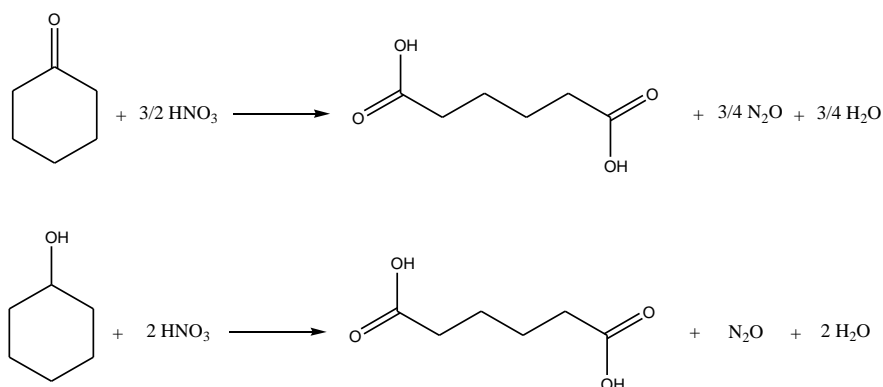
di arrivare a contatto con il metallo, quindi, dato che il cicloesene è meno idrofilo del benzene, non appena si forma per reazione con l'idrogeno presente sulla superficie del catalizzatore, esce dalla pellicola di acqua prevenendone un'ulteriore riduzione. Grazie a questa strategia, la selettività della riduzione parziale è dell'80% con conversioni del benzene del 70-75%. Il cicloesene viene quindi sottoposto a distillazione estrattiva per separarlo dal benzene e dal cicloesano, segue infine l'idratazione in presenza di una zeolite acida per ottenere cicloesano in rese quantitative.

Se si confronta questo processo con quello di ossidazione del cicloesano, si nota che la riduzione selettiva del benzene e la successiva idratazione del cicloesano, consentono il risparmio di un terzo della quantità di idrogeno, producendo solo piccole quantità di sottoprodotti. D'altro canto, si rende però necessario un maggior consumo di acido nitrico nello step finale di ossidazione ad AA dato il più basso stato di ossidazione del carbonio del cicloesano rispetto quello di una miscela contenente anche cicloesanone.

[1]

## 2.2 Ossidazione dei precursori ad acido adipico con acido nitrico

L'ossidazione finale del KA Oil o del solo cicloesano, viene effettuata utilizzando acido nitrico in eccesso di almeno sette volte rispetto il rapporto stechiometrico, in presenza di catalizzatori omogenei a base di nitrato rameico e ammonio metavanadato.



Schema 2.4: Ossidazione finale del KA Oil ad AA

Il processo essenzialmente è lo stesso sviluppato dalla DuPont negli anni '40.

La reazione a livello industriale viene condotta generalmente in due reattori in serie, il primo lavora alla temperatura di 60-80°C e il secondo a 90-100°C, entrambi a pressioni comprese tra 1 e 4 atm. La concentrazione dell'acido nitrico varia tra il 50 e il 65%.

La resa totale in acido adipico è del 95%, come co-prodotti si ottengono acqua e protossido di azoto, dalla riduzione dello ione nitrato si generano ossidi di azoto (NO e NO<sub>2</sub>). Si hanno anche sottoprodotti da reazione consecutiva di decarbossilazione ossidativa quali acido glutarico, acido succinico e anidride carbonica, con selettività individuali minori del 3%.

La reazione è esotermica e può dare runaway a temperature superiori i 150°C; per evitare questo problema, il KA Oil viene aggiunto solo in piccole quantità per volta alla soluzione di acido e catalizzatore.

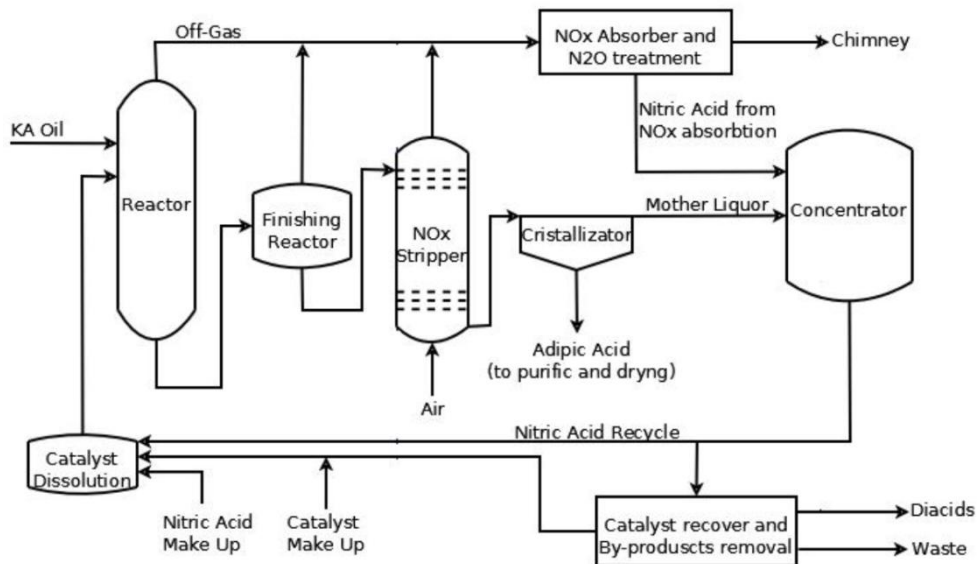


Fig. 2.2 Schema di processo semplificato per la sintesi di AA da KA Oil

La soluzione uscente dal secondo reattore viene sottoposta a stripping con aria per eliminare gli ossidi di azoto e il protossido di azoto che vengono quindi sottoposti ad assorbimento con acqua insieme agli effluenti gassosi provenienti dai due reattori. In questo modo gli ossidi reagiscono generando acido nitrico che viene riciclato, mentre il protossido viene mandato ad un opportuno sistema di abbattimento.

L'AA, che si trova nell'effluente liquido in uscita dal reattore di stripping, viene inviato ad un cristallizzatore e a successiva purificazione se necessaria (l'ambiente acido protona l'AA rendendolo ancora meno solubile in acqua ed evitando la necessità di una

concentrazione della soluzione). La soluzione uscente dal cristallizzatore viene concentrata per riottenere acido nitrico al 60% che viene in parte spurgato e in parte riciclato. La parte spurgata viene infine sottoposta a recupero del catalizzatore e alla separazione di acido glutarico e succinico.

[1, 2, 4]

### **2.2.1 Rischi e svantaggi del processo**

La pericolosità del processo deriva dall'uso di acido nitrico, in quanto è sia un acido forte che un potente ossidante. Per questo ragione gli impianti devono essere costruiti con materiali resistenti, come titanio o acciaio inox, più costosi dei normali acciai.

L'esotermicità della reazione potrebbe dar luogo a incendi ed esplosioni, vista l'alta concentrazione di materiale organico presente all'interno del reattore, fatto che richiede un'elevata attenzione dal punto di vista della sicurezza.

### **2.2.2 Problemi ambientali**

Dal punto di vista ambientale, il problema principale riguarda la produzione di protossido di azoto e di ossidi di azoto durante l'ultima fase di ossidazione con acido nitrico.

In particolare, l'emissione di  $N_2O$  si aggira tra i 260 e i 330 Kg per tonnellata di AA.

Gli ossidi di azoto NO e  $NO_2$  sono i principali responsabili di piogge acide e in opportune condizioni atmosferiche favoriscono lo smog fotochimico che porta alla formazione di ozono nella troposfera risultando nocivo per gli esseri viventi.

Oggi giorno solo una piccola parte dell' $N_2O$  è prodotta da attività umane e di questa quella che deriva dalla produzione di AA è molto bassa grazie ai sistemi di abbattimento utilizzati. Il protossido di azoto è un potente gas serra e a livello della troposfera agisce da catalizzatore nei cicli di distruzione dell'ozono, contribuendone alla diminuzione.

Tutte le aziende che producono come scarto l' $N_2O$  sono munite di sistemi di abbattimento quantitativi che risultano essere molto incisivi sul processo a causa dei loro costi. A livello industriale, quindi, il problema riguarda principalmente la sostenibilità economica, ma dato che queste procedure hanno un prezzo in termini di materiali ed energia, di conseguenza si ha anche un forte legame con la sostenibilità ambientale.

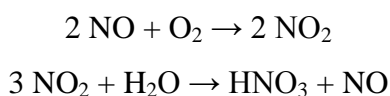
[1, 5]



### 3. SISTEMI DI ABBATTIMENTO DI NO<sub>x</sub> E N<sub>2</sub>O

#### 3.1 Sistemi di abbattimento di NO e NO<sub>2</sub>

Per quanto riguarda l'abbattimento di NO e NO<sub>2</sub>, il metodo più efficiente per il loro recupero consiste in un assorbimento con acqua in una colonna multistadio dopo aver compresso gli effluenti gassosi e averli arricchiti con ossigeno.



Questa via consente di riottenere acido nitrico che può così essere riutilizzato all'interno del processo stesso. Il costo principale riguarda le basse temperature e le alte pressioni necessarie per massimizzare l'efficienza del trattamento ed evitare ulteriori trattamenti.

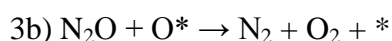
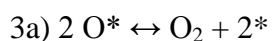
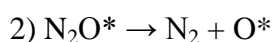
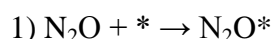
#### 3.2 Sistemi di abbattimento dell'N<sub>2</sub>O

Per il protossido di azoto, invece, non è possibile eseguire questo semplice recupero. Esistono diverse alternative per l'abbattimento dell'N<sub>2</sub>O:

- riduzione catalitica
- abbattimento termico
- recupero per altri usi.

##### **3.2.1 Abbattimento tramite riduzione catalitica**

La riduzione catalitica è il metodo più semplice ed economico perché non richiede altre sostanze chimiche per essere effettuata, ad eccezione del catalizzatore. La decomposizione porta ad azoto e ossigeno mediante una reazione molto esotermica secondo le seguenti reazioni (\* è il sito attivo del catalizzatore):



I catalizzatori impiegati possono essere diversi e influenzano le temperature necessarie che variano dai 300°C agli 800°C, ma i processi sono comunque simili. Si possono usare metalli nobili, ossidi puri o misti, sistemi supportati o zeoliti. Queste ultime sono molto attive a basse temperature, ma la loro instabilità termica e la possibilità di facile inibizione o avvelenamento ne riducono sensibilmente gli impieghi. I sistemi migliori sono gli ossidi misti, in quanto hanno alta reattività e lungo tempo di vita ad alte temperature. Il problema principale è che la maggior parte dei sistemi studiati necessitano di temperature superiori ai 300°C per essere attivi e, visto che si utilizzano letti fissi e la reazione è esotermica, si ha un gran problema di controllo della temperatura che, se raggiunge valori troppo elevati, può causare la sinterizzazione del catalizzatore. Inoltre si necessita l'uso di materiali resistenti termicamente e si possono avere problemi di formazione di ossidi di azoto a scapito delle reazioni volute. Per arginare questo problema Radici ha sviluppato un processo che utilizza un reattore munito di più letti con alimentazione differenziata, che consente anche un ottimo recupero di calore, riducendo i consumi energetici.

[1, 6, 7]

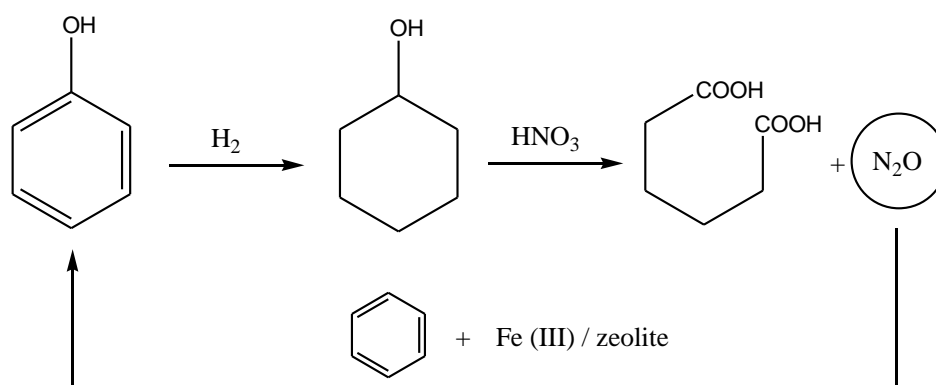
### **3.2.2 Abbattimento termico**

L'abbattimento termico può essere effettuato in due modi diversi in base alle caratteristiche della fiamma che viene utilizzata. L'alimentazione del bruciatore è costituita da metano o altro gas combustibile, ossigeno e protossido di azoto. Se si usa una fiamma ossidante, l'obiettivo è quello di ossidare il protossido di azoto ad ossidi con stati di ossidazione più alti, ma la reazione è termodinamicamente sfavorita a bassa temperatura. In un successivo assorbimento con acqua è possibile recuperare una piccola quantità di acido nitrico che può essere così riciclato. Con fiamma riducente invece, si effettua una combustione sub-stechiometrica per minimizzare la formazione di ossidi di azoto sotto i limiti di legge ed è possibile un recupero efficiente di calore con generazione di vapore. L'atmosfera riducente si genera alimentando un eccesso di metano al bruciatore che porta alla formazione di CO e H<sub>2</sub> che consentono la riduzione dell'N<sub>2</sub>O ad azoto. Questo processo consente di raggiungere un abbattimento del 95% dell'inquinante, ma il suo limite è legato al costo del metano e dal fatto che il vapore prodotto è a pressione media, quindi non può essere usato direttamente per tutti i generi di utilizzo.

[1, 6]

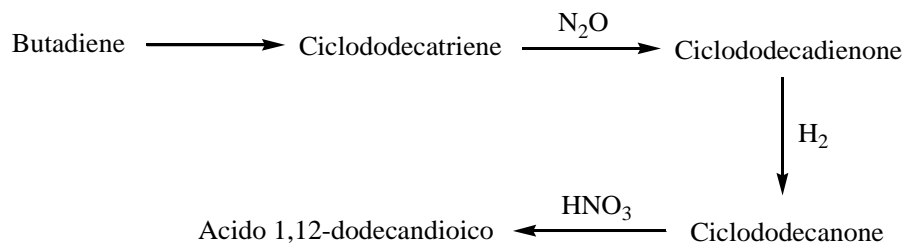
### 3.2.3 Recupero dell' $N_2O$ per altri usi

Il protossido di azoto può essere recuperato puro in modo da essere venduto tal quale o per essere usato come ossidante in altri processi a valle. Il recupero consiste in operazioni di assorbimento e desorbimento in opportuni solventi o su supporti solidi. La vendita tal quale è molto limitata perché la maggior parte del mercato è coperta dal protossido generato dalla produzione di acido nitrico che consente di ottenere un prodotto anche più puro con costi di purificazione inferiori. Una soluzione quindi sarebbe quella di trovarne un uso alternativo in processi interni all'azienda che lo produce. Un esempio di integrazione con la produzione di AA è stato proposto da Solutia e Boreskov Institute of Catalysis e prevede l'utilizzo dell' $N_2O$  come ossidante per la sintesi del fenolo da benzene in presenza di Fe(III) su zeolite, dando una resa in fenolo del 95%.



Schema 3.1: Schema dell'integrazione del  $N_2O$  per la sintesi di fenolo

Questo processo però non è ancora operativo industrialmente a causa di problemi di disattivazione precoce del catalizzatore, inoltre non si riesce ad avere una produzione di protossido costante e stabile, di conseguenza anche la produzione del fenolo non lo sarà. Inoltre risulta essere una via poco vantaggiosa rispetto le produzioni su larga scala, in quanto verrebbe applicata solo per impianti di piccole dimensioni. Una soluzione sviluppata da BASF prevede il riutilizzo del protossido di azoto per la produzione di acido 1,12-dodecanoico, in particolare nello step di ossidazione del ciclododecatriene a ciclododecadienone.



*Schema 3.2: Percorso di sintesi dell'acido 1,12-dodecandioico*

Questo processo, già operativo a livello industriale, genera una resa nettamente maggiore rispetto al processo classico e costituisce una soluzione allo smaltimento dell' $\text{N}_2\text{O}$ .

[1, 6]

## **4. POSSIBILI VIE DI SINTESI ALTERNATIVE**

### **4.1 Ossidazione del cicloesano a KA Oil mediante catalisi omogenea**

In letteratura si possono trovare studi riguardanti l'utilizzo di catalizzatori omogenei alternativi a quelli a base di cobalto attualmente usati nel processo industriale, usando come ossidante sia aria che idroperossidi. Per esempio sono stati studiati poliossometallati di tipo Kegging, sistemi a base di rame, sali e complessi di ferro o vanadio. Alcuni di essi sono in grado di dare selettività in cicloesanolo e cicloesanone simili a quelle dei catalizzatori tradizionali, ma non consentono di ottenere alte conversioni di cicloesano. Alcuni di questi catalizzatori però necessitano di componenti costosi o poco ecologici, altri sono attivi solo in presenza di determinati reattivi o co-riducenti, oppure risultano essere poco stabili, quindi non utilizzabili a livello industriale.

[1]

### **4.2 Ossidazione del cicloesano a KA Oil mediante catalisi eterogenea**

L'uso di catalizzatori eterogenei, nonostante la loro minore attività, consente una semplificazione e quindi una riduzione dei costi economici e ambientali, dei processi di purificazione. Sono stati eseguiti numerosi studi per quanto riguarda sistemi catalitici eterogenei per l'ossidazione del cicloesano a KA Oil.

Un esempio è quello del gruppo di ricerca di Sankar G. et al, che ha ottenuto risultati simili, in termini di conversione e selettività, a quelli del processo omogeneo utilizzando catalizzatori sempre a base di cobalto, ma inserendolo nelle microporosità di alluminio fosfati e usando aria come ossidante. Il problema principale di questi sistemi però è il fenomeno del leaching, che rende la catalisi solo parzialmente eterogenea.

Nonostante il grande lavoro svolto finora, gli studi per una catalisi eterogenea non sono andati oltre il livello del bench-scale a causa di diversi motivi:

- necessità di tempi di reazione troppo lunghi (12 ore o più) per ottenere i risultati migliori;
- necessità dell'impiego di perossidi come iniziatori per velocizzare la reazione, che portano però alla complicazione dei processi di separazione successivi;

- l'uso di un solvente idrofilo consente di evitare reazioni consecutive di ossidazione grazie alla facile espulsione del prodotto dal catalizzatore, ma comporta svantaggio rispetto l'uso di cicloesano bulk;
- i dati ottenuti a livello di bench scale raramente superano quelli del processo industriale, rendendo quindi non vantaggioso un ulteriore sviluppo.

[1,8]

### **4.3 Ossidazione del cicloesano a KA Oil con ossigeno molecolare**

L'uso di ossigeno al posto di aria potrebbe apportare miglioramenti al processo come maggior velocità di reazione e miglior produttività, permettendo di lavorare in condizioni di reazione più blande, con minor costi operativi e minori quantità di gas di scarico prodotti, ma il sistema risulterebbe più pericoloso.

È stato messo a punto anche un particolare reattore detto Liquid Oxidation Reactor, che consente l'uso di ossigeno o aria arricchita con uno speciale sistema di introduzione del reagente gassoso che ne permette un consumo molto alto, mentre il non reagito viene diluito con azoto. Esistono però problemi riguardanti la formazione di miscele infiammabili nelle bolle di vapore.

Un articolo cinese prevede l'aggiunta di acqua alla reazione condotta con ossigeno, in modo da evitare la formazione di miscele infiammabili sia nello spazio di testa che nelle bolle di vapore sfruttando l'azeotropo di minimo tra cicloesano e acqua con pressione di vapore maggiore di quella di quella del solo cicloesano.

[1, 4, 9]

### **4.4 Ossidazione del KA Oil ad AA con aria o ossigeno molecolare**

Il secondo step di ossidazione viene condotto utilizzando acido nitrico come ossidante in presenza di catalizzatori omogenei a base di nitrato rameico e ammonio metavanadato. A causa delle problematiche ambientali ed economiche di questo passaggio, sono stati effettuati numerosi studi che prevedono l'uso di ossigeno o aria come ossidanti e di catalizzatori eterogenei.

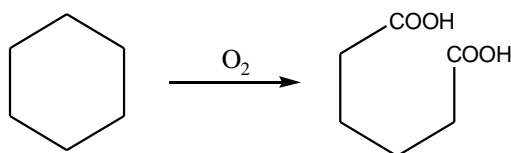
Un esempio importante è quello della giapponese Asahi Chem, che ha sviluppato un processo che adopera un catalizzatore a base di acetato di manganese e cobalto, usando ossigeno a pressione atmosferica o aria diluita con azoto alla pressione di 12 atm, con acqua e acido acetico all'80% come solventi e alla temperatura di 70°C. Con ossigeno puro la selettività in AA è arrivata al 77% con totale conversione del cicloesano, fatto che consente una notevole riduzione dei costi eliminando la fase di riciclo. L'impianto dimostrativo prevede tre CSTR in serie che consentono di ottenere una conversione completa, seguono diversi passaggi per la purificazione dell'AA dato che la selettività è minore rispetto al processo con acido nitrico, quindi il recupero del solvente e del catalizzatore (ancora omogeneo) e la separazione dei sottoprodotti. Con l'uso di ossigeno si elimina la necessità di sistemi per l'abbattimento di NO<sub>x</sub> e N<sub>2</sub>O, ma questa via ha un grosso problema rappresentato dalla corrosività dell'acido acetico, inoltre ha rese minori del processo industriale attuale e maggiori costi di purificazione del prodotto, aspetti che fanno sì che non sia ancora favorito dal punto di vista economico.

Esistono anche altri studi sull'utilizzo di diversi sistemi catalitici, sempre con l'impiego di ossigeno, tutti però danno rese e selettività molto inferiori rispetto al processo di Asahi Chem che quindi finora rappresenta l'alternativa più valida.

[1, 10]

#### **4.5 Ossidazione diretta del cicloesano con ossigeno**

La sintesi diretta dell'AA con ossigeno consente di eliminare uno step di ossidazione, evitando l'uso di acido nitrico e quindi anche la produzione di protossido di azoto e ossidi di azoto, semplificando così il processo complessivo di disinquinamento e purificazione.



*Schema 4.1: Ossidazione diretta del cicloesano ad AA*

Sono stati condotti diversi studi che prevedono sia l'uso di catalizzatori omogenei a base di complessi di Co, Cu, Mn o Fe, cioè gli stessi studiati per l'ossidazione del cicloesano a KA Oil, sia catalizzatori eterogenei con Co o Mn supportati, ma con risultati che non ne consentivano un successivo studio dello scale-up.

L'ostacolo maggiore è rappresentato dalle condizioni operative (tempi di reazione, pressioni, infiammabilità, solventi, ...) che non sono realizzabili a livello industriale per motivi tecnici ed economici.

Di seguito sono riportati diversi esempi rappresentativi.

#### **4.5.1 Processo Asahi Chem e processi connessi**

Asahi sviluppò già negli anni '40 un processo commerciale che prevedeva l'uso di acetato di Co con acido acetico come solvente, sotto la pressione di 30 atm di ossigeno e alla temperatura di 90-100°C. La migliore selettività in AA conseguita è del 75%, il principale sottoprodotto è acido glutarico e la conversione del cicloesano varia dal 50 al 75%. I risultati ottenuti sono stati resi possibili grazie all'uso di una concentrazione relativamente alta di catalizzatore combinato con acetaldeide o cicloesanone che fungono da promotori. Il processo però fu in seguito abbandonato a causa di problemi riguardanti la corrosività dei materiali da parte dell'acido acetico, per motivi di sicurezza nell'uso di alte pressioni di ossigeno in presenza di cicloesano (elevato rischio di infiammabilità) e in quanto la resa in AA risulta comunque essere minore rispetto il processo DuPont.

[1]

#### **4.5.2 Processo Rhodia**

Un recente brevetto innovativo di Rhodia prevede l'uso di un catalizzatore lipofilo acido che può essere facilmente separato dalla miscela di reazione insieme e riciclato insieme al cicloesano non convertito e agli intermedi (fase organica), mentre l'AA e altri diacidi restano solubilizzati nella fase acquosa. Questa procedura consente di evitare l'uso di acido acetico come solvente e usando come co-catalizzatore del Co(II) si riesce ad aumentare la velocità di reazione e la selettività in AA fino al 50%, rimanendo a conversioni di cicloesano del 10%.

[1, 11]



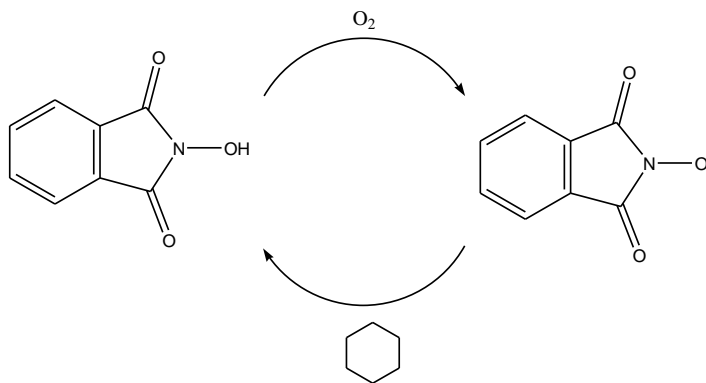
#### 4.5.3 Processo Twenty First Century Corporation

Twenty First Century Corporation negli anni '90 sviluppò un nuovo reattore che prevedeva la nebulizzazione di una soluzione di cicloesano e catalizzatore al Co in acido acetico ottenendo in questo modo un'elevata superficie di contatto con la fase gas costituita dall'ossigeno entrante in controcorrente. La temperatura è controllata da una serpentina interna. La reazione produce anche prodotti sovra-ossidati ed esteri AA, che possono comunque essere idrolizzati e convertiti nell'acido, e una piccola quantità di cicloesanone e cicloesanolo. I dati di resa ottenuti sono simili a quelli dei processi convenzionali, col vantaggio di ridurre i volumi di effluenti gassosi da trattare poiché prevede l'uso di ossigeno anziché di aria, oltre a diminuire i costi di capitale e operativi. Nonostante i risultati raggiunti, il processo one step non è stato ancora portato a livello industriale a causa dei problemi di corrosione derivanti dall'uso di acido acetico come solvente e dall'alta richiesta energetica per i processi di riciclo del solvente e il work-up. Inoltre conversione e selettività sono generalmente più basse del processo in due step e tracce di acido acetico rimangono nel prodotto finale nonostante ripetute cristallizzazioni, limitandone così le possibili applicazioni.

[1]

#### 4.5.4 Processo Daicel Chemical Industry – Kansai University

Un risultato notevole è stato ottenuto da Daicel Chemical Industry in collaborazione con Kansai University, che hanno messo a punto un processo che prevede l'uso di N-idrossifthalimide (NHPI) come catalizzatore per l'ossidazione diretta del cicloesano con aria.



Schema 4.2: Azione dell'NHPI per l'ossidazione del cicloesano ad AA

L'NHPI mostra diversi vantaggi, come il fatto che è economica, non è tossica, si sintetizza facilmente e ha molteplici usi in reazioni di ossidazione diverse, in particolare in quelle che prevedono un meccanismo radicalico. È già stato costruito un impianto pilota da 30 t/y con rese di AA superiori all'80% (selettività 76%) e conversioni di cicloesano del 90% dopo 6h di reazione a 100°C e sotto la pressione di 10 atm di aria. L'uso di NHPI aumenta la velocità di reazione ma non ne aumenta la selettività. La reazione richiede un co-catalizzatore come acetato di Co o Mn o entrambi e viene condotta in acido acetico a causa della limitata solubilità di NHPI in solventi non polari. Nonostante la grande novità rappresentata da questo processo, finora non è stato portato a livello industriale poiché richiede grandi quantità di catalizzatore che si decompone a ftalimide che non può essere riciclata, senza dimenticare che viene ancora usato acido acetico come solvente, con i problemi che ne derivano.

[1, 12]

#### **4.5.5 Catalisi eterogenea**

Sono stati proposti numerosi catalizzatori eterogenei per l'ossidazione diretta, ma la maggior parte di loro danno come prodotto principale cicloesano e cicloesanone, mentre l'AA rimane un prodotto minoritario. Si possono usare ossidi o cationi metallici e complessi incorporati in matrici inorganiche (carboni attivi, zeoliti, alluminofosfati o allumina o silice). L'attività di questi sistemi è fortemente influenzata dal solvente scelto che determina la polarità del mezzo; inoltre è importante l'idrofobicità del supporto dato consente una rapida espulsione dei prodotti ossidati. Un aspetto negativo comune ai sistemi studiati è il leaching del catalizzatore, che non consente di avere una catalisi completamente eterogenea con relativi problemi nelle fasi purificazione successive.

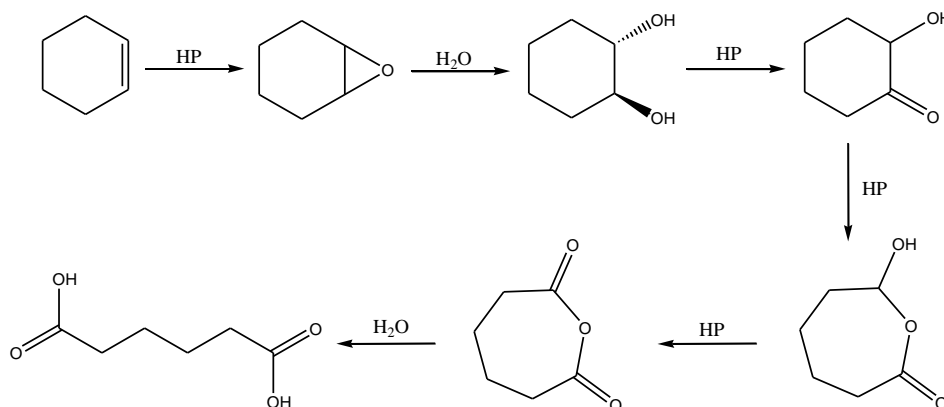
[1]

#### **4.6 Ossidazione diretta del cicloesene**

Il cicloesene è già usato come precursore per la sintesi in due step dell'AA e ovviamente il suo utilizzo in una sintesi one step con ossidanti a minor impatto ambientale sarebbe una valida alternativa all'attuale processo. Il cicloesene può essere ottenuto per parziale

riduzione del benzene, parziale de-idrogenazione del cicloesano o deidroalogenazione di cicloesilalidi.

La reazione one step che finora ha dato i risultati migliori prevede l'impiego di HP come ossidante, ma il problema principale che ne blocca lo sviluppo industriale è proprio l'alto costo dell'HP, oltre che alla non facile disponibilità del cicloesene.



Schema 4.3: Meccanismo dell'ossidazione diretta del cicloesene ad AA

Da letteratura, si può notare che la maggior parte delle reazioni avviene in un sistema bifasico composto da cicloesene e da una soluzione di HP al 30%, in presenza di catalizzatori omogenei a base di tungsteno e di un PTC. Per esempio Sato et al. hanno descritto una reazione di ossidazione efficiente utilizzando quanto descritto sopra, senza l'uso di solventi e alla temperatura di 75-90°C, ottenendo una resa quasi quantitativa e impiegando solo un piccolo eccesso di HP rispetto alla quantità teorica. In questa sintesi, il W reagisce con l'HP e la specie perossosanionica che si forma, viene estratta nella fase organica dal catione di ammonio quaternario del PTC, quindi la reazione di ossidazione può avvenire generando anche la forma ridotta del catalizzatore che torna così nella fase acquosa iniziale. Il problema di questo processo è la degradazione ossidativa dei leganti organici in sali di ammonio e dall'instabilità di alcuni catalizzatori. Successivi proposero una miglioria a tale processo trovando un'alternativa ai PTC a base di sali di ammonio quaternari che sono anche tossici e costosi. In particolare, sono stati utilizzati come leganti del W degli acidi organici in grado di provvedere al trasferimento di fase della specie perossidata dalla fase acquosa a quella organica. Questa soluzione consente di ottenere AA puro al 99% e rese che vanno dall'80 all'88% in base all'acido organico utilizzato.

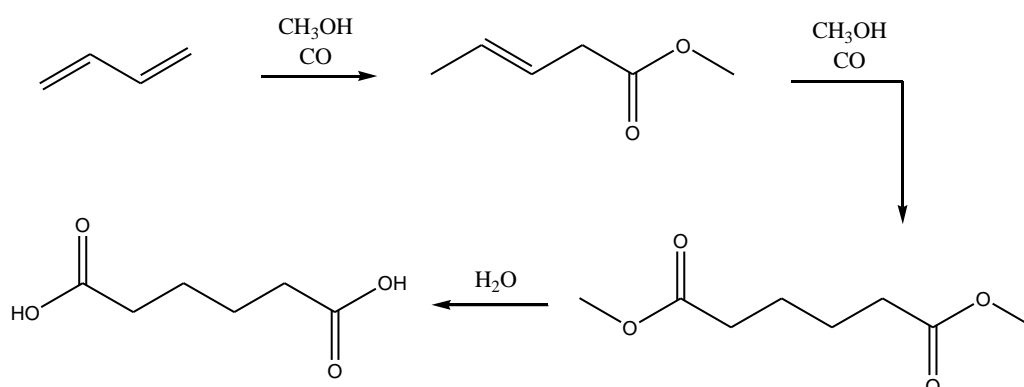
Nonostante gli ottimi risultati, come già detto, questo processo e altri studiati, non sono stati sviluppati oltre il livello del bench scale a causa del costo dell'HP che non consente di ottenere un sufficiente ricavo economico.

[1, 13]

## 4.7 Sintesi alternative da altre molecole

### 4.7.1 Butadiene

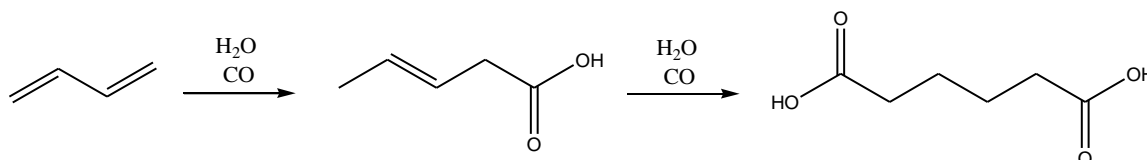
La sintesi dell'AA può essere eseguita anche mediante metossicarbonilazione del butadiene secondo un processo sviluppato da BASF che prevede l'aggiunta di CO e metanolo in due step e un'ultima fase di idrolisi del dimetiladipato formatosi per ottenere il diacido.



Schema 4.4: Sintesi dell'AA a partire da butadiene tramite metossicarbonilazione

Il processo usa un catalizzatore a base di Co in fase omogenea con della piridina necessaria per evitare reazioni di oligomerizzazione. La resa totale in AA è del 72% riferita al butadiene con purezza del prodotto del 99,9%; i principali sottoprodotti sono metil valerato e dimetil esteri degli acidi dicarbossilici a quattro atomi di carbonio, che possono trovare impiego in altre applicazioni. BASF non ha proseguito lo sviluppo a livello industriale di questo processo per motivi economici e tecnici, come, ad esempio, il costo da sostenere per lavorare a pressioni che vanno dalle 150 atm del secondo step alle 300 atm del primo.

Una variante studiata da DuPont e DSM consiste nell'idrossicarbonilazione del butadiene con CO e acqua, a 100°C e 80 atm, con risparmi dal punto di vista delle materie prime in quanto non serve più il metanolo, presentando però un problema dal punto di vista del costo dei catalizzatori e del loro difficile recupero.



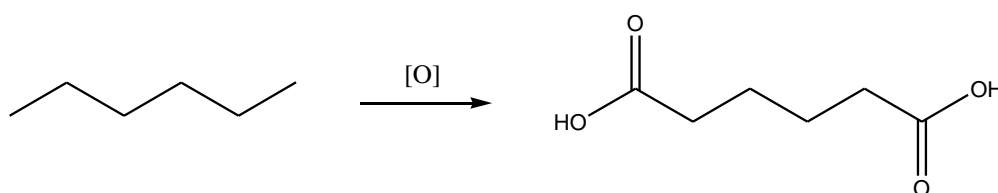
Schema 4.5: Sintesi dell'AA a partire da butadiene tramite idrossicarbonilazione

La variante principale alla metossicarbonilazione è però quella sviluppata da Rhone Poulenc e Shell Chemicals, che hanno messo a punto un nuovo catalizzatore in grado di convertire il butadiene in AA con CO e acqua, sfruttando il fatto che le mono-olefine non vengono carbossilate, consentendo in questo modo l'uso di frazioni di C<sub>4</sub> grezze come materiale di partenza. Questo nuovo processo si è però fermato al livello di bench-scale: il limite all'industrializzazione è dato dalla complessità del catalizzatore necessario, composto da metalli preziosi e fosfine, che sono leganti costosi.

[1]

#### 4.7.2 n-Esano

L'ossidazione dei carboni terminali di alcani lineari è un'importante sfida della catalisi odierna; in particolare, l'ossidazione diretta dell'n-esano sul C1 e sul C3 porterebbe direttamente ad AA, ma, per quanto riguarda questa via di sintesi, si ha anche il problema della scarsa reperibilità del reagente stesso che deriva principalmente da impianti di cracking nei quali viene facilmente convertito a benzene, riducendone la disponibilità.



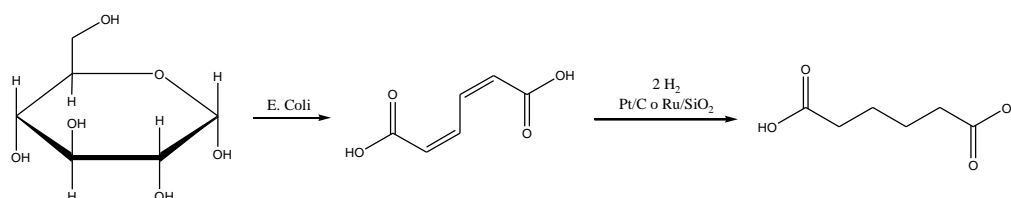
*Schema 4.6: Sintesi one-step dell'AA da n-esano*

Per eseguire questa reazione è possibile usare enzimi muniti di centri attivi contenenti ferro che reagiscono con aria dando AA a partire da n-esano con elevata selettività (prossima al 100%), ma il tentativo di replicare queste proprietà in sistemi non biologici da impiegare in impianti industriali ha dato scarsi risultati. Sono state fatte prove con sistemi chimici che prevedono l'uso di Mn-porfirine, Co e Mn alluminofosfati o supportati su zeoliti, senza però mai raggiungere rese in AA maggiori del 35% e ottenendo spesso come prodotti secondari esanolo, esanale e metil-butil chetone.

[1]

### 4.7.3 Glucosio

Draths and Frost hanno proposto una sintesi in due stadi dell'AA a partire da D-glucosio. Il processo consiste in un primo step di conversione dello zucchero ad acido cis-cis muconico ad opera di *Escherichia Coli* modificati geneticamente, seguito da un passaggio di idrogenazione con un catalizzatore a base di Pt su carbone attivo, operando a temperatura ambiente e 35 bar di H<sub>2</sub>, oppure con nanoparticelle di Pt-Ru supportato su silice a 80°C e 30 bar.



*Schema 4.7: Passaggi della sintesi di AA a partire da D-glucosio*

I valori di resa del primo step sono intorno al 25%, buon risultato per un processo biotecnologico, quelli del secondo passaggio, per entrambi casi, sono del 95%. Questa via di sintesi a partire da glucosio presenta vantaggi ambientali ed economici, in quanto si utilizza una fonte rinnovabile che si può ricavare anche da scarti di lavorazione, ottenendo una materia prima a basso costo e valorizzando al tempo stesso un rifiuto. Il problema principale di questa via è rappresentato però dal costo del prodotto finale che non è ancora competitivo con quello del processo tradizionale. Inoltre lo scale-up e il

processo biotecnologico necessitano ancora di miglioramenti per effettuare produzioni su larga scala.

[1, 14, 15]

#### **4.8 Conclusioni riguardanti le possibili vie alternative**

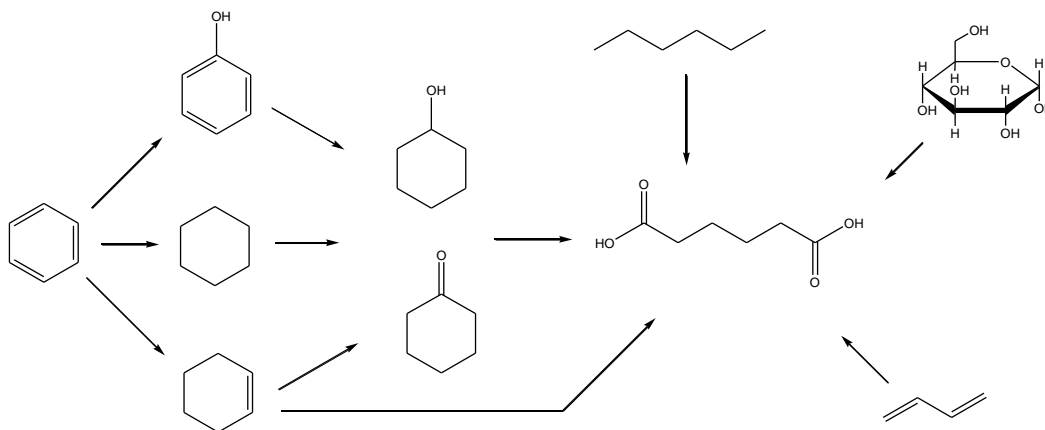
Come si può notare dalle alternative mostrate in questo capitolo, gli studi riguardanti nuovi processi per la produzione di AA sono numerosi, alcuni hanno portato a vie più “green”, ma solo pochi esempi sono veramente sostenibili dal punto di vista sia ambientale che economico.

Il fattore limitante principale è quello economico. La via di sintesi da glucosio è quella con maggior carattere “green”, ma il costo del prodotto finale è ancora troppo elevato. Anche la sintesi diretta dell’AA da cicloesene rispetta i principi della Green Chemistry, ma l’impiego di ingenti quantità di HP rende il processo non competitivo economicamente.

L’ostacolo principale agli altri processi proposti riguarda l’uso di acido acetico come solvente, fatto che richiede spese ulteriori per l’adeguamento delle apparecchiature dell’impianto.

La via più sostenibile sarà quella che riuscirà ad impiegare un reagente di partenza a basso costo, magari proveniente da fonti rinnovabili, con aria o ossigeno come agente ossidante e usando acqua come solvente.

La ricerca di un processo alternativo che sia sostenibile da tutti i punti di vista è molto attiva, sia per quanto riguarda il miglioramento delle vie già esplorate, che l’esplorazione di nuove vie di sintesi.



Schema 4.1 Visione d’insieme delle vie di sintesi alternative per la produzione di AA

## 5. INTRODUZIONE ALLA PARTE SPERIMENTALE

### 5.1 Aspetti dell'ossidazione catalitica selettiva in fase liquida

Le reazioni di ossidazione catalitica di idrocarburi sono di estrema importanza dal punto di vista scientifico, tecnologico e commerciale per l'ottenimento dei building blocks dell'industria petrolchimica.

Trattandosi di processi di produzione che riguardano quantità nell'ordine di milioni di tonnellate l'anno, anche l'aspetto della loro sostenibilità acquisisce un notevole rilievo.

Nella tabella seguente sono indicati i principali chemicals, le quantità prodotte in un anno e gli ossidanti utilizzati per la loro sintesi (casella crocettata):

Prodotto	Produzione (MT/year)	Aria	O <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	ROOH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Acido tereftalico	44	x					
Formaldeide	19	x					
Ossido di etilene	18		x				
1,2-dicloroetano	18	x	x		x		
Ossido di propene	8				x	x	x
Cicloesano	6	x	x				
Vinil Acetato	6	x	x				
Acilonitrile	6	x					
Stirene	5	x	x				
Fenolo/Acetone	5	x					
Anidride Ftalica	5	x					
Acido Acrilico	5	x					
MTBE	4		x				
Acido Adipico	3			x			
Anidride Maleica	2	x					
Acido Cianidrico	2	x					

Tabella 5.1 Chemicals organici prodotti mediante ossidazione [6]



Prima di procedere all'analisi degli aspetti principali dell'ossidazione catalitica, è opportuno precisare la differenza tra Green Chemistry e Chimica Sostenibile.

Con Green Chemistry si intende la tendenza a realizzare processi che non producano inquinamento o ne producano solo in piccole quantità, utilizzando sostanze non pericolose né per l'uomo né per l'ambiente, preferibilmente di natura rinnovabile e nelle minime quantità possibili, così come la richiesta energetica. Il problema principale della Green Chemistry risiede però nel fatto che non sempre è possibile seguirne i principi, in parte o in toto, dal momento che la loro applicazione può essere svantaggiosa dal punto di vista economico e addirittura difficilmente o totalmente inapplicabile nell'aspetto tecnico. Per questo motivo, col passare degli anni si è compreso che non è sufficiente che un processo sia semplicemente "Green", poiché deve essere soprattutto "Sostenibile".

Con Chimica Sostenibile si intende infatti un concetto più generale, che comprende aspetti economici, sociali e ambientali: un processo deve generare un utile e ottimizzare l'uso delle risorse, tenendo conto delle necessità della società (come il lavoro) e riducendo il suo impatto sull'uomo e sull'ambiente. L'aspetto della sicurezza è certamente uno di quelli su cui si pone molta attenzione e può essere migliorato seguendo alcune parole chiave che aiutano allo stesso tempo a migliorare la sostenibilità economica ed ambientale di un processo:

1. Intensificazione: ridurre al minimo le dimensioni delle apparecchiature conservando la stessa produttività; evitare l'uso di sostanze tossiche e se ciò non è possibile, diminuirne l'uso e produrle e usarle in situ.
2. Sostituzione: sostituire sostanze pericolose con altre che non lo siano o almeno lo siano in misura minore; utilizzare processi più sicuri dal punto di vista chimico e ingegneristico.
3. Limitazione: cercare di limitare i potenziali danni derivanti da un incidente.
4. Semplificazione: ridurre la complessità di un processo rendendolo più facilmente gestibile ed eliminare il più possibile le fonti di errore.

Dal punto di vista della sostenibilità, quindi, la catalisi ossidativa mostra grandi possibilità di miglioramento, specialmente se si vanno a seguire le seguenti linee guida per la ricerca:

- Studio di nuovi processi per la sintesi di intermedi e monomeri da alcani anziché da alcheni e aromatici (i building blocks tradizionali);

- Nuovi sistemi catalitici eterogenei per le ossidazioni in fase liquida che consentano l'uso di ossidanti migliori dal punto di vista ambientale;
- Lavorare in condizioni di reazione che minimizzino la produzione di rifiuti migliorando selettività e produttività;
- Integrazione dell'ossidazione con processi precedenti per la sintesi dell'ossidante necessario o con processi a valle per la trasformazione dei prodotti ossidati.

L'aspetto catalitico è molto importante perché l'uso di catalizzatori può permettere di evitare reazioni stechiometriche (riducendo la quantità di solvente e di rifiuti prodotti), intensificare i processi (lavorando con reattori di minori dimensioni e in modo continuo piuttosto che discontinuo), operare in condizioni più blande (minor temperatura e pressione), ridurre il consumo energetico e ottenere migliori selettività (riduzione del numero e del costo delle operazioni di separazione e purificazione).

La catalisi omogenea presenta grandi vantaggi in termini di selettività e possibilità di modulare le caratteristiche del catalizzatore (tramite la sua composizione) in maniera fine, ma a livello industriale è molto meno diffusa della catalisi eterogenea principalmente a causa dei costi di recupero del catalizzatore stesso (separazione e riuso) e della bassa produttività per unità di volume del reattore. Inoltre l'uso di complessi organometallici pone forti limitazioni alle condizioni operative compatibili con la loro stabilità, di conseguenza spesso è necessario lavorare in soluzioni diluite (con minor produttività) e il costo del legante stesso può essere molto elevato.

Per queste ragioni si preferiscono sviluppare processi che utilizzano catalizzatori eterogenei.

Un'alternativa che suscita sempre più interesse è la biocatalisi, che presenta caratteristiche che rispondono alle necessità indicate dalla chimica sostenibile: le reazioni spesso sono condotte in acqua con temperature e pressioni molto blande, il catalizzatore è dotato di elevata attività, la selettività chimica, regiochimica e stereochimica ottenibili sono molto alte anche con substrati che presentano multifunzionalità, senza necessitare della presenza di gruppi protettori o attivatori. Tutto questo consente di avere processi più attraenti dal punto di vista ambientale ed economico, grazie alla loro maggior semplicità. Tuttavia la biocatalisi, utilizzando principalmente enzimi e altri sistemi di origine biologica, mostra enormi problemi per quanto riguarda la scalabilità dei processi a causa della delicatezza e fragilità dei catalizzatori stessi.

Anche il tipo di ossidante usato influisce notevolmente sulla sostenibilità di un processo. Gli ossidanti stechiometrici come acido nitrico, cloro, permanganati o dicromati, possono

essere molto efficaci ma comportano anche degli svantaggi, come la produzione di ingenti quantità di coprodotti da separare e smaltire opportunamente.

Un ossidante alternativo può essere il perossido di idrogeno in quanto mostra un elevato contenuto di ossigeno attivo e come co-prodotto genera solo acqua. L'impiego di HP comporta o può comportare diversi svantaggi:

- l'acqua potrebbe dare problemi con alcuni prodotti nella miscela di reazione,
- richiede un catalizzatore per essere attivata poiché è un debole ossidante (ma alcuni catalizzatori possono mostrare bassa selettività di azione verso l'ossidante stesso),
- dalla sua decomposizione potrebbero generarsi grandi quantità di ossigeno puro causando un inaspettato aumento di pressione all'interno del reattore e problemi di infiammabilità in presenza di sostanze organiche,
- se impiegata in largo eccesso rispetto la quantità stechiometrica comporta un grande aumento del costo del prodotto finale.

Anche gli idroperossidi organici presentano problemi analoghi, come la formazione nell'ambiente di reazione del corrispondente acido carbossilico o il suo sale che deve quindi essere eliminato dal prodotto finale; inoltre questi composti sono costosi e pericolosi a causa della loro instabilità.

Un'altra opportunità è quella di usare aria o direttamente ossigeno come ossidanti, eliminando la complicazione della produzione di co-prodotti che possono generare problemi nella miscela di reazione. In particolare, l'impiego dell'ossigeno anziché dell'aria consente una notevole riduzione del volume degli effluenti gassosi che devono essere trattati per lo smaltimento e in alcuni casi permette anche di migliorare la selettività e la produttività del processo, migliorando il contatto coi reagenti e il trasferimento di massa nel caso ci siano più fasi. Lavorando con ossigeno puro, inoltre, servono minori pressioni operative rispetto il caso in cui si usi aria e anche l'eventuale combustione degli effluenti è facilitata siccome i componenti della miscela gassosa sono più concentrati e non è richiesto un catalizzatore nel combustore, il tutto con una riduzione significativa dei costi operativi. Questa scelta comporta però anche alcuni svantaggi: il costo dell'ossigeno è maggiore di quello dell'aria e diminuisce la sicurezza del processo a causa della maggior possibilità di formazione di miscele infiammabili.

Nonostante ciò, ossigeno e aria rimangono gli ossidanti migliori dal punto di vista ambientale.

Altro aspetto fondamentale da considerare nello studio di processi di ossidazione è la scelta della fase in cui operare, ovvero se in fase gas (VPO) o in fase liquida (LPO). Di seguito vengono riportate le principali differenze.

La VPO in genere richiede temperature tra i 300 e i 500°C, molto più alte di quelle della LPO (140-170°C). Altro importante fattore di differenza, è la grande differenza di densità tra le due fasi: quella maggiore della fase liquida, in genere provoca una maggiore produttività, con differenze anche di un ordine di grandezza tra le rese spazio-tempo.

Le temperature più alte causano una maggior possibilità di rottura dei legami C-C portando alla formazione di molecole più piccole, inoltre prodotti di combustione come CO e CO<sub>2</sub> si formano in grandi quantità, col risultato di avere una minor selettività della reazione. Dal punto di vista ingegneristico, le ossidazioni in fase liquida sono più semplici: in genere sono condotte in CSTR o colonne a bolle, col vantaggio di un miglior scambio di calore; i reattori per VPO sono invece letti fissi tubolari o reattori multitubolari, più costosi da fabbricare.

Il controllo di una reazione LPO è più semplice, con minor possibilità di runaway e gli idrocarburi processabili in fase liquida sono molto più numerosi di quelli adatti alla fase gas.

Nelle ossidazioni catalitiche in fase gas è possibile usare catalizzatori solidi che possono avere un'elevata area superficiale, anche se presenti come piccole masse ben impaccate, mentre i processi LPO prevedono quasi sempre catalizzatori omogenei che comportano difficoltà nella fase di separazione e recupero, aumentando i costi, ma presentano una facile modulazione delle proporzioni relative dei loro componenti e in alcuni casi è addirittura agire sulla loro composizione e concentrazione durante la reazione.

In genere lavorare in fase gas è più economico rispetto la fase liquida, ma spesso la bassa selettività delle reazioni VPO riduce drasticamente questo vantaggio.

[6, 17, 18]

## **5.2 Scopo del lavoro di tesi**

Il presente lavoro di tesi è diviso in due parti, entrambe riguardanti vie di sintesi alternative per la produzione di AA.

La prima parte riguarda lo studio del secondo passaggio di una via di sintesi in due step che parte da cicloesene e che ha come intermedio l'1,2-cicloesandiolo. In particolare, è stato studiato un catalizzatore eterogeneo a base di nanoparticelle di oro supportate su magnesia per il cleavage ossidativo in fase liquida del diolo con ossigeno in ambiente basico. La scelta delle condizioni di reazione, del sistema catalitico eterogeneo e dell'ossigeno come ossidante, fa sì che il processo considerato possa rispondere ad alcuni punti delle linee guida per il miglioramento di processi ossidativi.

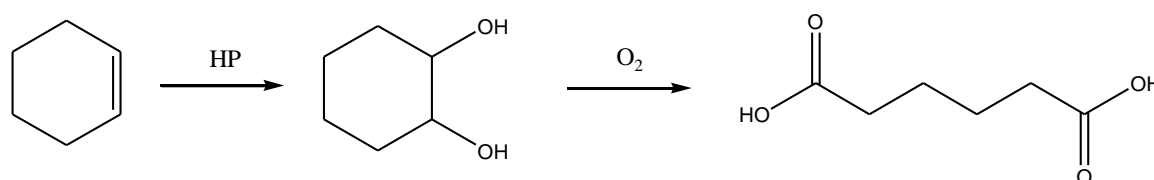
La seconda parte sperimentale, invece, tratta il processo di sintesi dell'AA a partire da cicloesanone mediante l'ossidazione con HP a  $\epsilon$ -caprolattame e la successiva ossidazione ad AA. Nello specifico, si è studiato il meccanismo di reazione del primo step in quanto evidenze sperimentali di lavori precedenti, hanno mostrato la presenza di un cammino di reazione differente da quello tipico di un'ossidazione Baeyer Villiger. In questa parte, si è studiato l'effetto di alcuni catalizzatori eterogenei a base di acidi di Lewis sui prodotti ottenibili nel primo stadio ossidativo.

L'aspetto principale di entrambe le vie indagate è l'assenza dell'acido nitrico nell'ossidazione dei reagenti ad AA, che viene invece sostituito da ossidanti a minor impatto ambientale abbinati a catalizzatori eterogenei in grado di lavorare in ambiente acquoso.

## - PRIMA PARTE SPERIMENTALE -

### 6. OSSIDAZIONE DI 1,2-CICLOESANDIOLO AD ACIDO ADIPICO CON OSSIGENO MOLECOLARE

La prima parte del presente lavoro di tesi è stata dedicata al proseguimento dello studio della sintesi di AA a partire da cicloesene, mediante un procedimento che prevede due step: il primo consiste nella ossidazione del reagente di partenza a trans-1,2-cicloesandiolo (CHD) con HP, mentre il secondo passaggio prevede il cleavage ossidativo dell'intermedio ad AA utilizzando ossigeno come ossidante finale.



*Schema 6.1: Sintesi dell'AA in due step a partire da cicloesene tramite CHD*

Il primo step di ossidazione del cicloesene è già stato studiato e ottimizzato dal gruppo di ricerca ed è stato pubblicato anche un brevetto al riguardo. Come riportato nel capitolo 4, questa reazione è già stata studiata da Sato et al., ma con lo scopo di sintetizzare direttamente l'AA attraverso una reazione one step con l'utilizzo del solo HP; l'eccesso di ossidante richiesto per ottenere risultati soddisfacenti ne impedisce però l'applicazione a livello industriale a causa dei costi elevati.

Per questa ragione, il lavoro di ricerca è stato dedicato allo studio di un processo costituito da due step di ossidazione distinti, uno con HP e uno con ossigeno, allo scopo di ridurre la quantità del primo ossidante da impiegare e ottenendo così un processo competitivo con quello tradizionale.

Il lavoro svolto in laboratorio è stato dedicato al proseguimento dello studio di sistemi catalitici eterogenei per il passaggio di scissione ossidativa del CHD ad AA con l'impiego di ossigeno, in particolare ci si è concentrati su sistemi a base di nanoparticelle di Au supportate su MgO.

## **6.1 Primo step**

La diidrossilazione di cicloesene può essere eseguita mediante l'uso di diversi ossidanti, come  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{OsO}_4$ , acido peracetico o acido m-cloroperbezoico. In ogni caso, l'efficienza atomica di questi ossidanti è bassa e formano in quantità equimolare i corrispondenti composti deossigenati.

In letteratura sono riportati anche esempi di diidrossilazioni di olefine condotte con HP e catalizzate da complessi di metalli di transizione come Ti, Mo e W, per esempio  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , eteropoliacidi o  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$ , ma spesso la selettività non è molto alta a causa della formazione di sottoprodotti derivanti dalla rottura di legami C-C. Inoltre questi sistemi richiedono solventi organici, a volte anche clorurati. L'uso di zeoliti o altri catalizzatori eterogenei, permette la conduzione della reazione senza solventi organici, ma con selettività minori del 60% a causa della formazione di epossidi, alcoli, chetoni e eteri.

L'uso di acido solfonico supportato su resine, facilmente riciclabili, ha portato a ottimi risultati negli studi di Sato et al., conducendo l'ossidazione con HP al 30% a  $70^\circ\text{C}$  e senza l'uso di altri solventi, ottenendo fino al 98% di resa di CHD (mediante un intermedio epossidico). Il procedimento richiede però 20 h di tempo di reazione per ottenere il risultato descritto.

Il lavoro precedente del gruppo di ricerca, ha portato all'ottimizzazione della diidrossilazione del cicloesene secondo una reazione di trasferimento di fase condotta in assenza di solvente che è risultata essere molto selettiva.

La fase organica è il cicloesene stesso mentre quella acquosa è costituita da HP in soluzione al 30%; il contatto tra le varie specie è agevolato da un catalizzatore di trasferimento di fase (PTC), che in questo caso è Aliquat 336, vale a dire un sale di ammonio quaternario con catene alchiliche lineari da 10 e 8 atomi di C. La reazione è catalizzata da  $\text{H}_2\text{WO}_4$  e come co-catalizzatore si è usato  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . La particolarità della sintesi consiste nella capacità di riuscire a fermare l'ossidazione al diolo, piuttosto che farla proseguire fino a prodotti di ossidazione successiva come 1,2-cicloesandione o 2-idrossicicloesano principalmente, agendo semplicemente sulla temperatura che non deve superare i  $70^\circ\text{C}$ . Dal brevetto nato da questi studi, si può notare che il miglior risultato ottenuto è stato quello avente conversione del cicloesene del 97% con selettività verso il trans-1,2-cicloesandiolo del 99% in soli 86 minuti di reazione. I rapporti molari ottimali sono risultati essere  $\text{H}_2\text{WO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{PTC}:\text{cicloesene}:\text{HP}$  pari a 1:0,5:1:100:116.

[19, 20, 21]

## **6.2 Secondo step**

Il secondo passaggio di ossidazione può essere condotto in diversi modi:

- con HP e catalizzatori a base di W sia omogenei che eterogenei
- con O<sub>2</sub> e catalizzatori a base di V (V)/(IV), Cu(II)/(I), Fe(III)/(II), Ce(IV)/(III), Mn o Co(III)/(II), eteropoliacidi di tipo Keggin o metalli supportati (Ru, Pd, Pt...).

I risultati riportati in letteratura mostrano però come problema principale quello della selettività, oltre alla difficoltà in alcuni casi, di separazione del catalizzatore.

Il gruppo di ricerca ha già studiato diversi sistemi catalitici alternativi che potessero essere in grado di ossidare il diolo ad AA con buona resa e selettività.

In precedenti lavori di tesi di dottorato e laurea magistrale, sono stati provati i seguenti sistemi: rutenio idrossido supportato su  $\gamma$ -allumina, eteropoliacidi di tipo Keggin sostituiti con vanadio e oro metallico nanoparticellare supportato su titania.

Gli eteropoliacidi sono sistemi catalitici omogenei in acqua che hanno mostrato una buona selettività verso l'AA, ma il prodotto dà reazioni consecutive di esterificazione con il CHD che ne impediscono l'esatta determinazione. Inoltre il catalizzatore è stato impiegato in alte concentrazioni ed essendo omogeneo necessita di un particolare trattamento per la sua rimozione della miscela di reazione, aspetti che ne sfavoriscono l'uso come catalizzatore industriale, quindi sono stati sospesi ulteriori studi.

I catalizzatori a base di rutenio su allumina hanno presentato una scarsa selettività verso l'AA, fatto dovuto probabilmente alla formazione di 1,2-cicloesandione come intermedio, dal quale partono una serie di reazioni parallele che competono con la formazione del diacido voluto, mentre l'intermedio chiave è il 2-idrossicicloesano, che si ossida ad AA in ambiente basico anche in assenza di catalizzatore.

Dallo studio dei catalizzatori a base di oro nanoparticellare si è potuto affermare che il percorso di reazione è analogo a quelli a base di rutenio, con la differenza che non si ha la formazione dell'acido 1-idrossicicloesanoico a pH > 13. In particolare, il catalizzatore ha dimostrato di non essere coinvolto nello stadio di ossidazione del 2-idrossicicloesano ad AA, permettendo di avere una maggiore selettività verso la reazione voluta in quanto già attivo a pH inferiori.

[20, 22]



## 7. CATALIZZATORI A BASE DI NANOPARTICELLE D'ORO

Lo studio di catalizzatori a base di oro è cresciuto notevolmente negli ultimi anni in seguito alla dimostrazione che la sua reattività cresce notevolmente se utilizzato sotto forma di particelle nanometriche.

L'oro, infatti, non è un metallo attivo dal punto di vista catalitico se usato come materiale bulk poiché presenta scarsa tendenza al chemisorbimento e la ragione di questo comportamento è da ricercare nella sua configurazione elettronica che è di tipo  $5d^{10}6s^1$ .

L'adsorbimento chimico su di un metallo di transizione è reso possibile dall'interazione della banda d del metallo e gli orbitali di frontiera dell'adsorbato, cioè gli orbitali HOMO e LUMO, con formazione di un livello di legame e uno di antilegame: più orbitali di antilegame saranno riempiti, minore sarà la forza dell'adsorbimento chimico. Dal punto di vista catalitico, la forza dell'adsorbimento chimico deve essere sufficientemente forte da poter consentire un'interazione efficace, ma non troppo, in modo da evitare un eccessivo trattenimento della molecola di adsorbato sulla superficie del metallo, che ne ridurrebbe l'attività catalitica per occupazione dei siti attivi. È necessario quindi che siano occupati sia gli orbitali di legame, che alcuni orbitali di antilegame mediante un contributo di retrodonazione degli elettroni del metallo, in modo da indebolire i legami della molecola adsorbita e abbassare l'energia di attivazione della reazione desiderata.

A causa della configurazione elettronica  $5d^{10}6s^1$ , quando l'oro metallico bulk adsorbisce una molecola sulla sua superficie, presenta un forte effetto di retrodonazione verso l'orbitale di antilegame che si forma, causando un'interazione molto debole con l'adsorbato che quindi si staccherà velocemente non consentendo l'attivazione dei legami.

Inoltre l'oro presenta un nucleo molto pesante che causa una contrazione degli orbitali più interni, gli s e i p, mentre quelli più esterni sono espansi, di conseguenza l'orbitale 6s è molto contratto e stabilizzato, sfavorendo ulteriormente l'interazione con gli orbitali di frontiera delle molecole adsorbite.

Le caratteristiche catalitiche dell'oro variano notevolmente se si presenta sotto forma di nanoparticelle supportate. I cluster presentano più atomi esterni che interni: i primi hanno un numero di coordinazione inferiore e quindi maggiore reattività, e si ha un aumento dei siti difettivi. Di conseguenza, la banda d è meno riempita e minore sarà anche il

riempimento degli orbitali di antilegame dell'adsorbato, consentendo un chemisorbimento sufficientemente forte e una retrodonazione adeguata all'attivazione dei legami della specie adsorbita, rendendo quindi attivo il metallo.

Le caratteristiche del supporto sono molto importanti per determinare le proprietà fisiche e catalitiche delle nanoparticelle d'oro. Il supporto ha il compito di disperdere la fase attiva, di stabilizzarla nello stato in cui è stata preparata, di preservarne le proprietà durante la reazione chimica e i trattamenti ai quali sarà sottoposto il catalizzatore. Le caratteristiche principali sono: alta stabilità termica, elevata area superficiale, buone proprietà meccaniche.

Diversi studi hanno dimostrato che le nanoparticelle d'oro sono buoni catalizzatori per l'ossidazione con ossigeno gassoso di alcoli e dioli in presenza di una base, in fase liquida.

In letteratura esistono alcuni lavori dove catalizzatori a base di Au supportato vengono usati per il cleavage ossidativo di glicoli, come nel caso dell'acido diidrossistearico. Inoltre, questi sistemi sono utilizzati anche per l'ossidazione del 5-idrossimetilfurfurale al corrispondente acido dicarbossilico.

Per questo motivo si è deciso di provare questi sistemi per il secondo passaggio della sintesi dell'AA, ossia il cleavage ossidativo del trans-1,2-cicloesandiolo, utilizzando oro supportato su magnesia in modo da combinare le proprietà redox del metallo con le caratteristiche basiche dell'ossido di magnesio, necessarie per favorire l'attivazione del reagente.

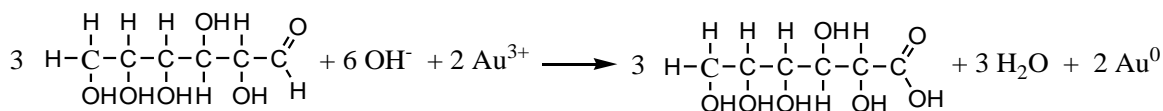
[23, 24, 25]

## **7.1 Sintesi del catalizzatore**

I catalizzatori studiati sono stati preparati mediante Incipient Wetness Impregnation di una sospensione di nanoparticelle d'oro su magnesia.

La scelta del metodo di sintesi delle nanoparticelle è molto importante perché consente di modularne le caratteristiche come forma, dimensioni e loro distribuzione, composizione e grado di agglomerazione (nel caso di sistemi colloidali). Per questo motivo è molto importante seguire scrupolosamente le metodiche, in modo da garantire la riproducibilità dei risultati.

I cluster di oro sono stati preparati tramite sintesi in acqua secondo il metodo brevettato da Colorobbia S.p.A.; il procedimento prevede la riduzione di Au(III) ad opera di glucosio in ambiente basico per NaOH e stabilizzazione delle nanoparticelle con PVP (polivinilpirrolidone) per ingombro sterico.



Schema 7.1: Riduzione dell'oro con glucosio in ambiente basico

L'ambiente alcalino è necessario per incrementare il potere riducente dello zucchero permettendo di ottenere particelle più piccole perché sono presenti più siti di nucleazione e il glucosio in eccesso ricopre i cluster prevenendone l'aggregazione. L'aggiunta di PVP consente stabilizzare ulteriormente la sospensione, oltre ad avere anch'esso un certo potere riducente.

La procedura di sintesi del catalizzatore inizia con la preparazione di una soluzione di Au  $5 \cdot 10^{-3}$  M in 100 ml di acqua distillata. Si comincia sciogliendo un'opportuna quantità di H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> in 10 ml di acqua distillata; in base alla pesata analitica, si calcolano le masse degli altri reagenti secondo i seguenti rapporti molari, tenendo conto delle rispettive purezze:

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

Il PVP e l'idrossido di sodio vengono disciolti in 90 ml di acqua distillata all'interno di un pallone a tre colli, quindi si munisce il contenitore di termometro, condensatore a ricadere, agitatore magnetico (600 rpm) e tappo di gomma. Si pone il pallone in un bagno di glicole a 113°C e quando la soluzione raggiunge i 95°C si aggiunge il glucosio (non prima per evitarne la caramellizzazione) e la soluzione di H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>. Dopo esattamente 2 minuti e 30 secondi, si ferma la reazione mediante raffreddamento veloce in bagno di acqua e ghiaccio fino a temperatura ambiente. La soluzione si presenta di un colore rosso scuro. Per controllare la qualità delle nanoparticelle è necessario misurarne il diametro idrodinamico mediante DLS.

Prima di iniziare l'impregnazione della magnesia, bisogna determinare la quantità di soluzione necessaria per impregnare la massa di supporto voluta con la percentuale in

peso di metallo desiderata. Quindi si concentra la sospensione in modo da non dover compiere più di quattro passaggi di impregnazione: si effettua una centrifugazione in provettoni muniti di filtri di cellulosa a 1700 rpm per non più di 25 minuti, in quanto un tempo di centrifugazione maggiore può portare all'aggregazione delle nanoparticelle.

Il metodo Incipit Wetness Impregnation prevede che la soluzione di metallo sia fatta sgocciolare sul supporto fino al raggiungimento del punto di fango, in modo che il liquido impiegato abbia volume pari a quello dei pori del supporto; quindi si procede all'essiccamento in stufa per rimuovere il liquido di imbibizione. Questo procedimento è ripetuto per non più di quattro volte, fino all'esaurimento della soluzione di nanoparticelle. Il catalizzatore è infine essiccato in stufa a 120°C per una notte, lavato per 30 minuti in acqua distillata bollente per eliminare il PVP adsorbito, e infine è calcinato in atmosfera statica a 200°C per 3 ore. Questo trattamento è necessario anche per prevenire il leaching del catalizzatore al momento del suo utilizzo nella reazione in esame.

Seguendo questa procedura, sono stati sintetizzati catalizzatori Au/MgO con l'1,5% in peso di oro.

[24, 26]

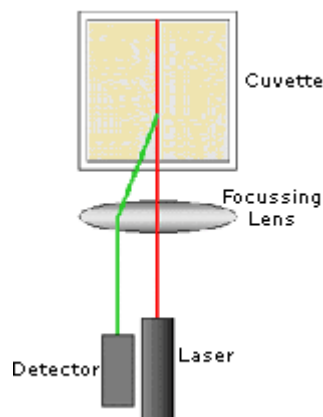
## **7.2 Caratterizzazioni eseguite**

### **7.2.1 Metodi e strumenti utilizzati**

#### *7.2.1.1 Dynamic Light Scattering (DLS)*

La tecnica DLS è stata utilizzata per l'analisi della sospensione di nanoparticelle allo scopo di determinarne il diametro idrodinamico, vale a dire il diametro delle particelle in movimento in una soluzione che comprende la sfera di coordinazione e le eventuali specie adsorbite sulla sua superficie. La tecnica si basa sullo scattering che subisce un raggio laser ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) che colpisce una sospensione colloidale con dimensioni comprese tra i 0,6 nm e i 6  $\mu\text{m}$ : le particelle si muovono di moto browniano con velocità inversamente proporzionale alle loro dimensioni. Dato che l'intensità della luce diffusa dopo aver interagito con le particelle, ha una frequenza di fluttuazione che dipende dalla loro velocità di diffusione, dalla sua misura è possibile ricavare quindi le loro dimensioni. Il detector è posizionato a 173° rispetto la direzione del fascio incidente allo

scopo di rilevare solo le radiazioni retrodiffuse, non considerando quelle generate da scattering multiplo dovute ad una eccessiva concentrazione della sospensione che può dar luogo anche a fenomeni di interazione tra le particelle stesse che ne modificano la velocità di diffusione e quindi la stima delle dimensioni. Di conseguenza, prima di effettuare ogni misura, la sospensione è stata diluita ponendone 20 gocce in 20 ml di acqua distillata.



*Fig. 7.1 Schema dello strumento*

Lo strumento è in grado di fornire una distribuzione statistica delle dimensioni delle nanoparticelle rispetto l'intensità dello scattering, oppure rispetto al volume occupato o rispetto al numero. La rappresentazione tramite l'intensità non è la più significativa in quanto si ha una variazione sui dati dovuti alle particelle più grandi che con il loro scattering vanno a coprire quello delle particelle più piccole, invece con l'elaborazione dei dati in funzione del volume questo effetto non viene considerato. È possibile anche ottenere un indice di polidispersità delle dimensioni delle particelle della sospensione (PDI) compreso tra 0 e 1: più il valore è vicino a zero, più la distribuzione delle dimensioni è monodispersa. In genere si prende come valore limite 0,2 per la monodispersità, tra 0,2 e 0,5 per le mediamente polidisperse, mentre per valori maggiori di 0,6 la distribuzione è polidispersa.

### *7.2.1.2 Spettroscopia di diffrazione a raggi X (XRD)*

La spettroscopia di diffrazione a raggi X è una tecnica molto utile per lo studio di proprietà di massa dei solidi in quanto permette di determinare la cristallinità di un solido o di un suo componente, la stima della grandezza dei cristalliti, il tipo di fasi presenti, le

dimensioni dell'unità di cella e il tipo di atomi che la compongono. La tecnica si basa sulla diffrazione che subisce un fascio di raggi X monocromatici dopo aver interagito con gli atomi del mezzo attraverso cui si propaga, che avviene solo in particolari direzioni, dato che quando i raggi X vengono diffusi dai nuclei possono produrre interferenza costruttiva o distruttiva se le distanze tra i centri diffusori, che devono essere disposti spazialmente in modo regolare, sono dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda dei raggi X. L'effetto complessivo è la diffrazione del fascio iniziale. Data una certa lunghezza d'onda della radiazione incidente e una determinata disposizione degli atomi, si avrà interferenza costruttiva solo per determinati angoli di incidenza, come si può dedurre dalla legge di Bragg:

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

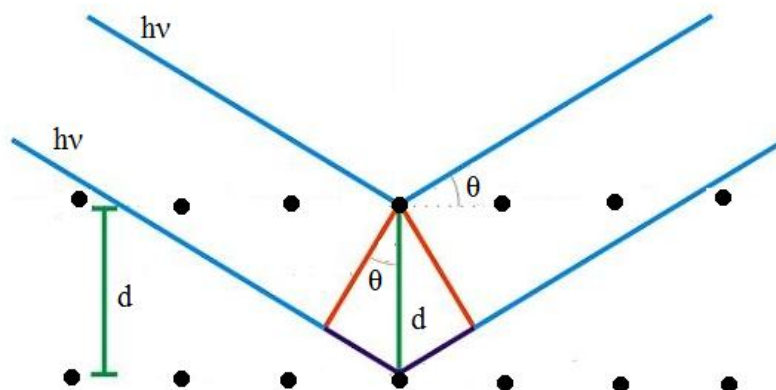
dove:

$n$  è un numero intero detto ordine di diffrazione

$\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione incidente

$d$  è la distanza tra i punti del reticolo

$\theta$  è l'angolo di incidenza del fascio sul reticolo



*Fig. 7.2 Interferenza costruttiva*

La misura consiste nel far incidere il fascio di raggi X sul cristallo secondo diversi angoli e quindi misurare l'intensità del raggio diffratto corrispondente. Nei diffrattogrammi l'intensità è riportata in funzione di  $2\theta$  perché nella pratica si misura l'angolo tra raggio incidente e riflesso, che è due volte l'angolo d'incidenza col piano reticolare.

I limiti di questa tecnica riguardano il tipo di materiale da analizzare, che deve essere cristallino e con cristalli di almeno 2 nm, e la sua concentrazione che deve essere almeno dell'1% in peso.

Con questa tecnica è stato analizzato il supporto delle nanoparticelle, cioè la magnesia che è stata sintetizzata precedentemente in laboratorio per precipitazione di  $\text{MgNO}_3$  mediante metodo idrotalcitico.

Lo strumento utilizzato è un diffrattometro Gragg/Brentano X'pertPro Panalytical, la sorgente di raggi X è un anodo al Cu (radiazione  $K\alpha$  con  $\lambda = 0,15418$  nm), le acquisizioni sono state eseguite tra 5 e 80 °2 $\theta$  con acquisizioni di 2 s ogni 0,1 °2 $\theta$ . Il campione di MgO è stato depositato su di un vetrino ed essiccato per qualche minuto a 120°C prima dell'analisi.

### *7.2.1.3 Microscopia elettronica in trasmissione (TEM)*

La microscopia elettronica in trasmissione è una tecnica che permette di ottenere immagini di ingrandimenti di campioni con una risoluzione limite di 0,2 nm e ingrandimenti da 1000x a 10<sup>6</sup>x. Queste prestazioni si ottengono indirizzando sul campione un fascio di elettroni che possono generare diversi tipi di radiazioni dopo aver interagito con esso: si possono avere elettroni diffusi, raggi X, elettroni Auger ed elettroni trasmessi. Con la microscopia TEM sono rivelati quest'ultimi, ovvero la frazione di elettroni che non subisce interazione col campione che vanno poi a generare un'immagine su di uno schermo. Gli elettroni del fascio sono generati da un filamento di tungsteno mediante emissione termoionica, sono poi accelerati, collimati e infine deviati opportunamente allo scopo di scansionare tutto il campione. La camera portacampione è tenuta ad una pressione di 10<sup>-6</sup> torr.

L'uso di un fascio di elettroni permette di distinguere ed ingrandire oggetti con dimensioni inferiori alla lunghezza della luce visibile.

Grazie a questa tecnica è stata eseguita una valutazione delle dimensioni delle nanoparticelle di Au supportate su MgO. Il campione è stato disciolto in etanolo e trattato con ultrasuoni per 10 min. La sospensione è stata depositata poi su di un "holey-carbon film" sostenuto da una griglia di rame. Il preparato è stato asciugato a 120° C.

Le osservazioni sono state effettuate con un microscopio TEM/ STEM FEI TECNAI F20 a 200 keV.

## 7.2.3 Risultati della caratterizzazione

### 7.2.3.1 Caratterizzazione della sospensione di nanoparticelle con DLS

L'analisi DLS della sospensione ha portato alle seguenti distribuzioni delle dimensioni.

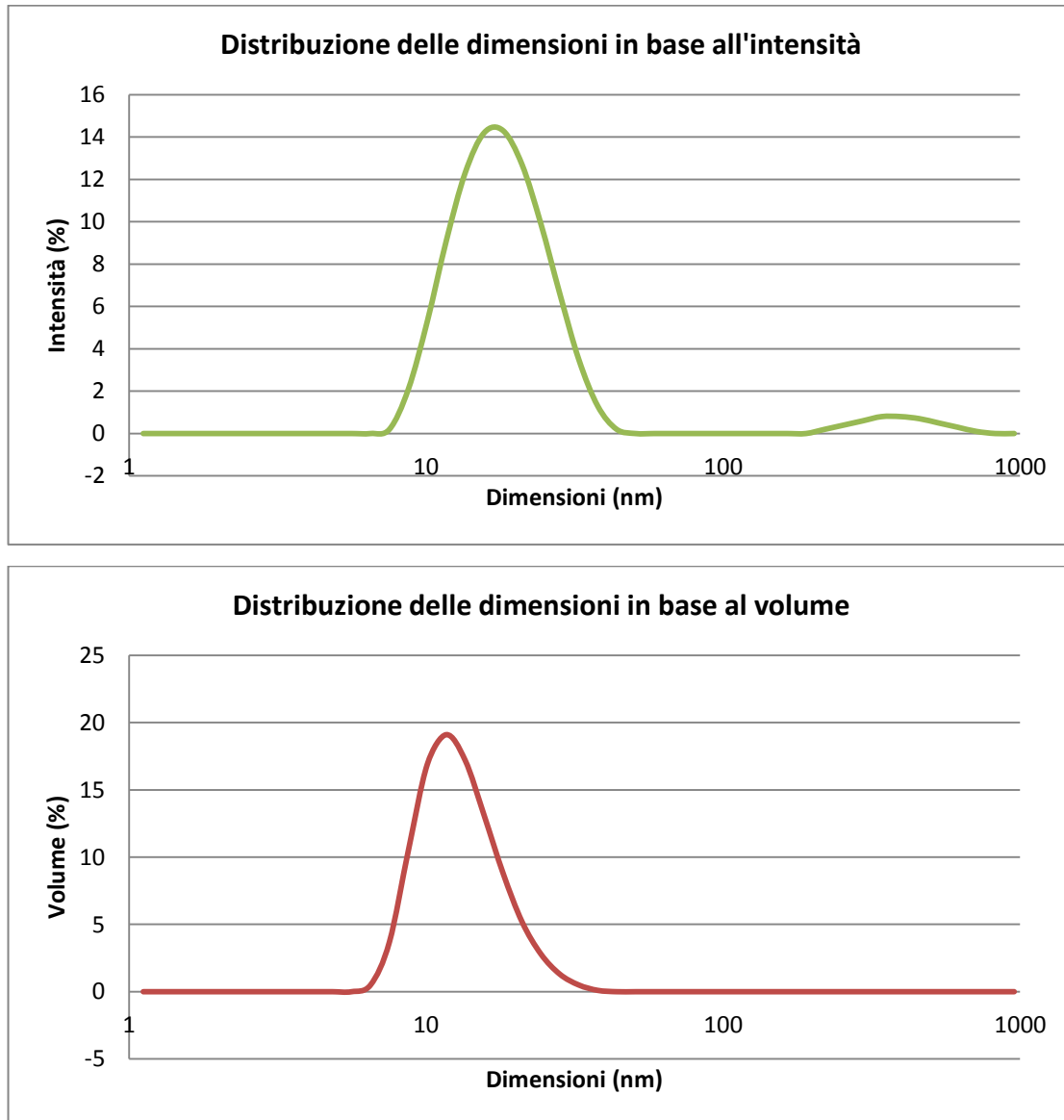


Fig. 7.3: Grafici relativi alla distribuzione delle dimensioni delle nanoparticelle d'Au in sospensione

In genere si prende come valore di diametro idrodinamico da usare per eseguire confronti, quello ricavato in funzione dell'intensità, che è risultato essere pari a 19,86 nm, mentre l'indice PDI è pari a 0,337 a cui corrisponde una distribuzione delle dimensioni mediamente polidispersa.



Il valore di diametro idrodinamico è compatibile con il diametro delle nanoparticelle in sospensione ricavato in precedenti lavori di sintesi tramite XRD, che è pari a 4 nm [24]. Si può quindi dichiarare che la preparazione della sospensione è avvenuta con successo.

### 7.2.3.2 Caratterizzazione del supporto mediante XRD

Lo spettro ottenuto dal campione di supporto mostra esattamente gli stessi riflessi presenti nel database dello strumento.

Riflesso ( $^{\circ}2\theta$ )	Intensità relativa (%)	Piano del reticolo (hkl)
42,9	100,0	002
62,2	55,8	022
78,5	15,1	222

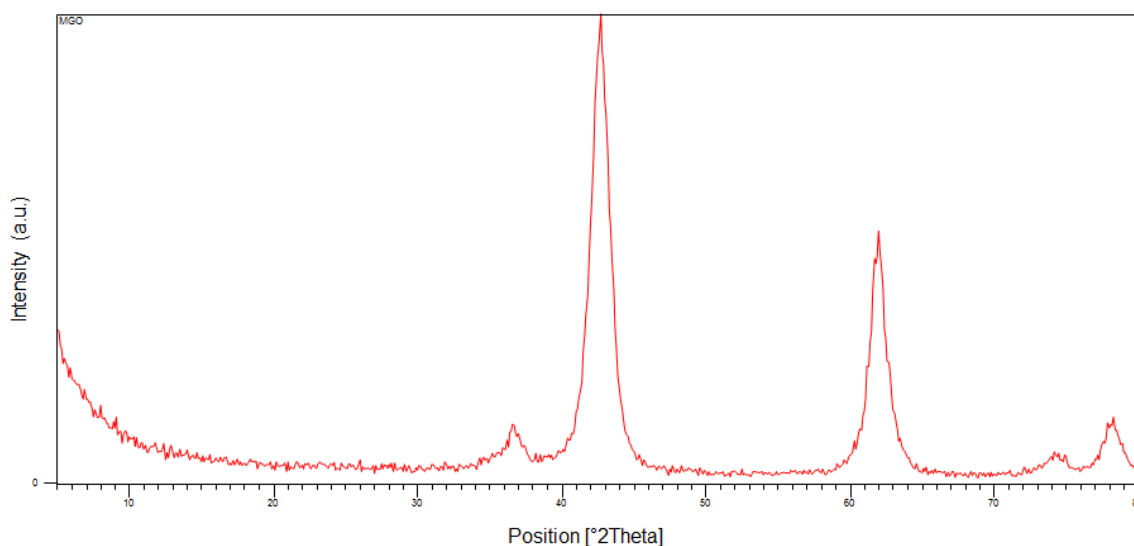
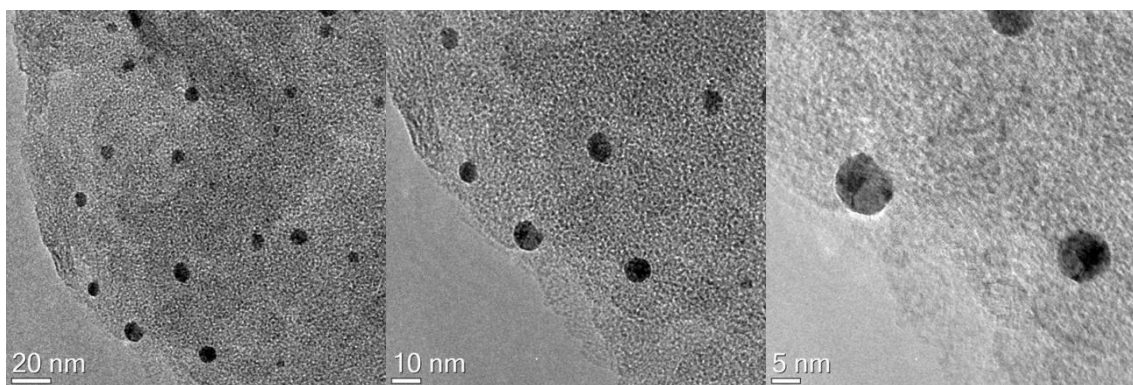


Tabella 7.1 e Fig. 7.3: Riflessi tabulati del MgO e spettro XRD del supporto

### 7.2.3.3 Caratterizzazione del catalizzatore Au/MgO con microscopia TEM

Le immagini ottenute con analisi TEM, mostrano l'effettiva presenza delle nanoparticelle sulla superficie del supporto.



*Fig. 7.4: Immagini del catalizzatore registrate tramite ingrandimenti successivi*

Tramite questa tecnica sono state anche misurate le dimensioni medie delle nanoparticelle supportate che sono risultate essere pari a 6,5 nm ( $\sigma = 2,8$ ; Asimmetria della distribuzione = 0,5).

Si nota un aumento delle dimensioni delle nanoparticelle in seguito al procedimento di impregnazione ed essiccamento, comunque l'incremento è molto limitato se si considera anche la deviazione standard associata alla misura.

Si può quindi affermare che la preparazione del catalizzatore a base di nanoparticelle d'oro supportate su magnesia è stata conclusa con successo.

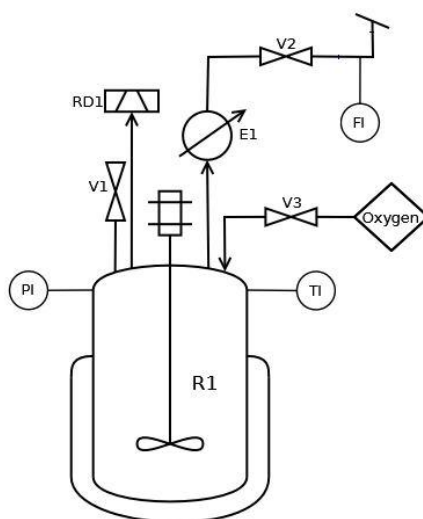
## 8. CONDUZIONE DELLE MISURE SPERIMENTALI

In questo lavoro di tesi, sono state svolte prove allo scopo di valutare l'attività catalitica dei catalizzatori descritti a base di nanoparticelle d'oro supportate su magnesia, e confrontare i risultati ottenuti con quelli di un precedente lavoro di tesi, nel quale sono stati testati catalizzatori a base di nanoparticelle di oro supportate su titania. Al termine di ogni prova, si è proceduto all'identificazione dei prodotti, al calcolo della conversione del reagente di partenza e a quello delle rese dei prodotti conosciuti.

### 8.1 Reattore utilizzato

In laboratorio è stato utilizzato un reattore batch-semibatch da banco, modello Büchi Miniclave. Il reattore è composto da un contenitore in vetro del volume di 100 ml in grado di resistere ad alte pressioni (5 bar a 150°C oppure 10 bar a 100°C), da un supporto in maglia metallica rigida per il recipiente, e da una calotta in grado di garantire la tenuta, equipaggiata con la linea del gas e i sistemi di controllo e sicurezza.

Lo schema del reattore è il seguente:



Legenda:

- R1: Reattore composto da calotta superiore per la chiusura, recipiente in vetro da 100 ml, supporto e protezione in maglia metallica e agitatore magnetico. Il

riscaldamento e la termostatazione vengono effettuati tramite un bagno d'olio di silicone riscaldamento su piastra elettrica regolabile manualmente;

- V1: valvola per il campionamento;
- V2: valvola d'intercettazione per del vent del reattore;
- V3: valvola d'intercettazione della linea dell'ossigeno che viene disperso nel reattore tramite un diffusore e per agitazione;
- E1: condensatore a glicole etilenico raffreddato a  $-10^{\circ}\text{C}$ ;
- RD1: disco di rottura tarato alla pressione di 7 bar, collegato con un tubo metallico ad una tanica in plastica da 3 l sommersa nella sabbia;
- PI: indicatore di pressione analogico che fornisce valori di pressione relativa in bar;
- TI: indicatore di temperatura digitale costituito da una termocoppia protetta con una guaina in teflon che fornisce valori di temperatura in  $^{\circ}\text{C}$ ;
- FI: indicatore di portata gassosa del vent costituito da un flussimetro a bolle.

## **8.2 Conduzione della reazione**

Il caricamento del reattore prevede l'introduzione del reagente, il catalizzatore, la base e il solvente. Tutti i componenti della miscela iniziale sono stati pesati con bilancia analitica e il volume del solvente è stato misurato con un cilindro graduato.

Nel contenitore si pone poi un'ancoretta magnetica, si attacca alla linea di entrata dell'ossigeno un diffusore e si chiude il tutto. Il reattore è quindi posto in un bagno di olio di silicone scaldato con una piastra elettrica e si avvia l'agitazione. Quando la temperatura all'interno del reattore raggiunge il valore di set point, si apre manualmente la valvola di entrata dell'ossigeno e si prende questo istante come tempo zero della reazione. La pressione relativa all'interno del reattore è regolata da un riduttore di pressione collegato alla bombola dell'ossigeno, mentre il flusso è regolato da una valvola a spillo a valle del condensatore.

Date queste caratteristiche, il reattore è riconducibile ad un batch per la fase liquida e ad un CSTR per la fase gas.

### **8.3 Prelievo dei campioni**

Il prelievo dei campioni durante le prove di reattività è stato effettuato principalmente seguendo la tecnica del campionamento. Il procedimento prevede le seguenti operazioni:

1. chiusura della valvola di intercettazione dell'entrata dell'ossigeno al reattore;
2. apertura della valvola per il campionamento e sfiato della pressione;
3. prelievo di poco più di 2 ml di miscela di reazione con siringa di vetro;
4. chiusura della valvola di campionamento e apertura della valvola di intercettazione dell'ossigeno;
5. misura accurata del volume prelevato con cilindro graduato dopo aver lasciato raffreddare il campione a temperatura ambiente.

Questa tecnica è molto utile nei casi in cui si vogliono determinare rese e conversioni in funzione del tempo.

Dati i piccoli quantitativi prelevati, la misura accurata del volume è molto importante per calcolare in seguito il fattore di diluizione al termine dei trattamenti ai quali sarà sottoposto il campione, soprattutto per avere una buona precisione nei calcoli finali.

Alcune prove sono state eseguite invece senza il campionamento, cioè lasciando proseguire la reazione per il tempo stabilito, chiudendo l'alimentazione dell'ossigeno solo alla fine e raffreddando in bagno di ghiaccio il reattore. Come volume di campione si considera quello finale della miscela di reazione, preso dopo i trattamenti necessari alla sua preparazione per le analisi successive.

### **8.4 Separazione del catalizzatore e trattamenti del campione**

Dopo aver misurato accuratamente il volume dei campioni ottenuti mediante la tecnica del campionamento, si è proceduto alla separazione del catalizzatore tramite centrifugazione. Il surnatante è stato quindi acidificato con  $H_3PO_4$  all'85% fino a pH compreso tra 2 e 3, controllato con pHmetro, e diluito con acqua distillata in un matraccio tarato del volume di 5 ml.

L'acidificazione è necessaria in quanto, da prove precedenti, è emerso che un valore di pH compreso tra 2 e 3 è quello ottimale per avere una buona separazione dei picchi mediante l'analisi quantitativa in HPLC, in quanto nella miscela finale sono presenti

diversi acidi organici. È altresì importante separare il catalizzatore solido prima dell'acidificazione per evitare la dissoluzione del supporto.

Nei casi in cui si è condotta la reazione senza campionamento, per separare il catalizzatore si è proceduto invece con la filtrazione della miscela, seguita da centrifugazione solo nei casi in cui si notava ancora la presenza di solido rosa-viola in sospensione. Anche per questo procedimento, si è proceduto quindi all'acidificazione con  $H_3PO_4$  e alla misura del volume finale.

## **8.5 Analisi della miscela**

L'analisi quantitativa dei componenti della miscela di reazione è stata effettuata in HPLC, mentre l'analisi qualitativa è stata eseguita con GC-MS e spettroscopia ESI-MS.

### **8.5.1 Analisi qualitativa e quantitativa con HPLC**

L'HPLC (Cromatografia liquida ad alta prestazione) è una tecnica cromatografica che consente di separare due o più componenti presenti in una soluzione, grazie alla loro diversa ripartizione tra una fase mobile, detta eluente, e una fase fissa, detta stazionaria.

La fase stazionaria è presente all'interno di una colonna e le dimensioni delle particelle che la compongono sono dell'ordine dei micron per ottenere un elevato impaccamento; la fase mobile viene invece flussata all'interno della colonna mediante l'applicazione di elevate pressioni allo scopo di vincere la resistenza opposta dall'impaccamento e avere tempi di analisi non eccessivamente lunghi. Maggiore è l'affinità di una sostanza per la fase stazionaria, maggiore sarà il tempo che le serve (detto tempo di ritenzione) per passare attraverso tutta la lunghezza della colonna consentendo così la separazione dei vari soluti; infatti il contatto tra l'eluente e la fase fissa rende possibile l'instaurarsi di una serie consecutiva di stadi di equilibrio di ripartizione delle sostanze disciolte tra le due fasi.

L'equazione di Van Deemter permette di valutare l'efficienza della separazione:

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

Dove:

- H è l'altezza del piatto teorico, cioè l'altezza dell'impaccamento che è necessaria per ottenere la separazione effettuata da un unico piatto teorico. Minore è H, maggiore è l'efficienza della separazione in quanto, a parità di altezza di impaccamento, si avranno più equilibri di ripartizione;
- A è un numero che tiene conto del passaggio della soluzione attraverso la fase fissa percorrendo cammini multipli tra le particelle;
- v è la velocità del flusso
- B/v è un termine che indica la diffusione longitudinale dei soluti, ovvero la loro dispersione lungo la direzione perpendicolare a quella di movimento del liquido. Più è alta la velocità del flusso, minore è la possibilità di diffusione del soluto;
- C·v indica il trasferimento di massa tra le due fasi; un elevato valore di v consente un basso tempo di contatto e quindi una minor ripartizione dei soluti.

Grazie all'equazione di Van Deemter si può notare quindi che la velocità del flusso deve essere opportunamente scelta allo scopo di avere la migliore separazione dei componenti in un tempo di analisi non eccessivo e l'uso di colonne altamente impaccate rende possibile l'instaurarsi di un elevato numero di stadi di equilibrio teorici.

Grazie ad un sistema di iniezione a loop tarato, in colonna viene iniettato sempre un volume noto e costante di campione. All'uscita della colonna è presente un rivelatore che consente di rilevare l'uscita di un prodotto; al termine di un'analisi HPLC si ottiene un cromatogramma con picchi aventi area direttamente proporzionale alla concentrazione delle specie corrispondenti.

Lo strumento utilizzato in laboratorio è un HPLC Agilent 1260 Infinity Series Quaternary LC. La colonna usata è una Poroshell 120 EC-C18, dimensioni 4,6 x 50 mm, diametro impaccamento 2,7  $\mu\text{m}$ , termostata a 25°C. L'iniezione è manuale e con loop tarato di 20  $\mu\text{l}$ .

L'eluizione è stata effettuata in condizioni isocratiche con una miscela di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,01 M :  $\text{CH}_3\text{CN}$  95:5 in volume, flusso dell'eluente di 0,5 ml/min.

Il rivelatore è di tipo DAD (Diode-Array Detector) in grado di registrare più lunghezze d'onda contemporaneamente.

Nella miscela di reazione sono presenti diversi acidi organici e la loro eluizione è influenzata dal pH, pertanto è importante che l'acidità sia dell'eluente che dei campioni sia sempre la stessa. Da prove precedenti, è risultato che la separazione ottimale si ha per

un pH compreso tra 2 e 3, quindi tutti i campioni analizzati sono stati precedentemente acidificati opportunamente con  $H_3PO_4$ .

L'identificazione dei picchi è stata eseguita eluendo una miscela di composti già identificati come prodotti o presunti tali, e osservando a quali  $\lambda$  si ottenevano i picchi di maggior area. Le lunghezze d'onda migliori sono risultate essere le seguenti:

Composto	$\lambda$ (nm)
trans-1,2-cicloesandiolo	192
Acido Adipico	192
Acido Succinico	200
Acido Glutarico	200
2-idrossicicloesانونe	192
1,2-cicloesandione	254

*Tabella 8.1: Lunghezze d'onda ottimali per l'analisi HPLC*

Per constatare la presenza o meno di una sostanza nella miscela di reazione, si è proceduto al confronto dei tempi di ritenzione dei picchi ottenuti con quelli delle sostanze identificate, ma in alcuni casi, la complessità dello spettro e l'effetto della matrice (che può causare una variazione dei tempi di ritenzione) ha reso difficile l'esatta attribuzione. In queste situazioni si è proceduto quindi con l'eluizione di un'aliquota della miscela di reazione alla quale è stata aggiunta una minima quantità del composto puri da identificare: l'aumento del segnale di un picco già presente ne dimostra la presenza, mentre la comparsa di uno nuovo è indice della sua assenza nella soluzione.

L'analisi quantitativa è stata compiuta mediante la costruzione di una curva di taratura per ogni sostanza, partendo da una miscela dei vari composti puri, acidificandola a pH compreso tra 2 e 3 e diluendo diverse volte la soluzione per ottenere almeno tre soluzioni standard a concentrazione nota (controllando sempre che il pH finale dopo la diluizione sia sempre nel range prestabilito).

La taratura è stata controllata ogni due settimane e si è proceduto alla ricalibrazione nei casi in cui sono state notate deviazioni dalle volte precedenti.

Al termine di ogni settimana si è proceduto alla pulizia della colonna flussando acetonitrile al 100%.



### 8.5.2 Analisi qualitativa mediante GC-MS

La Gascromatografia è una tecnica analitica cromatografica avente principi simili a quelli dell'HPLC, ma con la fase mobile costituita da un gas inerte che trasporta gli analiti precedentemente vaporizzati nell'iniettore. La fase fissa invece si trova all'interno di colonne impaccate o può essere supportata in colonne capillari; siccome la separazione è molto influenzata dalla temperatura, tutte le parti del sistema sono termostatate.

Con la gascromatografia si possono utilizzare diversi rivelatori, tra i quali quelli a conducibilità termica (TCD), a ionizzazione di fiamma (FID), oppure uno spettrometro di massa (MS) come il caso presente, in modo da avere prima una separazione dei vari componenti della miscela, quindi la analisi in massa di ogni picco cromatografico.

Il campione, una volta iniettato, viene vaporizzato e trasportato all'interno della colonna dal carrier, dove avviene la separazione dei vari componenti. Alla fine della colonna, è presente uno split che indirizza una quantità nota del flusso allo spettrometro di massa; all'interno del rivelatore le molecole vengono ionizzate e frammentate, ottenendo così degli ioni con diversa carica e massa. Gli ioni passano poi attraverso un campo magnetico che li devia in base al loro rapporto carica/massa fino ad un rivelatore in grado di produrre un segnale direttamente proporzionale alla loro abbondanza e che ne identifica la massa a seconda della deviazione subita.

Lo strumento utilizzato è un Gascromatografo Agilent Technologies 6890N accoppiato ad uno spettrometro di massa Agilent Technologies 5973 Inert con sistema di ionizzazione a filamento EI (impatto elettronico) e analizzatore di massa a quadrupolo-fotomoltiplicatore.

La colonna è di tipo capillare, modello Agilent HPS, composta da 5% fenil - 95% dimetil-polisilossano, lunghezza 30 m e diametro 1,025 mm.

L'iniettore è splitless e mantenuto alla temperatura di 250°C, mentre la separazione avviene a gradiente di temperatura secondo la seguente modalità: 2 minuti a 50°C, quindi rampa di 10°C/min fino a 250°C.

La fase mobile inerte è Ar con flusso di 1,0 ml/min, lo strumento lavora sotto la pressione di 52 KPa e l'iniezione viene eseguita introducendo 5 µl di soluzione tramite una siringa graduata.

Ogni iniezione è stata eseguita seguendo il metodo descritto.

L'analisi qualitativa è resa possibile sfruttando la frammentazione tipica di ogni molecola, che viene confrontata in automatico dallo strumento con un suo database, fornendo il nome della molecola e la percentuale di coincidenza dei due spettri.

L'analisi qualitativa della miscela di prodotti è stata eseguita sottoponendo un'aliquota di soluzione ad estrazione dei componenti utilizzando un piccolo volume di etere etilico (2 ml di soluzione trattati con 1 ml di Et<sub>2</sub>O). Questo metodo consente di identificare alcuni prodotti e intermedi di reazione, ma non l'AA e altri diacidi leggeri.

Per poter eseguire tale determinazione sull'AA è necessario esterificare il prodotto con metanolo, ma il metodo prevede anche l'uso di BF<sub>3</sub> come reagente e n-esano come solvente estrattore, entrambi sostanze tossiche. Con tale procedimento è possibile anche effettuare un'analisi quantitativa mediante la misura dell'area dei picchi ottenuti e la costruzione di una retta di taratura. Siccome la procedura è lunga e laboriosa e permette la determinazione del solo AA, è stato deciso di non usare tale metodo di analisi per scopi quantitativi.

### **8.5.3 Analisi qualitativa con ESI-MS**

La tecnica ESI-MS è un tipo di spettroscopia di massa che consente l'analisi di ioni senza dover frammentare le molecole. Il campione viene iniettato nello strumento con una siringa il cui ago è tenuto ad una differenza di potenziale di alcuni KV grazie ad un elettrodo; in seguito la soluzione passa attraverso un capillare dove avviene l'evaporazione del solvente e la conseguente concentrazione progressiva delle cariche presenti nelle gocce, fino ad un punto limite in cui la repulsione delle cariche stesse ne provoca l'esplosione in goccioline più piccole. Lo stesso meccanismo si ripete varie volte fino ad ottenere uno spray di molecole cariche che vanno a legarsi con gli ioni già presenti nella soluzione iniziale, combinazione che ne consente l'analisi in uno spettrometro di massa a quadrupolo. Al termine dell'analisi si ottiene uno spettro in cui sono riportati i segnali delle masse e la loro intensità relativa.

Con questo metodo, è possibile ridurre la frammentazione di molecole di grandi dimensioni e termicamente labili. Per agevolare l'evaporazione, spesso si aggiungono alle soluzioni acquose dei solventi organici volatili come acetonitrile o etere etilico, mentre per diminuire le dimensioni iniziali delle gocce, è possibile aggiungere composti che aumentano la conducibilità, come l'acido acetico, che agiscono anche da sorgenti di protoni facilitando i processi di ionizzazione.

È possibile effettuare la scansione in ioni positivi oppure in ioni negativi. Nel primo caso è possibile vedere i segnali delle masse maggiorati di 1 o 23 unità di massa,

corrispondenti all'addizione di uno ione idrogeno o sodio, mentre per gli ioni negativi si ha l'incremento di 35 unità dovuto agli ioni cloruro.

Le analisi ESI-MS eseguite sono state compiute sui campioni tal quali diluiti 4 volte con metanolo; l'analisi dello spettro è stata effettuata sottraendo per ogni segnale di massa ottenuto, la massa di uno dei possibili ioni sopra descritti e verificando se il numero ottenuto corrispondeva con il peso molecolare di uno dei prodotti ipotizzati. Sia negli spettri degli ioni positivi che di quelli negativi, è presente un forte segnale dovuto all'acido fosforico utilizzato per acidificare il campione.

Lo strumento utilizzato è un Waters-Micromass ZQ 4000.

## 9. RISULTATI E INTERPRETAZIONE DEI DATI

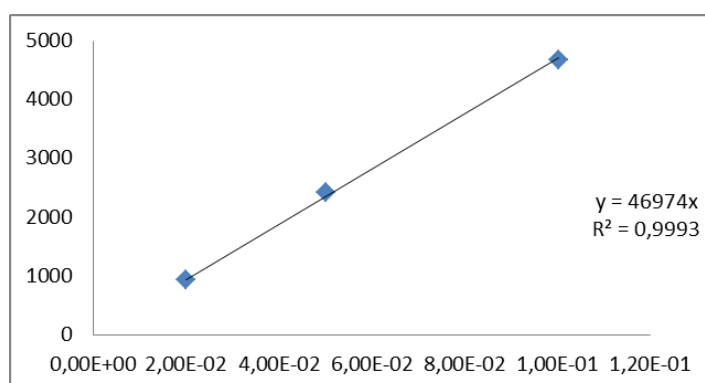
### 9.1 Calibrazione dell'HPLC

Le rette di taratura sono state costruite analizzando soluzioni standard ottenute per diluizione di una soluzione madre preparata pesando quantità precise dei vari componenti, diluendoli fino al volume di 100 ml in un matraccio tarato utilizzando acqua distillata e acidificando la soluzione con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> all'85% fino a pH compreso tra 2 e 3. La stessa acidificazione è stata eseguita anche sugli standard più diluiti.

Di seguito sono riportate le rette di taratura ottenute dalla calibrazione del 8/04/2013; in ascissa sono indicate le concentrazioni delle soluzioni standard e in ordinata le relative aree dei picchi. Nei grafici si possono inoltre notare i fattori di risposta, ovvero i coefficienti angolari delle rette ottenute.

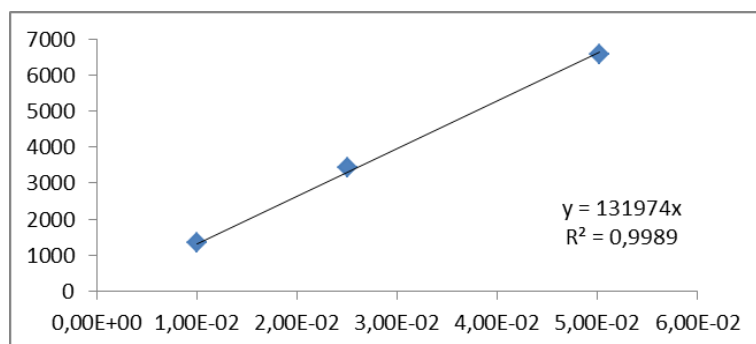
- CHD, RT = 4,3 min (192 nm)

Conc. CHD (mol/l)	Area HPLC
1,00E-01	4678
5,01E-02	2416
2,00E-02	937



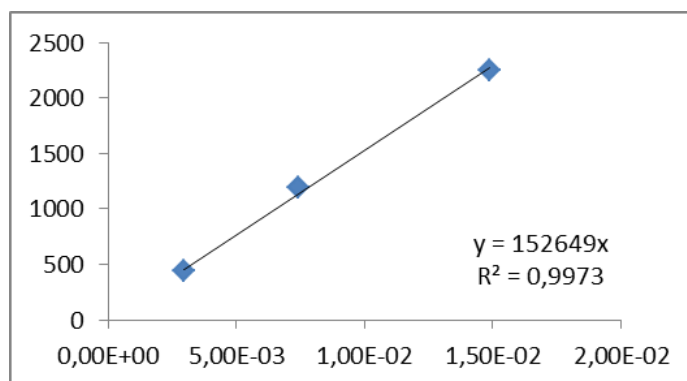
- AA, RT = 5,5 min (192 nm)

Conc. AA (mol/l)	Area HPLC
5,02E-02	6570
2,51E-02	3423
1,00E-02	1334



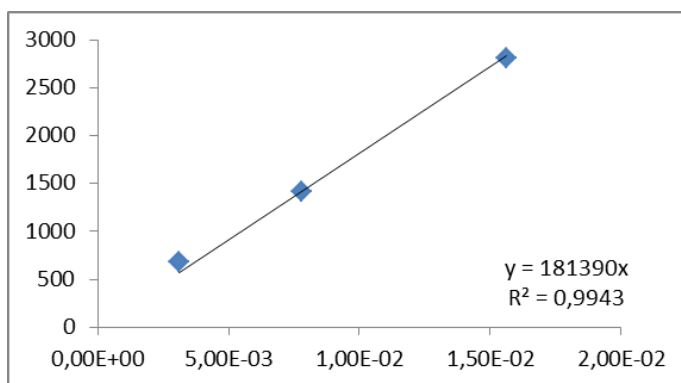
- AS, RT = 1,8 min (200 nm)

Conc. AS (mol/l)	Area HPLC
1,49E-02	2247
7,44E-03	1195
2,98E-03	437



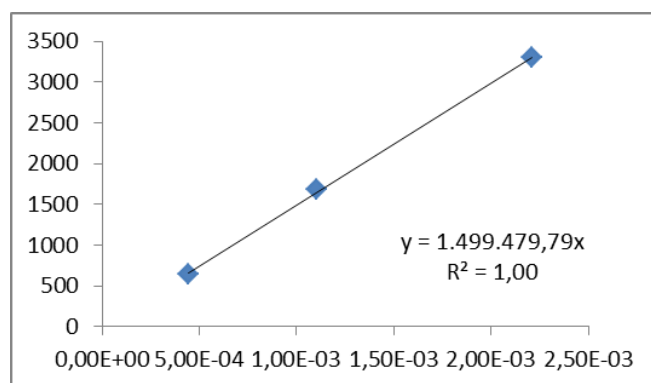
- AG, RT = 2,6 min (200 nm)

Conc. AG (mol/l)	Area HPLC
1,56E-02	2810
7,81E-03	1416
3,12E-03	680



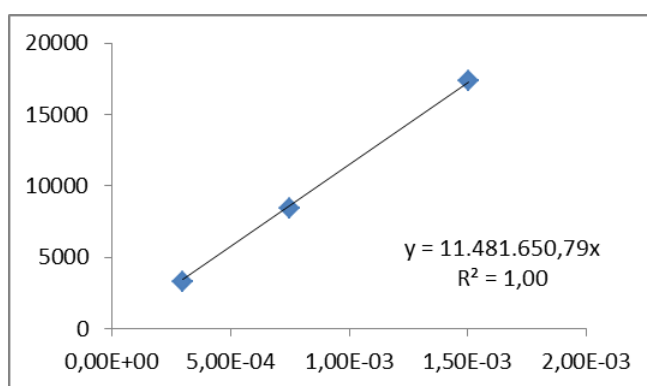
- HCEO, RT = 3,7 min (192 nm)

Conc. HCEO (mol/l)	Area HPLC
2,21E-03	3302
1,10E-03	1678
4,41E-04	636



- CHDO, RT = 6,4 min (254 nm)

Conc. CHDO (mol/l)	Area HPLC
1,50E-03	17384
7,51E-04	8424
3,00E-04	3245



Di seguito è riportato il cromatogramma di uno standard ottenuto da questa calibrazione con i segnali relativi a tutte le lunghezze d'onda impiegate:

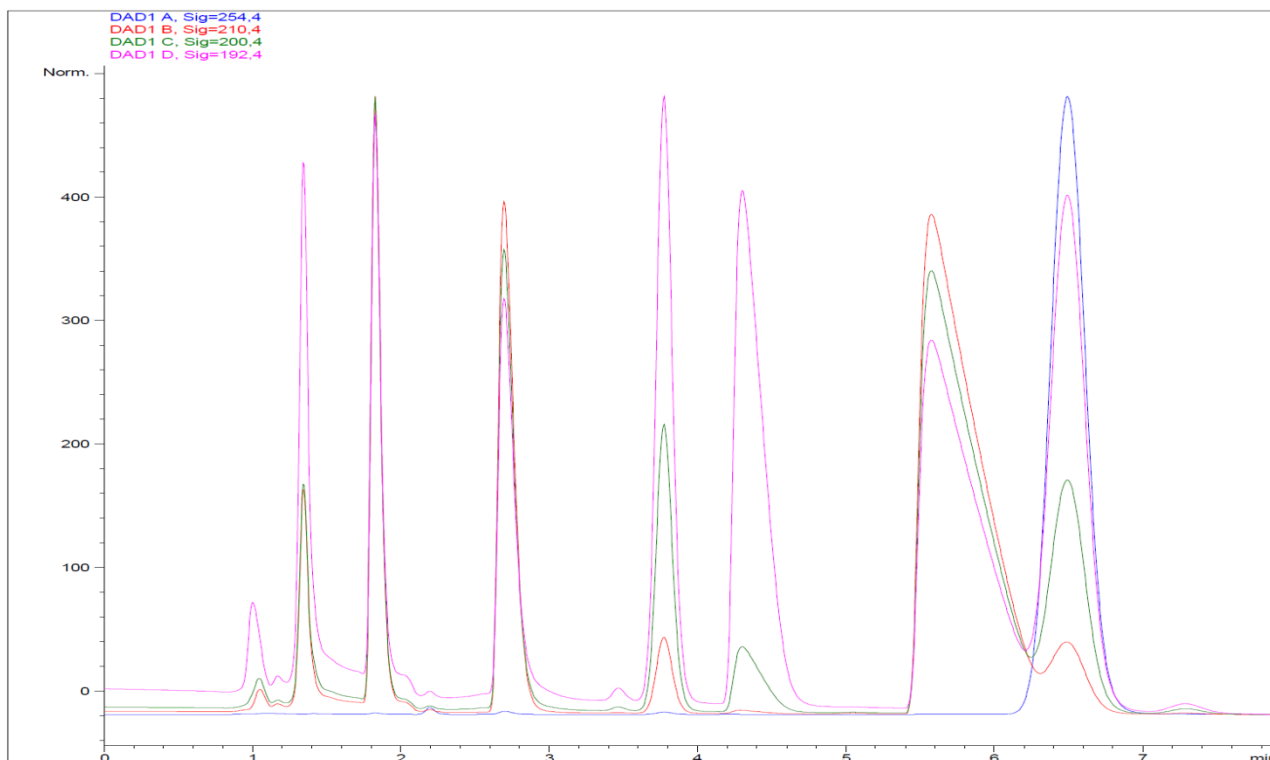


Figura 9.1: Cromatogramma ottenuto durante la calibrazione; si notano i segnali dei vari composti registrati alle diverse lunghezze d'onda (blu: 254 nm; rosso: 210 nm; verde: 200 nm; rosa: 192 nm).

Dalle aree dei picchi cromatografici è possibile ricavare le concentrazioni e quindi le moli finali del reagente e del prodotto con le quali si possono calcolare conversione e resa.

Calcoli effettuati:

$$C_p = \frac{A_p}{FR_p} \cdot dil$$

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

Dove:

- $C_p$  è la concentrazione del prodotto o del reagente nella soluzione finale
- $A_p$  è l'area del picco
- $FR_p$  è il fattore di risposta di quel componente
- $dil$  è il fattore di diluizione del campione
- $n_p$  sono le moli di componente nella soluzione finale
- $V_{tot}$  è il volume finale della soluzione dopo diluizione (10 ml)

Per il calcolo di conversione e resa:

$$X_r = \frac{n_r \text{ iniziali} - n_r \text{ finali}}{n_r \text{ iniziali}} \cdot 100$$

$$Y_p = \frac{n_p}{n_r \text{ iniziali}} \cdot 100$$

Dove:

- $X_r$  è la conversione del reagente
- $n_r \text{ iniziali}$  sono le moli di reagente iniziali
- $n_r \text{ finali}$  sono le moli di reagenti finali determinate tramite HPLC
- $Y_p$  è la resa del prodotto considerato



Dati dati ottenuti, è possibile calcolare la selettività della reazione verso un determinato prodotto:

$$S_p = \frac{Y_p}{X_r} \cdot 100$$

## **9.2 Risultati e discussione dei dati**

Lo scopo delle seguenti prove è stato quello di verificare l'effetto del cambiamento del supporto di catalizzatori a base di nanoparticelle d'oro sulla reazione del cleavage ossidativo del trans-1,2-cicloesandiolo, in particolare tra la titania (sistema già studiato nel lavoro di tesi di laurea magistrale del Dott. Andrea Malmusi) e la magnesia.

Pertanto le prove sono state condotte variando di volta in volta diversi parametri operativi rispetto quelle che sono state indicate come le condizioni ottimali di reazione per i catalizzatori Au/TiO<sub>2</sub> (1,5% in peso), ovvero i rapporti molari CHD : Cat. : NaOH = 1000 : 1 : 1000, le seguenti condizioni operative: pressione assoluta di 4 bar di O<sub>2</sub>, flusso di O<sub>2</sub> 300 ml/min temperatura di 90°C, agitazione 1000 rpm.

Tutte le reazioni sono state condotte mantenendo costanti i seguenti parametri:

- 1,0 g di trans-1,2-cicloesandiolo (CHD)
- 50 ml di acqua distillata
- Agitazione 1000 rpm
- Pressione assoluta di 4 bar di O<sub>2</sub>
- Flusso di O<sub>2</sub> di 300 ml/min
- Tempo di reazione pari a 7 h con campionamenti a t = 0; 0,5; 1; 3; 5 e 7 h

È stato deciso di condurre tutte le reazioni secondo la modalità del campionamento allo scopo di verificare la presenza di un possibile effetto di inibizione iniziale del catalizzatore o della reazione con questo sistema catalitico.

Il catalizzatore usato è oro nanoparticellare supportato su magnesia (Au/MgO) con una quantità di Au pari all' 1,5% in peso, esattamente come quelli su titania. La preparazione è stata eseguita secondo le modalità descritte nel paragrafo 7.1.

### 9.2.1 Test di reattività riguardanti la comparazione delle condizioni di reazione

I parametri di reazione indagati sono:

- Rapporto molare CHD : NaOH
- Rapporto molare tra CHD : Au

Gli studi riguardanti i catalizzatori Au/TiO<sub>2</sub> hanno mostrato la necessità di una basicità controllata dell'ambiente di reazione allo scopo di attivare un solo gruppo ossidrilico ed evitare reazioni che portino alla diminuzione della selettività verso l'AA.

Per questo motivo è stato deciso di supportare le nanoparticelle su magnesia, che presenta una certa basicità ( $pK_a = 10,3$ ).

Si è quindi iniziato lo studio della reattività di questo nuovo sistema catalitico eseguendo tre diverse prove per verificare l'effetto della basicità sulla reazione:

- Test n° 1: Reazione senza catalizzatore, rapporto molare CHD : NaOH = 1 : 1
- Test n° 2: Reazione in assenza di base, rapporto molare CHD : Au = 1000 : 1
- Test n° 3: Reazione con catalizzatore e base, rapporti molari CHD : Au : NaOH = 1000: 1 : 1000 (stessi rapporti molari ottimali della reazione con Au/TiO<sub>2</sub>)

I risultati riportati di seguito sono riferiti al campionamento eseguito a  $t = 7$  h:

Test n°	X CHD (%)	Y AA (%)	Y AS (%)	Y AG (%)	Y HCEO (%)	Y CHDO (%)	S AA (%)
1	4,7	-	-	-	0,2	-	-
2	13,0	0,9	0,1	0,2	3,0	0,1	45,0
3	17,6	9,0	1,0	0,8	0,1	0,1	51

Dal confronto dei dati ottenuti si può notare un'azione effettiva del catalizzatore nella reazione di cleavage ossidativo del CHD, in quanto in sua assenza non si nota la formazione di AA nell'ambiente di reazione.

La presenza del catalizzatore agisce positivamente sulla reazione, vista la formazione del prodotto desiderato, però la basicità del supporto non sembra essere sufficiente per attivare in maniera adeguata il CHD come si può notare confrontando i risultati della reazione n° 2 con quelli della prova n° 3. In quest'ultimo caso, infatti, l'incremento della basicità data dall'aggiunta di NaOH ha portato ad un evidente aumento della resa in AA.

Si può allora concludere che anche per i catalizzatori Au/MgO è necessaria l'aggiunta di una base allo scopo di attivare in maniera opportuna il reagente.

La bassa reattività riscontrata nelle prime prove, potrebbe essere dovuta al bassissimo rapporto molare tra reagente e Au, quindi è stata eseguita una reazione di 7 h con campionamento avente un rapporto molare CHD : Au pari a 1 : 0,01 (test n°4), mantenendo il rapporto CHD : NaOH = 1 : 1. La tabella seguente mostra i risultati ottenuti dal campionamento a t = 7 h:

Test n°	X CHD (%)	Y AA (%)	Y AS (%)	Y AG (%)	Y HCEO (%)	Y CHDO (%)	S AA (%)
3	17,6	9,0	1,0	0,8	0,1	0,1	51
4	28,0	20,0	1,8	1,8	0,1	-	71

Come si può notare, l'incremento del rapporto molare di 10 volte porta ad un effettivo aumento della produzione di AA, sia in termini di resa che di selettività. Tuttavia il miglioramento non è tale da giustificare a livello pratico di laboratorio l'uso di questo rapporto stechiometrico in quanto comporta l'impiego di più di 1 g di catalizzatore per ogni prova, cioè un consumo eccessivo che richiederebbe la preparazione di nuove nanoparticelle supportate circa una volta a settimana tramite un procedimento molto lungo e laborioso.

Lo studio del catalizzatore è proseguito con prove volte allo studio dell'effetto della basicità dell'ambiente sull'attivazione. Sono state pertanto eseguite prove con rapporto molare:

- CHD : NaOH = 1 : 0,5 (test n° 5)
- CHD : NaOH = 1 : 1 (test n° 3)
- CHD : NaOH = 1 : 2 (test n° 6)

I dati sono riferiti al campionamento eseguito a t = 7 h.

Test n°	X CHD (%)	Y AA (%)	Y AS (%)	Y AG (%)	Y HCEO (%)	Y CHDO (%)	S AA (%)
5	18,0	8,9	0,4	0,6	0,1	-	49
3	17,6	9,0	1,0	0,8	0,1	0,1	51
6	16,0	6,7	1,8	1,0	-	-	41

La prova con rapporto CHD : NaOH = 1 : 2 non mostra un effetto positivo sulla resa in AA, inoltre la selettività cala leggermente e si nota un aumento delle rese dei prodotti di ossidazione successiva dell'AA, ovvero di AG e AS.

La prova n° 5 non mostra sostanziali differenze rispetto i risultati ottenuti con la prova n° 3, quindi basta un minor rapporto molare tra CHD e NaOH per avere la stessa entità dell'attivazione. Nelle prove seguenti si è comunque mantenuto il rapporto 1 : 1 per poter confrontare i dati ottenuti con quelli del catalizzatore Au/TiO<sub>2</sub>, infatti le prove analoghe eseguite con le nanoparticelle supportate su titania avevano mostrato un massimo di selettività verso l'AA proprio con questo rapporto (S = 50%).

Si è quindi proceduto con un test di leaching del catalizzatore eseguendo due tipi di verifica contemporaneamente.

Il primo tipo consiste nel misurare la perdita in peso del catalizzatore al termine della reazione: il solido viene separato tramite filtrazione su filtro di carta con diametro dei pori compreso tra i 45 e i 55 µm che è stato essiccato in stufa per 3 h a 120°C e pesato sia prima che dopo la filtrazione; quindi per differenza si ricava la perdita in peso percentuale del catalizzatore.

Il secondo test consiste invece nel condurre la reazione per un tempo prestabilito, eseguire un campionamento per calcolare rese e conversione, procedere alla separazione del catalizzatore mediante centrifugazione, ricaricare la miscela nel reattore e proseguire con la reazione per altre 3 h. Un aumento di conversione e delle variazioni delle rese, è indice della presenza di catalizzatore che è stato solubilizzato nella miscela di reazione e che non è stato possibile rimuovere tramite centrifugazione.

In laboratorio i due test sono stati eseguiti contemporaneamente, vale a dire che la reazione è stata fermata dopo 3 h, la miscela è stata filtrata sul filtro preventivamente essiccato e pesato, è stata eseguita una centrifugazione per rimuovere eventuali residui di catalizzatore non trattenuti nella separazione precedente, quindi è stato eseguito un prelievo della soluzione (risultati dell'analisi: test n° 7) che è stata infine ricaricata nel reattore. La reazione è proseguita per altre 3 h (risultati dell'analisi: test n° 8).

Per questa prova sono stati utilizzati gli stessi rapporti molari ottimizzati per il catalizzatore Au/TiO<sub>2</sub>: CHD : Au : NaOH = 1 : 0,001 : 1.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Perdita in peso del catalizzatore: < 1%

Test n°	X CHD (%)	Y AA (%)	Y AS (%)	Y AG (%)	Y HCEO (%)	Y CHDO (%)	S AA (%)
7	20,8	3,5	0,3	0,4	-	-	16
8	22,3	3,5	0,6	0,3	-	-	14

Le rese dei prodotti non mostrano rilevanti variazioni, così come la differenza della conversione che è probabilmente dovuta all'errore associato alla misura dello strumento. Dato che anche la perdita di peso del catalizzatore è irrilevante, si può affermare che il catalizzatore non subisca un fenomeno di leaching significativo.

Dato che i valori di resa dell'AA sono molto più bassi rispetto quelli ottenuti con i catalizzatori supportati su titanio ( $Y_{AA} = 25,2\%$ ,  $X_{CHD} = 35,3\%$ ,  $S_{AA} = 71,5\%$  dopo 7 h di reazione), si è voluto verificare la presenza di un possibile effetto di disattivazione del catalizzatore durante la reazione stessa, quindi è stato eseguito un test di riutilizzo.

La prova è stata condotta conducendo la reazione per 3 h secondo gli stessi rapporti molari del test di leaching: al termine del tempo prestabilito, il catalizzatore è stato separato tramite filtrazione, lavato con acqua distillata ed essiccato in stufa a 120°C per un notte, quindi è stato impiegato per una seconda e una terza reazione condotte secondo le stesse modalità della prima (comprese le operazioni di separazione e riuso).

Si è proceduto così all'analisi delle tre miscele ottenute per vedere se si notassero differenze nei valori delle rese e della conversione.

Test n°	n° di utilizzi	X CHD (%)	Y AA (%)	Y AS (%)	Y AG (%)	Y HCEO (%)	Y CHDO (%)	S AA (%)
9	1	8	3,6	0,2	0,2	-	-	45
10	2	7,3	3,7	0,3	0,2	-	-	51
11	3	7,4	4,5	0,1	0,6	-	-	70

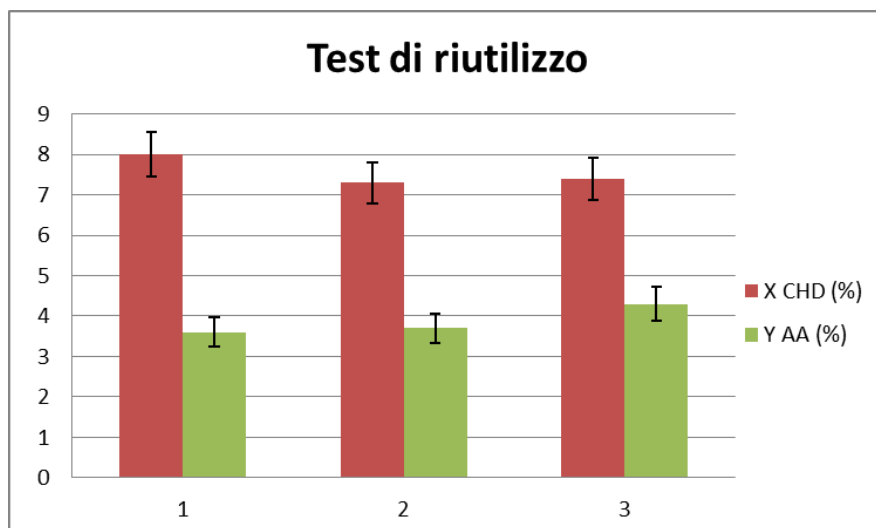


Figura 9.2: Risultati dei test di riutilizzo del catalizzatore

Come si può notare, la resa è praticamente invariata per tutte e tre le prove, così come la resa di AA. Le piccole variazioni che si notano nei risultati non sono significative e sono dovute all'errore associato all'analisi in HPLC. La conclusione è quindi che non si hanno fenomeni di disattivazione del catalizzatore dovuti al procedere della reazione.

Una spiegazione alternativa alla bassa attività del sistema Au/MgO, potrebbe essere quella della presenza di un effetto di inibizione iniziale della reazione stessa, che necessita quindi di un certo periodo di tempo per attivarsi e procedere con maggior velocità. Un modo per provare questo effetto, è quello di lasciar procedere la reazione per un lungo tempo ed eseguendo campionamenti della miscela a diversi intervalli per poter studiare l'andamento della conversione e delle rese.

In laboratorio si è proceduto allora con una reazione della durata di 7h utilizzando i soliti rapporti molarli CHD : Au : NaOH = 1 : 0,001 : 1.

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti in questa prova e quelli ottenuti con il catalizzatore Au/TiO<sub>2</sub>.

- Test n° 12, Au/MgO

Tempo di reazione (h)	X CHD (%)	Y AA (%)	Y AS (%)	Y AG (%)	Y HCEO (%)	Y CHDO (%)	S AA (%)
0	12,3	-	-	-	0,03	0,01	-
0,5	17,8	0,3	-	-	0,01	0,06	2

1	19,1	0,8	-	-	0,01	0,01	4
3	17,9	3,4	0,3	0,3	0,01	0,01	19
5	16,0	6,2	0,7	0,4	0,02	0,01	41
7	17,6	9,0	1,0	0,8	0,03	0,01	51

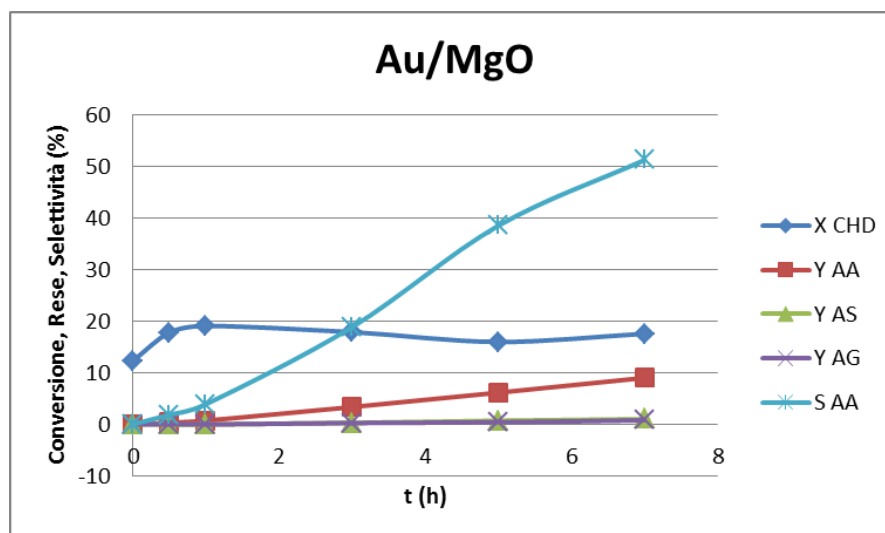


Figura 9.3: Andamento della conversione del CHD, delle rese e della selettività in AA nel tempo per il sistema Au/MgO.

- Test eseguito con Au/TiO<sub>2</sub> in un precedente lavoro di tesi [22]

Tempo di reazione (h)	X CHD (%)	Y AA (%)	Y AS (%)	Y AG (%)	Y HCEO (%)	Y CHDO (%)	S AA (%)
0	22,8	-	-	-	-	-	-
0,5	29,1	4,3	-	0,7	-	-	14,9
1	35,8	9,9	0,3	1,8	-	-	27,5
3	39,2	18,1	2,1	4,3	-	-	46,1
5	35,0	24,5	2,2	6,2	-	-	70,0
7	35,3	25,2	2,7	5,1	-	-	71,5

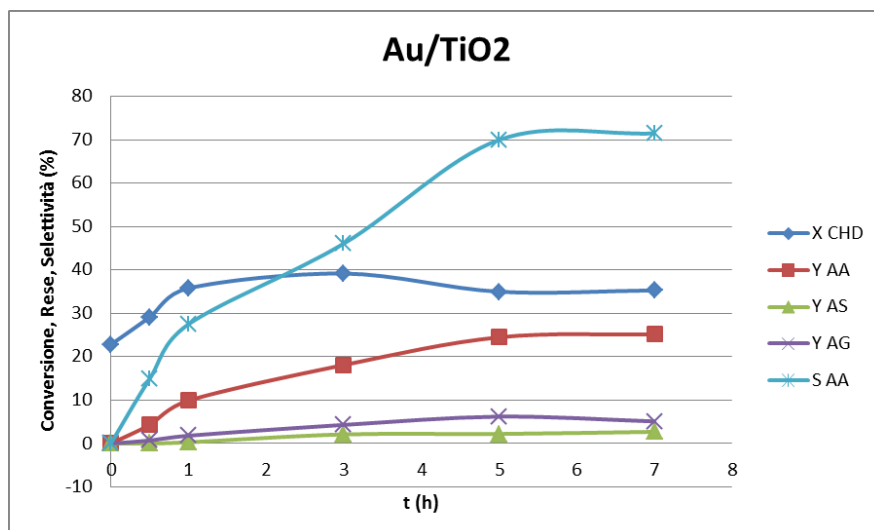


Figura 9.4: Andamento della conversione del CHD, delle rese e della selettività in AA nel tempo per il sistema Au/TiO<sub>2</sub>.

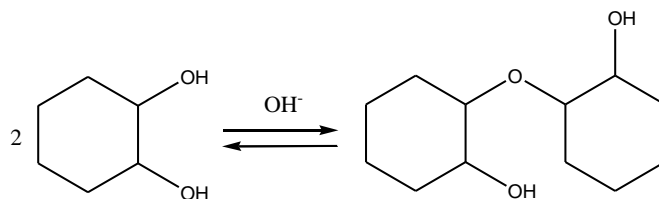
Come si può subito notare, la conversione del CHD e le rese nei vari prodotti nel caso del catalizzatore Au/MgO sono nettamente inferiori rispetto i valori ottenuti con Au/TiO<sub>2</sub>.

Anche la selettività in AA è minore col catalizzatore studiato in questo lavoro di tesi.

Gli andamenti mostrati nei due grafici sono praticamente identici fino al tempo di reazione pari a 5 h, dopo si nota una flessione negativa degli andamenti di resa e selettività in AA nel caso del catalizzatore supportato su titania.

Nello specifico, per il sistema Au/MgO, il principale prodotto di reazione identificato mediante HPLC è l'AA la cui resa cresce progressivamente all'aumentare del tempo di reazione; AG ed AS si formano con rese molto basse. La conversione di CHD inizialmente aumenta per poi stabilizzarsi al valore di circa 17%; questo effetto può essere dovuto a fenomeni di disattivazione del catalizzatore ma prove condotte recuperando il catalizzatore e riutilizzandolo in reazioni successive non hanno mostrato però la presenza di questo fatto. Si nota inoltre che la conversione del CHD è già pari al 12% al tempo  $t = 0$ , mentre la selettività in AA è inizialmente molto bassa e aumenta all'aumentare del tempo. Questo indica che nelle condizioni di reazione si forma inizialmente un prodotto, che non viene eluito in colonna HPLC, ma che abbiamo potuto identificare mediante analisi ESI-MS sia in questo caso che per il sistema Au/TiO<sub>2</sub>, che è il risultato della condensazione del CHD che avviene a causa della basicità dell'ambiente, cioè il di-2-idrossicicloesano etere, e la selettività iniziale a questo prodotto è elevata.

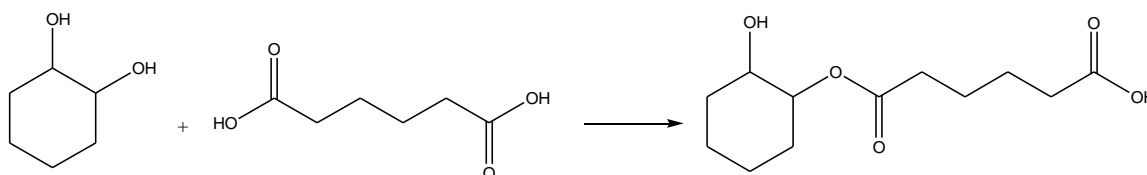




Schema 9.1: Reazione di eterificazione del CHD in ambiente basico.

È interessante notare che l'aumento di selettività ad AA avviene anche quando la conversione del CHD non cresce ulteriormente.

È importante riportare che è stata identificata tramite analisi ESI-MS della miscela di reazione anche la presenza del prodotto di esterificazione tra AA e CHD, non eluito in colonna HPLC, che comporta il calcolo di valori di resa e selettività in AA inferiori a quelli reali.



Schema 9.2: Reazione di esterificazione tra CHD e AA.

### 9.2.2 Conclusioni riguardanti i test di reattività

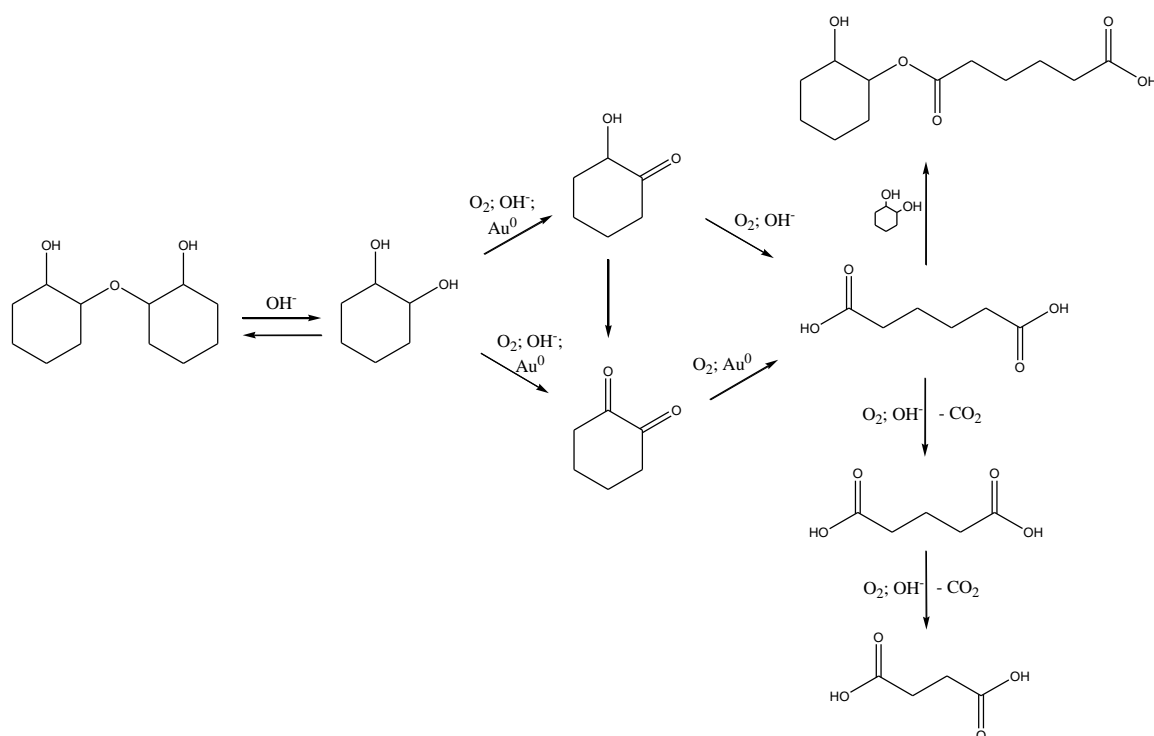
I catalizzatori a base di nanoparticelle d'oro supportate su magnesia hanno dimostrato di essere meno attivi, a parità di tempo di reazione e condizioni operative, rispetto quelli aventi l'oro supportato su titanio.

La variazione di diversi parametri operativi non ha portato a sostanziali miglioramenti in termini di rese, conversione e selettività, rispetto i risultati ottenuti operando secondo le modalità già ottimizzate coi catalizzatori Au/TiO<sub>2</sub>, ad eccezione del fatto che si ottiene la giusta attivazione del reagente con un rapporto molare pari alla metà, probabilmente grazie al contributo della basicità del supporto a base di magnesia.

I dati ottenuti col catalizzatore Au/MgO possono essere interpretati assumendo che si abbia la presenza di due reazioni concomitanti: (a) una reazione veloce, catalizzata dal supporto MgO, che consiste nella formazione dell'etere; essa potrebbe però essere

limitata termodinamicamente a causa della elevata quantità di acqua presente nell'ambiente di reazione, fenomeno che spiegherebbe il raggiungimento di un valore stabile di conversione del reagente. (b) La seconda reazione, più lenta della prima, è quella di ossidazione del CHD ad AA. Poiché il contributo di questa reazione alla trasformazione del CHD è piccolo, la conversione tende dapprima a fermarsi, per poi tornare ad aumentare solo per tempi di reazione molto lunghi.

Di seguito è riportato lo schema di reazione identificato, che coincide con quello proposto per i sistemi Au/TiO<sub>2</sub> già studiati in passato.

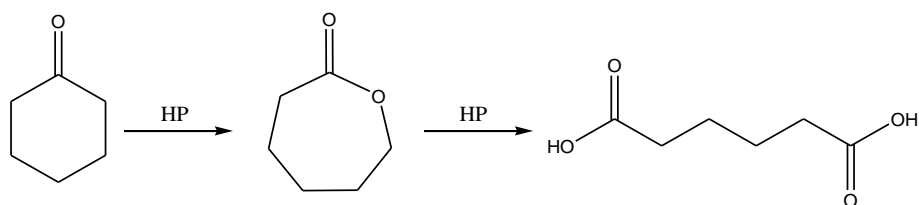


Schema 9.3: Percorso di reazione del cleavage ossidativo del CHD in presenza di Au/MgO, O<sub>2</sub>, in ambiente basico.

## - SECONDA PARTE SPERIMENTALE -

### 10. STUDIO DEL MECCANISMO DI REAZIONE DELL'OSSIDAZIONE DEL CICLOESANONE CON PEROSSIDO DI IDROGENO

Il gruppo di ricerca ha iniziato anni fa a studiare l'ossidazione del cicloesanoone (CHN) a  $\epsilon$ -caprolattone mediante reazione di Baeyer-Villiger, usando come ossidante HP, allo scopo di ottenere AA dopo un'ulteriore ossidazione.



*Schema 10.1: Schema di reazione per la ossidazione di cicloesanoone ad AA. In questo lavoro di tesi è stato studiato il primo passaggio: da CHN a  $\epsilon$ -caprolattone.*

Durante gli studi su questa via di sintesi dell'AA in presenza di catalizzatori eterogenei, dalle analisi con HPLC della miscela della reazione tra CHN e HP in acqua a 90°C, è stata notata la presenza di un picco non identificato di forte intensità che aveva un tempo di ritenzione maggiore del reagente.

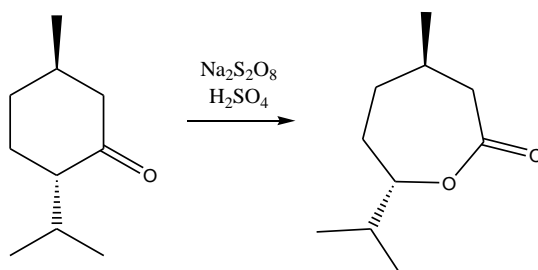
La reazione è stata ripetuta alla temperatura di 50°C per verificare se la formazione del composto incognito avveniva in seguito a reazioni secondarie dovute alle alte temperature, ma se ne è notata ancora la presenza nella miscela finale, anche nel caso di reazioni condotte in assenza di catalizzatore.

Da questo momento l'attenzione della ricerca è stata indirizzata verso l'identificazione del composto incognito mediante analisi NMR e ESI-MS e allo studio del meccanismo del primo step della via di sintesi.

In questo lavoro di tesi sono state eseguite prove in presenza di diversi catalizzatori eterogenei con lo scopo di verificarne la reattività nei confronti del CHN e identificare i prodotti presenti nella miscela di reazione.

## 10.1 Ossidazione di Baeyer - Villiger

L'ossidazione di Baeyer –Villiger è una delle reazioni più ampiamente usate per la sintesi organica. La prima pubblicazione che la riguarda risale al 1899, quando Adolf Baeyer e Victor Villiger riportarono i loro studi sull'ossidazione del mentolo con persolfato di sodio e acido solforico (acido di Caro) in assenza di solvente, generando il corrispondente lattone; successivamente l'acido persolforico fu sostituito con un peracido organico.



*Schema 10.2: Ossidazione del mentolo studiata da Baeyer e Villiger*

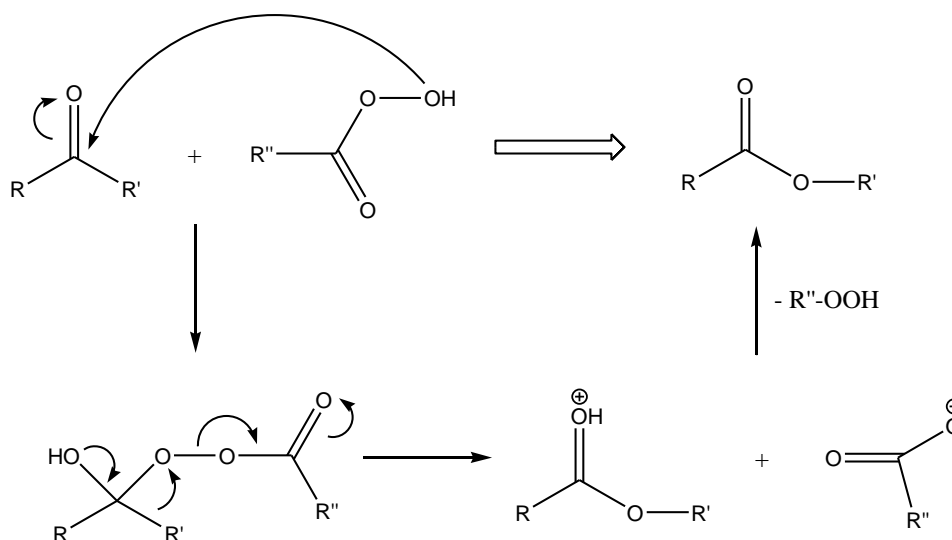
Da allora, questa reazione ha ottenuto un enorme successo grazie alla sua grande versatilità che consente di sintetizzare un'ampia varietà di molecole che vanno dai prodotti farmaceutici come antibiotici, steroidi, ferormoni, ai fine chemicals e intermedi dell'industria chimica.

La reazione di base consiste nell'ossidazione di un gruppo carbonilico ad opera di un peracido con inserzione di ossigeno; i reagenti di partenza possono essere

- chetoni che vengono convertiti in esteri,
- chetoni ciclici per ottenere lattoni,
- benzaldeidi trasformate in fenoli,
- acidi carbossilici o  $\alpha$ -dichetoni per sintetizzare anidridi.

La reazione di Baeyer-Villiger è compatibile con un gran numero di gruppi funzionali presenti sul substrato; è altamente regioselettiva grazie alla facile predizione dell'attitudine migratoria dei gruppi presenti; generalmente è anche stereoselettiva in quanti si ha il mantenimento della configurazione dei gruppi migranti. Gli ossidanti più usati sono l'acido m-cloroperbenzoico, l'acido trifluoroacetico, l'acido perbenzoico e l'acido peracetico.

Il meccanismo di reazione fu mostrato per la prima volta da Criegee negli anni '40: consiste in un primo step di attacco nucleofilo al carbonio carbonilico da parte del perossiacido con formazione del cosiddetto intermedio di Criegee, quindi si ha la migrazione di uno dei due gruppi alchilici sul primo ossigeno legato con contemporanea formazione dell'acido carbossilico corrispondente al perossiacido iniziale. Il secondo passaggio determina la velocità complessiva della reazione.



*Schema 10.3: Meccanismo di reazione dell'ossidazione di Baeyer-Villiger*

L'uso di peracidi organici comporta però diverse problematiche: prima di tutto nella miscela di reazione si ha la formazione del corrispondente acido carbossilico o il suo sale, che deve quindi essere rigenerato o eliminato incrementando i costi del processo; in secondo luogo, questi ossidanti sono generalmente costosi e pericolosi a causa della loro intrinseca instabilità.

Una soluzione consiste nel generare in-situ i peracidi mediante reazione della corrispondente aldeide con ossigeno, o tra il corrispettivo acido carbossilico e HP, procedimento che però è soggetto a diversi vincoli dal punto di vista industriale.

Una via alternativa è quella di utilizzare un ossidante più green, come HP in presenza di un catalizzatore, che porterebbe diversi vantaggi: è più sicura ed economica dei perossiacidi organici tradizionalmente usati, il contenuto di ossigeno attivo è alto, l'unico co-prodotto che genera è acqua, si semplificano i passaggi di purificazione successivi. Nonostante questo, l'HP presenta diversi svantaggi: la presenza di acqua nella miscela di reazione come co-solvente o co-prodotto può portare all'idrolisi degli esteri prodotti;

essendo un debole ossidante ha bisogno di un catalizzatore per essere attivata, ma diversi catalizzatori mostrano una bassa selettività di azione verso questo ossidante causando la formazione di idrossi e idroperossi radicali. Inoltre dalla decomposizione dell'HP stessa si può sviluppare ossigeno puro causando un aumento di pressione che genera così problemi di sicurezza in presenza di specie organiche infiammabili.

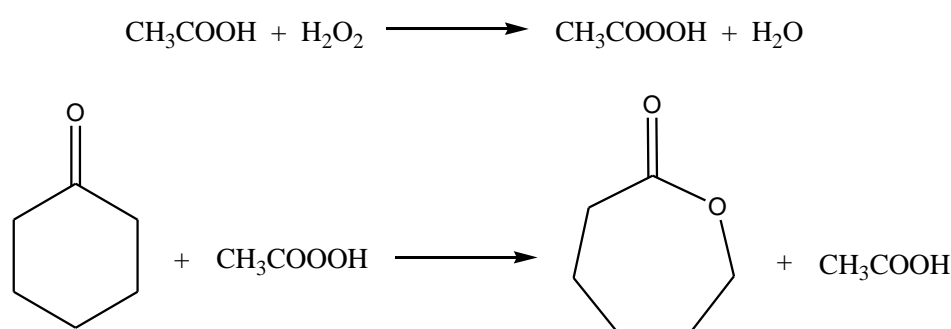
Per questo motivo, quando di adopera HP è necessario assicurarsi che l'ambiente di reazione non sia contaminato, evitare l'accumulo di ossigeno lavorando sotto flusso di azoto, mantenere bassa la concentrazione del perosso composto e distruggendone l'eccesso prima del workup.

[27, 28, 29, 30]

## 10.2 $\epsilon$ -Caprolattone

Negli ultimi tempi, in particolare, gli studi riguardanti la sintesi di  $\epsilon$ -caprolattone sono aumentati grazie alla possibilità di utilizzare questo prodotto come monomero per il policaprolattone, un poliesteri biodegradabile con basso punto di fusione, oltre ad essere un intermedio per la produzione di adesivi, vernici e additivo per resine e polimeri.

Attualmente il  $\epsilon$ -caprolattone viene prodotto industrialmente tramite l'ossidazione di Baeyer-Villiger del cicloesanoone con acido m-cloroperbenzoico e acido peracetico.



*Schema 10.4: Sintesi industriale del  $\epsilon$ -caprolattone.*

Come detto nel paragrafo precedente, è di enorme interesse studiare sintesi del  $\epsilon$ -caprolattone che non coinvolgano l'uso di un peracido organico, bensì un ossidante a minor impatto ambientale quale ossigeno o HP. Sono già stati eseguiti numerosi studi sull'ossidazione con ossigeno e aldeidi catalizzate da sali i complessi di metalli di

transizione, ma in generale la selettività della reazione verso il prodotto desiderato non superava il 70-80% con conversioni del cicloesanone molto basse (3-30%).

L'ossidazione con HP invece ha portato a risultati molto vari in base al tipo di catalizzatore usato, al solvente impiegato, alla temperatura di reazione e al rapporto molare tra CHN e HP. I sistemi catalitici studiati possono essere suddivisi in quattro gruppi:

1. Acidi di Brønsted, alumina e poliossometallati;
2. Sistemi con comportamento da acidi di Lewis a base di Sn(IV), Sb(V) o complessi del Pt supportati;
3. Ossidi basici
4. Catalizzatori a base di elementi in grado di favorire la formazione di specie MeOOH, come Ti(IV).

[31]

### **10.3 Studi precedenti il lavoro di tesi**

Lo studio del meccanismo di reazione è stato condotto con la collaborazione del Prof. Paolo Righi (Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", Università di Bologna), in particolare, il suo contributo è stato fondamentale per l'esecuzione e l'analisi degli spettri NMR.

L'analisi ESI-MS è iniziata acquisendo lo spettro della miscela di reazione subito dopo aver aggiunto i due reagenti, CHN e HP al 30%, al solvente (H<sub>2</sub>O), ma non il catalizzatore, diluendo il campione 4 volte con MeOH (diluizione effettuata prima di ogni iniezione):

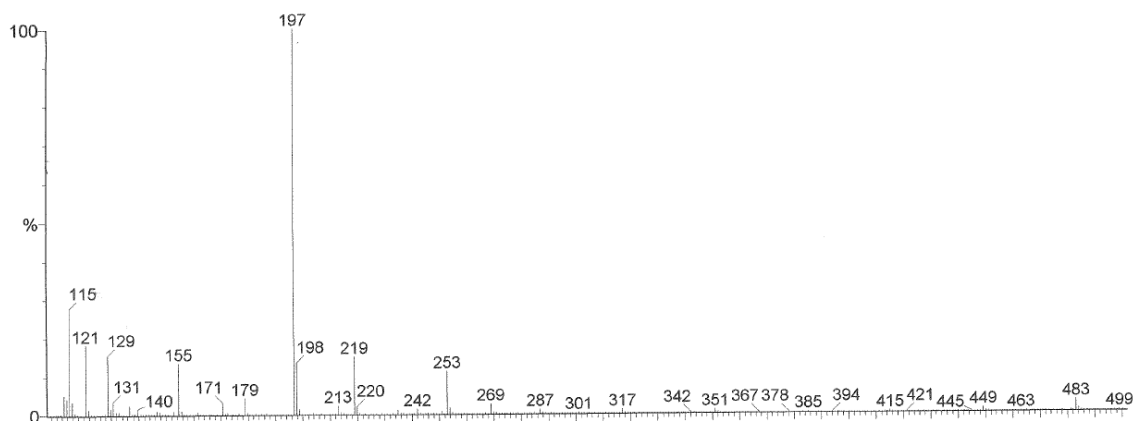


Figura 10.1: Spettro ESI-MS della miscela al tempo  $t = 0$ .

I picchi principali identificati sono stati quelli relativi al CHN (MW = 98, picco  $m/z = 121 = 98 + 23$ ), al suo dimero (MW = 196, picco  $m/z = 197 = 196 + 1$ ) e all'intermedio di Criegee di piccola intensità (MW = 132, picco  $m/z = 155 = 132 + 23$ ). Era presente anche un picco abbastanza intenso avente  $m/z = 115$  a cui potrebbe corrispondere una sostanza di peso molecolare pari a 114 ( $+H^+$ ) oppure 92 ( $+Na^+$ ); l'ipotesi più probabile è che il segnale corrisponda a quello del  $\epsilon$ -caprolattone che ha MW = 114, ma che probabilmente non è stato individuato in HPLC a causa della sua bassa concentrazione.

La stessa miscela è stata analizzata anche dopo 2 ore di reazione a  $50^\circ C$ :

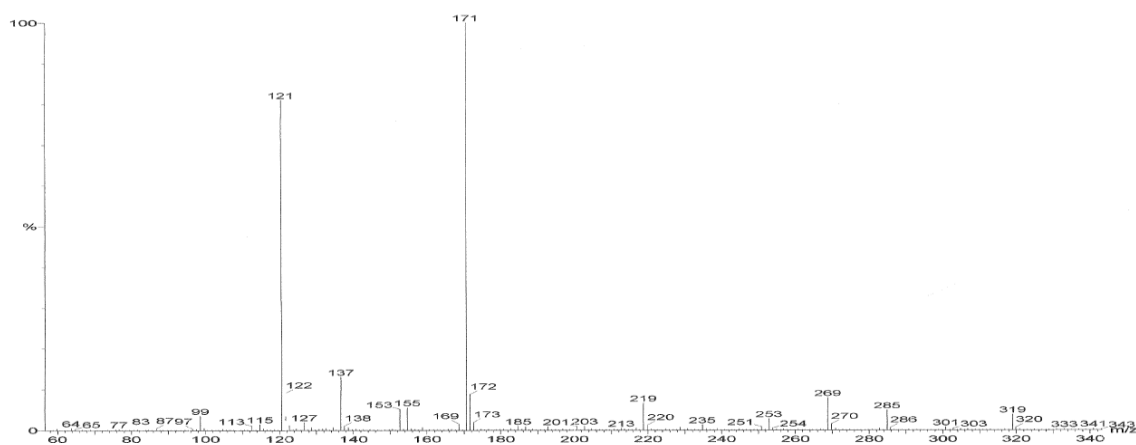


Figura 10.2: Spettro ESI-MS della miscela al tempo  $t = 2$  h.

Come si può notare, oltre al segnale del CHN (MW = 98, picco  $m/z = 121 = 98 + 23$ ) l'intensità del picco dell'intermedio di Criegee è aumentata (MW = 132, picco  $m/z = 171 = 132 + 39$ ), mentre quella del composto incognito è diminuita.



Per avere la conferma dell'eventuale presenza del  $\epsilon$ -caprolattone, è stata eseguita anche un'analisi  $^{13}\text{C}$  NMR sulla stessa miscela analizzata in ESI-MS dopo 2h di reazione, dopo averla sottoposta ad estrazione con cloroformio deuterato ( $\text{CDCl}_3$ ) e ne è stato acquisito lo spettro  $^{13}\text{C}$  NMR:

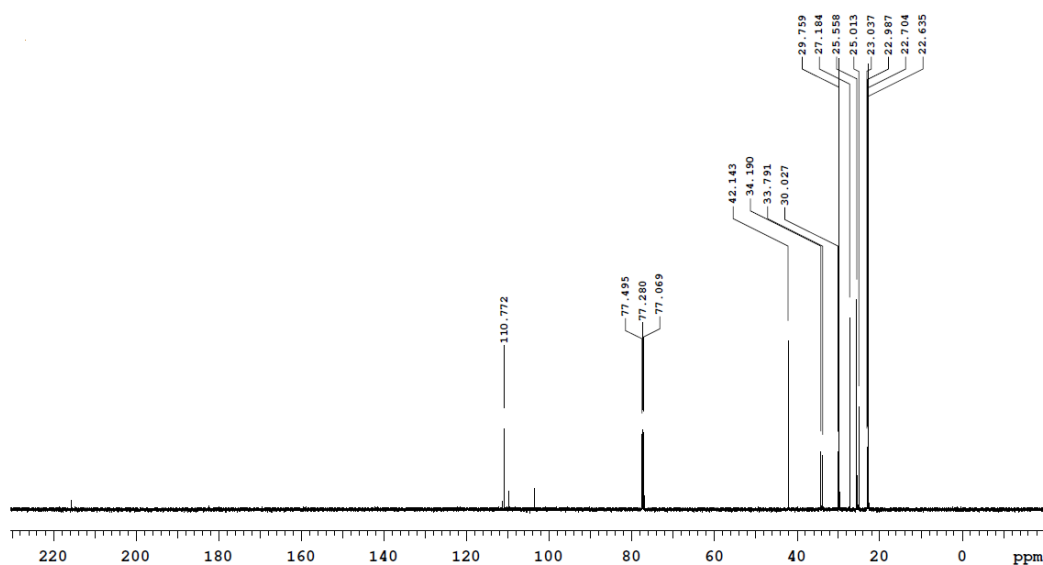


Figura 10.3: Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR della miscela di reazione dopo 2 h e estrazione con  $\text{CDCl}_3$ .

Come si può notare, il chemical shift del carbonio carbonilico è a 220 ppm (il nucleo è deschermato a causa della presenza dell'ossigeno direttamente legato).

Si nota la presenza del segnale del carbonio quaternario dell'intermedio di Criegee con  $\delta$  che corrisponde al valore trovato in letteratura [32], ma non è presente il segnale del C  $\text{sp}^2$  del  $\epsilon$ -caprolattone che dovrebbe trovarsi a 177 ppm, ma che invece è presente nello spettro ESI-MS. Un'ipotesi che potrebbe spiegare questo fatto è quella che il  $\epsilon$ -caprolattone si formi a partire dall'intermedio di Criegee in seguito all'iniezione in ESI-MS.

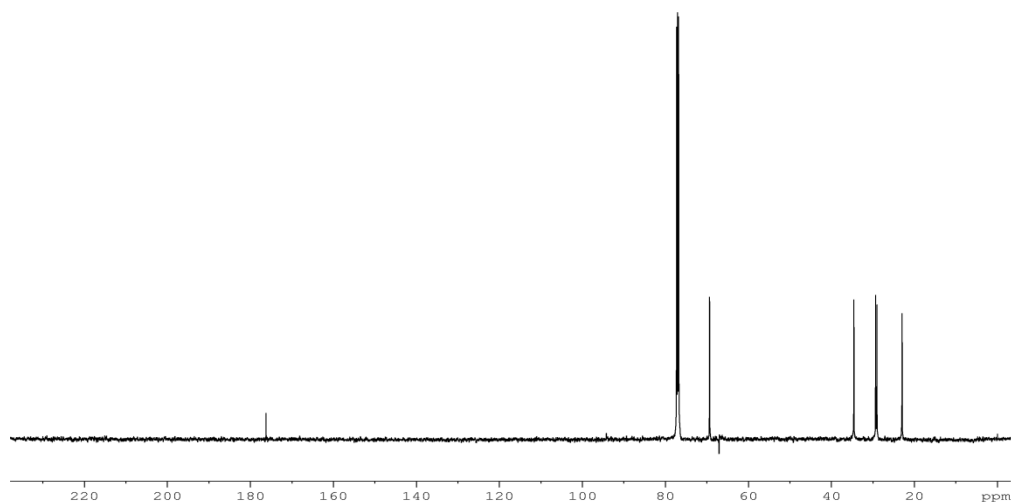


Figura 10.4: Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR del  $\epsilon$ -caprolattone [33].

È stato allora deciso di eseguire degli esperimenti in situ, per vedere l'evoluzione dello spettro  $^{13}\text{C}$  NMR utilizzando CHN con il carbonio carbonilico marcato isotopicamente allo scopo di avere un forte segnale relativo a questo atomo, data la bassa abbondanza isotopica del  $^{13}\text{C}$ . La miscela di reazione composta era composta da:

- $^{13}\text{C}$  CHN, 25 mg;
- HP al 30%, 80  $\mu\text{l}$ ;
- acqua deuterata ( $\text{D}_2\text{O}$ ), 0,75 ml.

La temperatura di reazione è stata mantenuta a  $50^\circ\text{C}$ . Le stesse condizioni operative e quantità di reagenti sono state ripetute in tutti gli esperimenti successivi analizzati tramite NMR, da notare che le concentrazioni utilizzate per questo genere di prove sono circa 1/20 di quelle impiegate nelle analoghe reazioni seguite tramite ESI-MS. Gli spettri sono stati acquisiti ogni 5 ore a partire dal tempo  $t = 0$  per 55 ore totali. Lo spettro del reagente è il seguente:

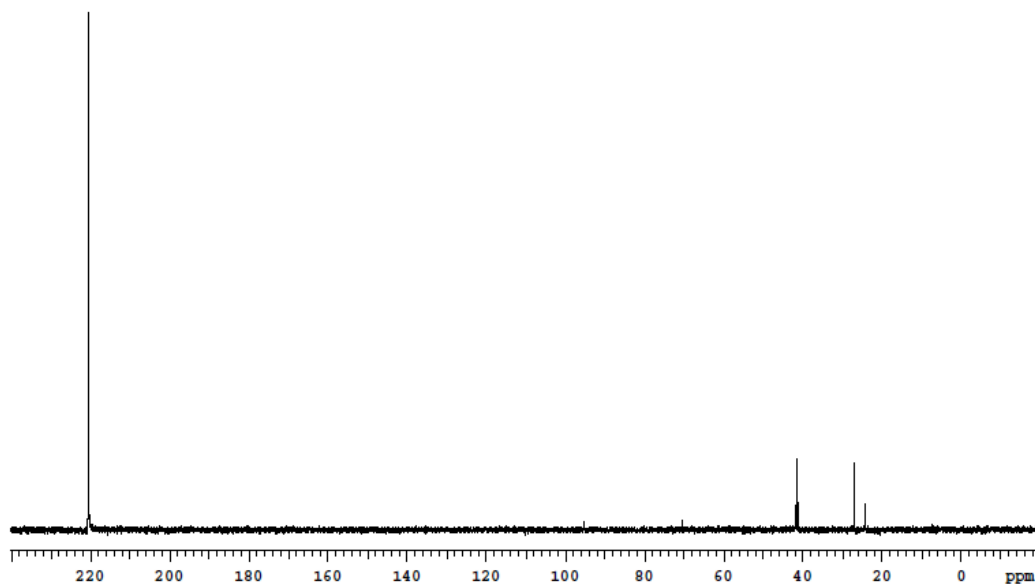


Figura 10.5: Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR del  $^{13}\text{C}$  CHN.

Lo spettro del tempo  $t = 0$  mostra, oltre il picco del carbonio carbonilico del reagente, un nuovo picco a  $\delta = 103$  ppm con intensità pari a quella del  $^{13}\text{C}$ -CHN, corrispondente alla regione dei carboni  $\text{sp}^3$  deschermati e appartenente sicuramente al carbonio quaternario marcato di un prodotto di reazione del  $^{13}\text{C}$  CHN, vista la forte intensità del segnale:

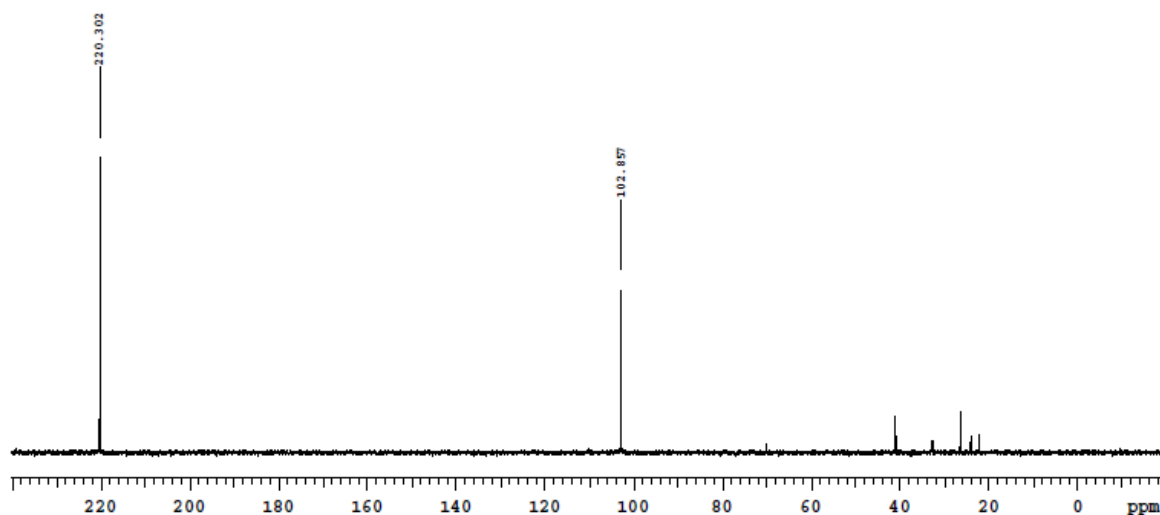


Figura 10.6: Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR della miscela al tempo  $t = 0$ .

La prima ipotesi è che si tratti del segnale relativo al carbonio quaternario dell'intermedio di Criegee, ma da letteratura il segnale si dovrebbe trovare a campi leggermente più bassi, ovvero intorno a  $\delta = 111$  ppm.

In ogni caso bisogna sempre ricordare che i chemical shift dei segnali NMR sono fortemente influenzati dall'intorno chimico del nucleo considerato, dal solvente utilizzato per l'analisi e dalla struttura tridimensionale della molecola; ciò rende difficile la predizione di uno spettro NMR.

Dagli spettri successivi, si nota che l'intensità del picco a 103 ppm decresce a favore dell'intensità di un nuovo picco a 110 ppm che invece cresce man mano che aumenta il tempo della reazione e che potrebbe corrispondere al segnale del carbonio marcato dell'intermedio di Criegee, avendo una maggior somiglianza al valore trovato in letteratura.

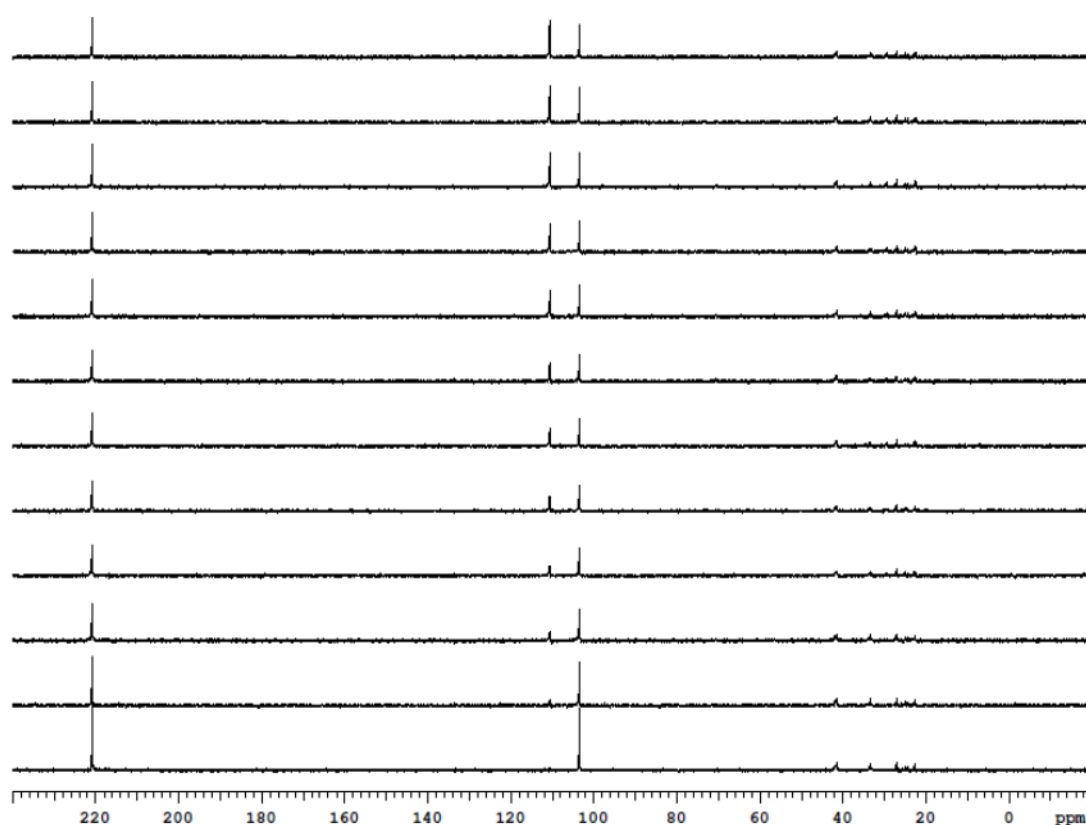


Figura 10.7: Spettri  $^{13}\text{C}$  NMR della miscela di reazione acquisiti ogni 5 h (lo spettro corrispondente al tempo  $t = 0$  è il primo in basso).

Dato che i segnali riguardanti gli atomi di carbonio in posizione  $\alpha$  al carbonio carbonilico sono simmetrici, se ne deduce che il picco a  $\delta = 103$  ppm è di una molecola che presenta simmetria rispetto al  $^{13}\text{C}$ , quindi non può essere il  $\epsilon$ -caprolattone (il picco inoltre dovrebbe essere a 177 ppm, come detto in precedenza).

Un'ipotesi valida è che nella miscela di reazione si formi il diossirano del CHN, cioè il (1,2-diossasp[2.5]ottano):

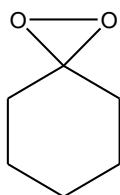


Figura 10.8: Ipotesi della struttura del composto incognito.

Il suo MW è 114, esattamente come quello del  $\epsilon$ -caprolattone, quindi il segnale visto in precedenza con l'ESI-MS potrebbe essere proprio quello del diossirano e non quello dell'estere ciclico. Da letteratura, inoltre, risulta che il C quaternario di questa molecola ha  $\delta = 104,3$  ppm [34], valore compatibile con quello ottenuto sperimentalmente dall'analisi.

Il picco a 103 ppm, però, non era presente nello spettro acquisito dopo l'estrazione della miscela di reazione con  $\text{CDCl}_3$ , quando invece è sopravvissuto due giorni nella miscela con  $\text{D}_2\text{O}$  come solvente. È stata allora ripetuta la reazione tra  $^{13}\text{C}$  CHN e HP in  $\text{D}_2\text{O}$  per soli 5 minuti in modo da avere un forte segnale a quel chemical shift ed è stato registrato lo spettro  $^{13}\text{C}$  NMR della miscela subito al termine della reazione, quindi è stata eseguita un'estrazione con  $\text{CDCl}_3$  e si è proceduto all'analisi sia della fase organica che di quella acquosa.

Nel primo spettro si ha sia il picco a 220 ppm del CHN che quello a 103 ppm, ma quest'ultimo scompare nei due spettri successivi.

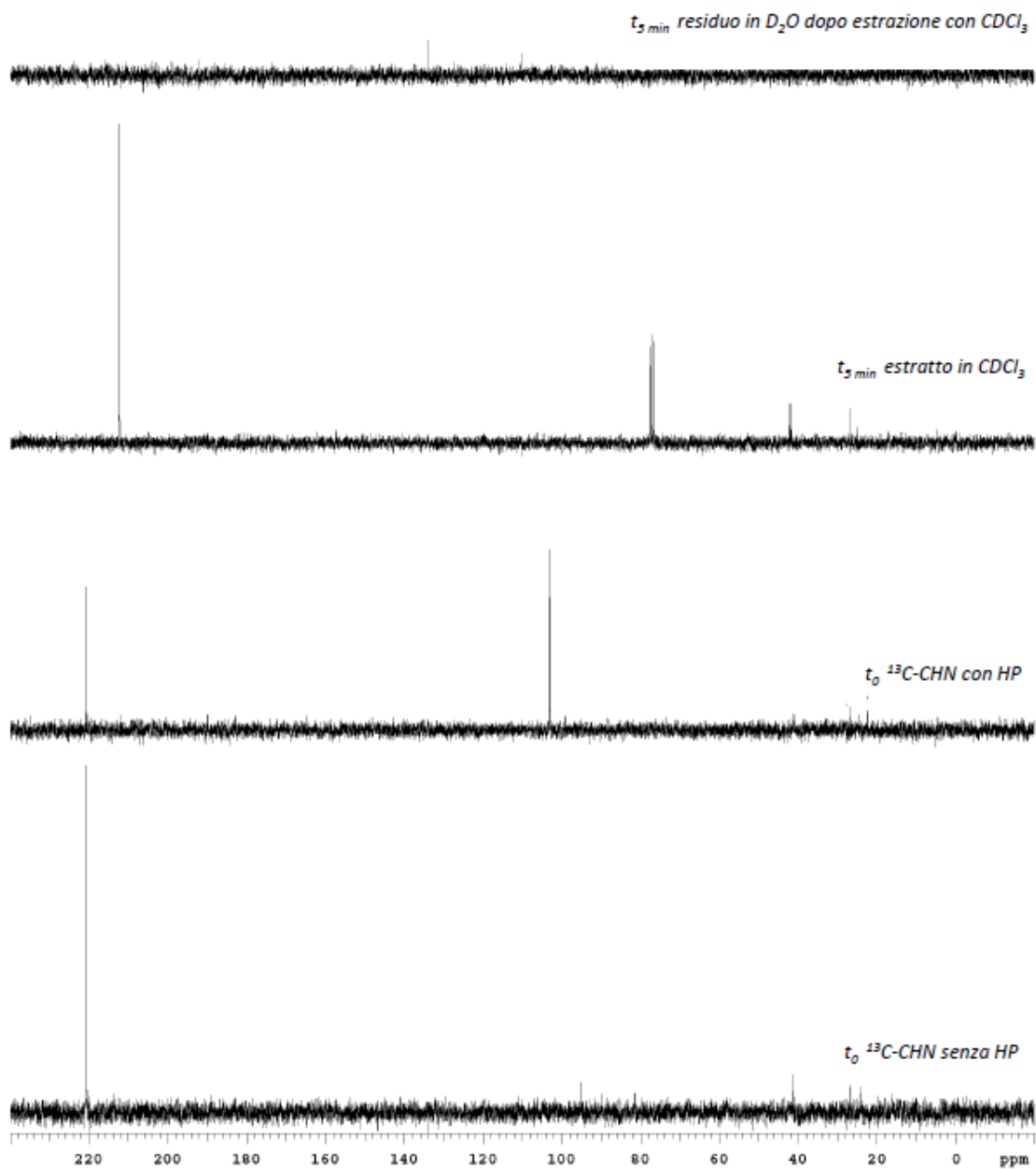
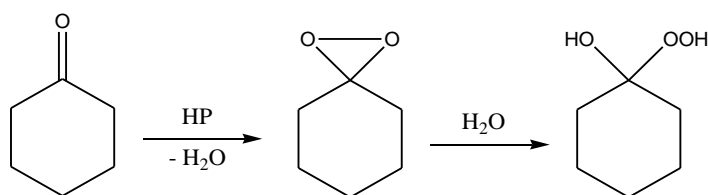


Figura 10.9: Spettri  $^{13}\text{C}$  NMR acquisiti al tempo  $t = 0$  (con e senza HP) e dopo 5 min previa estrazione con  $\text{CDCl}_3$  (sia della fase organica che di quella acquosa).

Da queste evidenze sperimentali, si può quindi affermare che il composto col segnale a  $\delta = 103$  ppm non sia il Criegee poichè è già stato visto che è in grado di resistere all'estrazione con  $\text{CDCl}_3$  e che non si forma subito nell'ambiente di reazione, ma solo in

secondo momento. Quindi possiamo concludere che il picco a  $\delta = 103$  ppm sia quello del C quaternario del diossirano e che la specie non è stabile e si degrada in solventi organici. Questa caratteristica spiega anche il fatto che nessuno finora ne ha rilevata la presenza in quanto tutti gli spettri  $^{13}\text{C}$  NMR che si trovano in letteratura sono stati registrati utilizzando  $\text{CDCl}_3$  come solvente.

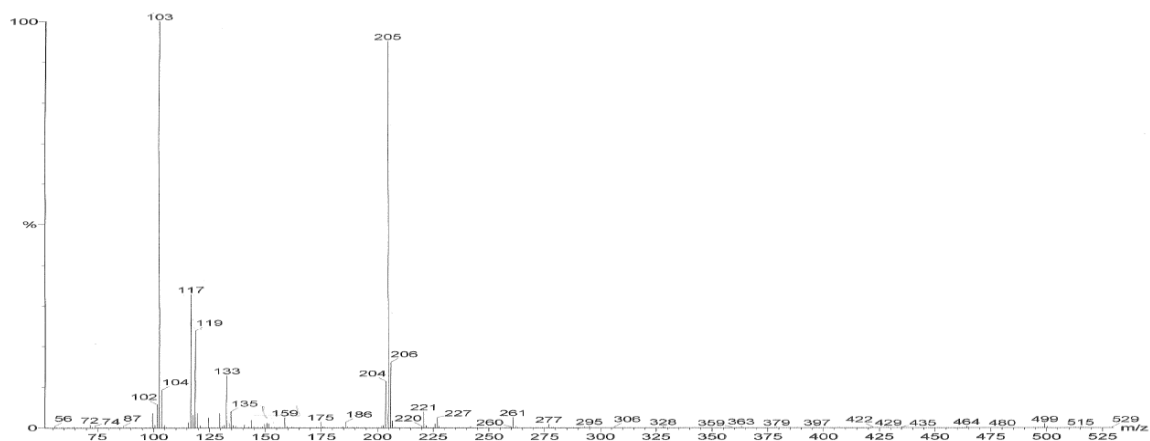
Dai risultati sia delle analisi ESI-MS che dagli spettri  $^{13}\text{C}$  NMR, sembra che vi sia un meccanismo di reazione che preveda l'iniziale formazione di una molecola incognita, probabilmente il diossirano, che poi viene trasformata nell'intermedio di Criegee:



Schema 10.5: Ipotesi di percorso di reazione

Per stabilire se gli idrogeni in posizione  $\alpha$  al carbonile prendessero parte o meno alla reazione, sono stati effettuati studi per verificare la presenza di un effetto isotopico cinetico utilizzando CHN normale e CHN avente i quattro idrogeni in posizione 2 e 6 marcati isotopicamente ( $\text{D}_4$  CHN). Se gli H in posizione  $\alpha$  sono coinvolti nel meccanismo di reazione, si dovrebbe notare una diminuzione della velocità di reazione del  $\text{D}_4$  CHN.

Le reazioni sono state condotte utilizzando HP al 30% ( $\text{CHN} : \text{HP} = 1 : 3$ ) e  $\text{H}_2\text{O}$  come solvente ( $\text{CHN} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 20$ ), alla temperatura di  $50^\circ\text{C}$  e registrando gli spettri ESI-MS al tempo  $t = 0$  e dopo 2 h di reazione:



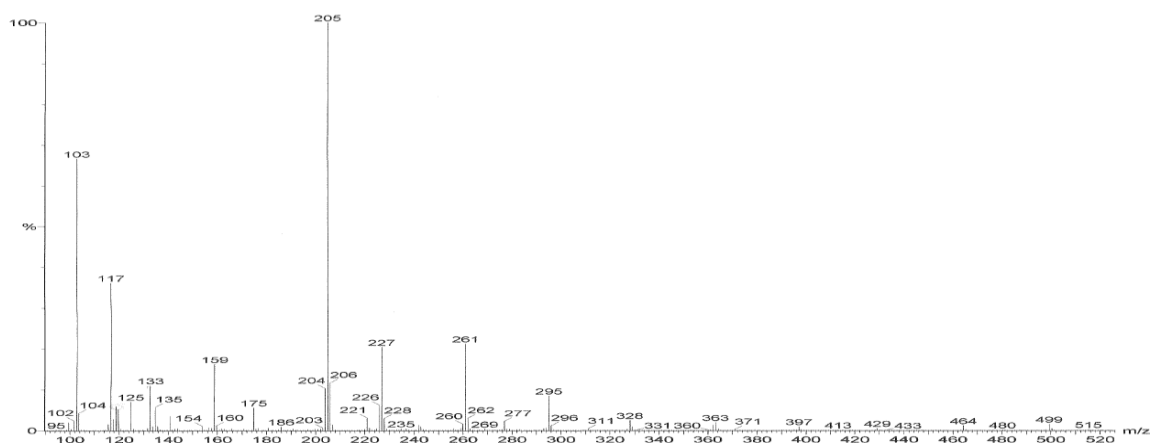


Figura 10.10: Spettro ESI-MS della reazione con  $D_4$ -CHN al tempo  $t = 0$  (in alto) e dopo 2 h (in basso).

Le intensità relative dei picchi dell'intermedio di Criegee (MW = 136,  $m/z = 159 = 136 + 23$ ) e del diossirano (MW = 118,  $m/z = 119 = 118 + 1$ ) rispetto al  $D_4$  CHN (MW = 104,  $m/z = 103 = 102 + 1$ ; dimero MW = 204,  $m/z = 205 = 204 + 1$ ) dopo 2 h, sono molto piccole se confrontate con quelle della reazione con il CHN non marcato isotopicamente come reagente. Da questi dati qualitativi si può allora affermare la presenza di un effetto isotopico cinetico e quindi il coinvolgimento dei quattro H presenti sui carboni adiacenti al carbonile.

Come si può notare, sono presenti solo segnali relativi a specie aventi ancora tutti e 4 i deuteri, quindi se sono coinvolti nel meccanismo di reazione rimangono comunque all'interno della molecola.

Per escludere o confermare un ruolo attivo del solvente nella reazione, è stata eseguita la reazione tra CHN e HP anidra ( $H_2O_2$ -urea, CHN : HP = 1:3) utilizzando  $CH_3OH$  come solvente. La reazione è stata condotta per 6 ore a  $50^\circ C$  e da analisi ESI-MS non è stato identificato né il picco del diossirano, né quello dell'intermedio di Criegee né tantomeno quello dei corrispondenti composti metilati. Di conseguenza, sembra che l'acqua abbia un ruolo attivo nella reazione, ma che comunque non doni protoni al reagente.

Per verificare l'effetto della presenza di protoni nell'ambiente di reazione, è stata eseguita un'analisi  $^{13}C$  NMR sulla miscela di reazione  $^{13}C$  CHN + HP al tempo  $t = 0$  senza e con acido solforico ( $^{13}C$  CHN :  $H_2SO_4 = 20 : 1$ ).



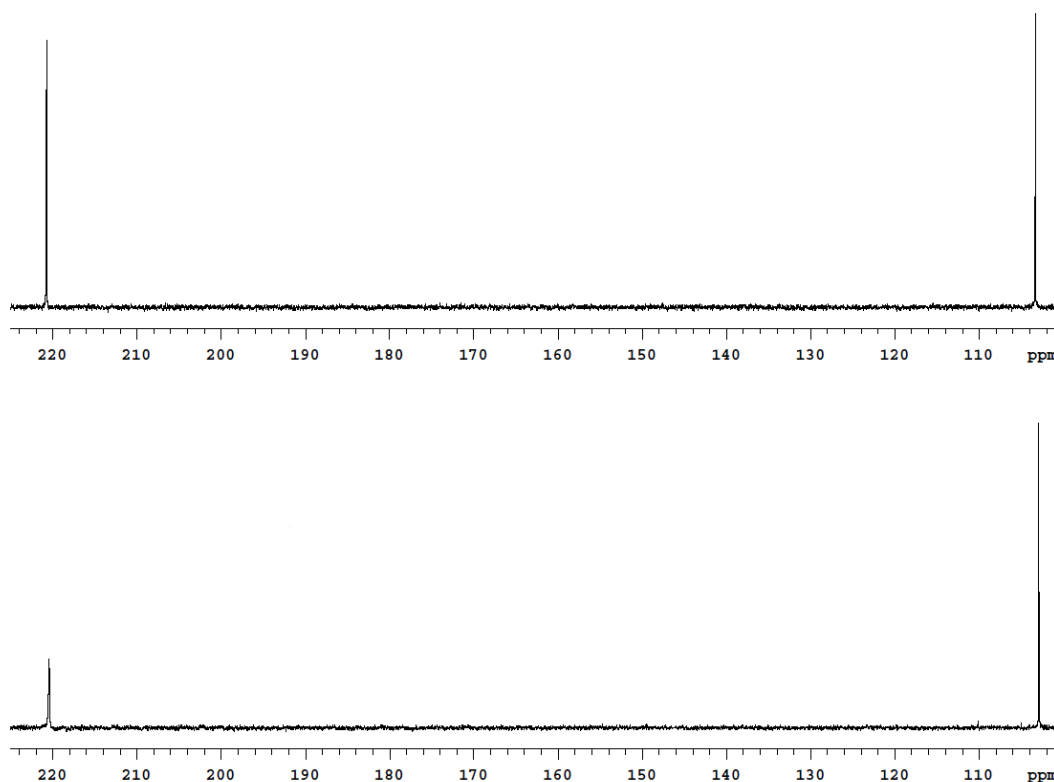


Figura 10.11: Spettri  $^{13}\text{C}$  NMR acquisiti al tempo  $t = 0$  della miscela di reazione in assenza (sopra) e in presenza (sotto) di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Appare evidente un aumento dell'intensità del segnale relativo al C quaternario del diossirano, quindi l'acidità incrementa la velocità della prima reazione ipotizzata.

Studi più approfonditi riguardanti il meccanismo di reazione e il coinvolgimento di protoni sia del CHN che del solvente, sono attualmente in corso mediante simulazioni computazionali da parte del Dott. Davide Ravelli dell'Università di Pavia.

#### **10.4 Catalizzatori studiati**

L'indagine sul meccanismo di reazione è proseguita con lo studio degli effetti della presenza di catalizzatori nell'ambiente di reazione.

I sistemi catalitici investigati sono stati forniti dal Prof. Paolo P. Pescarmona (University of Leuven, Heverlee, Belgio) e sono stati sintetizzati da dottorande del suo gruppo di ricerca. I catalizzatori sono: Zr-TUD-1, Hf-TUD-1 e Sn-TUD-1 preparati dalla Dott.ssa Warunee Lueangchaichaweng, e  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  nanorods preparato dalla Dott.ssa Li Li.

Come si può notare, sono tutti catalizzatori eterogenei che fanno parte di uno dei gruppi dei sistemi già investigati per la sintesi di  $\epsilon$ -caprolattone indicati nel paragrafo 10.2, cioè contengono metalli con carattere di acido di Lewis.

TUD-1 (Delft University of Technology) è un silicato mesoporoso inerte simile ad una spugna, con un sistema di pori tridimensionale facilmente accessibile da parte di reagenti e prodotti, che presenta diversi vantaggi rispetto altri materiali mesoporosi convenzionali, come la sua sintesi one-pot che ne riduce i costi di produzione e la possibilità di modulare le dimensioni dei pori. Infatti, le maggiori dimensioni dei pori rispetto a quelle di altre zeoliti microporose consentono di superare i problemi riguardanti le limitazioni diffusionali. TUD-1 è caratterizzato anche da elevata area superficiale e alta resistenza idrotermale ed è possibile inoltre conferire caratteristiche acide al catalizzatore in base alla reazione voluta, inserendo opportuni metalli.

La sintesi di TUD-1 sviluppata da Jensen et al. permette di evitare l'uso di surfattanti costosi usando trietanolamina. e consente di incorporare diversi metalli nel supporto, come Co, Fe, Cr, Al, Zr, Cu, Ce, Mn e Ti.

Per quanto riguarda i metalli inseriti nel supporto, si tratta di tre ioni tetravalenti aventi caratteristiche di acidità Lewis differente, in grado di catalizzare la reazione di Baeyer-Villiger grazie all'attivazione del gruppo carbonilico del chetone, rendendolo più reattivo verso l'attacco della molecola di ossidante.

Lo ione gallio (III), come gli altri elementi del gruppo 13 (B e Al), è in grado di formare idroperossidi in seguito alla reazione con HP, e quindi può essere utilizzato come catalizzatore per l'ossidazione di Baeyer-Villiger. Le proprietà catalitiche sono influenzate dalla stabilità di questi gruppi idroperossidi superficiali, che dipendono dal metallo stesso. La stabilità non deve essere troppo bassa per evitarne la decomposizione con formazione di ossigeno, ma neanche troppo alta perché sfavorirebbe il trasferimento dell'ossigeno al substrato. L'ossido di gallio è stato sintetizzato con la morfologia di nanorods (nanobastoncini), allo scopo di ottenere un catalizzatore con alto rapporto superficie esterna/volume, e quindi elevata area superficiale associata alla superficie esterna, invece che alla porosità.

Da letteratura, è possibile ricavare la seguente scala di acidità di Lewis:  $Zr^{4+} < Hf^{4+} < Sn^{4+} < Ga^{3+}$ .

I catalizzatori forniti sono così caratterizzati:

Catalizzatore	Si / Me	Area superficiale specifica BET (m <sup>2</sup> /g)
Zr-TUD-1	51	651
Hf-TUD-1	53	715
Sn-TUD-1	54	729
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	155

[35-40]

## **11. CONDUZIONE DELLE MISURE SPERIMENTALI**

In questa parte sperimentale è stata studiata l'attività dei catalizzatori descritti nel capitolo precedente focalizzandosi sul primo step della via di sintesi, allo scopo di determinarne la reattività nei confronti del CHN tramite ossidazione di Baeyer-Villiger con HP e di individuare quali fossero i prodotti della reazione.

### **11.1 Reattore utilizzato**

Il sistema utilizzato per questo tipo di prove consiste in una provetta di vetro munita di tappo ad avvitamento.

Il reattore è di tipo batch, in quanto dopo aver messo tutti i reagenti e il solvente al suo interno viene chiuso con l'apposito tappo e rimane tale fino al termine della prova.

Come sistema di riscaldamento si utilizza un bagno di olio di silicone scaldato con piastra elettrica e l'agitazione avviene tramite ancoretta magnetica. Il controllo della temperatura viene effettuato mediante una termocoppia immersa nel bagno che regola il riscaldamento della piastra. Essendo minime le quantità utilizzate, si può assumere che la temperatura all'interno del reattore sia la stessa del fluido riscaldante.

### **11.2 Conduzione della reazione**

Il caricamento del reattore prevede l'introduzione iniziale del catalizzatore, del solvente (H<sub>2</sub>O), del CHN e dello stirrer. Quindi si aggiunge anche l'HP, si chiude immediatamente la provetta e si prende questo istante come il tempo 0 della reazione; quindi si immerge il sistema nel bagno d'olio preventivamente scaldato alla temperatura di reazione.

Tutti i componenti liquidi sono stati prelevati tramite siringa graduata mentre il catalizzatore è stato pesato alla bilancia analitica.

### **11.3 Separazione del catalizzatore e trattamenti del campione**

Il trattamento della miscela di reazione varia in base al tipo di analisi da eseguire in seguito.

Se il campione deve essere iniettato in HPLC, al termine della reazione, il contenuto del reattore è trasferito in una provetta da centrifuga, trattenendo l'agitatore con un'altra ancorotta magnetica, quindi si compie un lavaggio del reattore con 2 ml della miscela eluente che verrà poi utilizzata per l'analisi HPLC ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,01 M :  $\text{CH}_3\text{CN}$  = 95 : 5 in volume), quindi si centrifuga la miscela. Il liquido surnatante è trasferito in un matraccio tarato da 10 ml, quindi si esegue un secondo lavaggio del reattore con altri 2 ml di miscela eluente e si centrifuga dopo aver trasferito il liquido nella prima provetta per centrifuga. Dopo aver unito il surnatante alla prima frazione nel matraccio, si esegue un lavaggio del solido rimasto nella provetta con 2 ml di miscela eluente e si centrifuga un'ultima volta. Si unisce il liquido centrifugato con i precedenti nel palloncino tarato e si porta a volume sempre con la miscela eluente.

Se invece la miscela deve essere analizzata con ESI-MS, si procede con l'aggiunta di 1,38 ml di  $\text{CH}_3\text{OH}$  per diluire fino ad un volume totale di 2 ml, quindi si trasferisce la soluzione in una provetta da centrifuga e si esegue una centrifugazione per separare il catalizzatore.

### **11.4 Analisi della miscela**

L'analisi quantitativa dei componenti della miscela di reazione è stata eseguita mediante HPLC, mentre quella qualitativa è stata effettuata con spettroscopia ESI-MS.

#### **11.4.1 Analisi quantitativa tramite HPLC**

La tecnica impiegata è la stessa già descritta nel paragrafo 8.5.1.

Lo strumento utilizzato è un HPLC Spectra Series P200 con rivelatore UV tipo UV150. La colonna è una Hypersil BDS C18 a fase inversa non termostata, avente dimensioni 250 x 4,6 mm e diametro dell'impaccamento di 5  $\mu\text{m}$ . La miscela eluente è composta da  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,01 M :  $\text{CH}_3\text{CN}$  = 95 : 5 in volume. La separazione viene eseguita isocraticamente con un flusso di 0,8 ml/min, l'iniezione è di tipo manuale ed è effettuata

tramite un loop tarato da 10  $\mu$ l. Il rivelatore UV è impostato ad una lunghezza d'onda di 215 nm. La colonna è stata pulita al termine di ogni settimana con acetonitrile.

Tramite questa tecnica è stato possibile calcolare la conversione del CHN e le rese di  $\epsilon$ -caprolattone, ma non quelle di altri composti in quanto o non ne era possibile identificarli univocamente, oppure non era disponibile il corrispondente standard per la calibrazione.

#### **11.4.2 Analisi qualitativa e semi-quantitativa con ESI-MS**

La tecnica impiegata e lo strumento utilizzato sono gli stessi descritti nel paragrafo 8.5.3. L'ESI-MS è stato di fondamentale importanza per l'identificazione dei componenti finali della miscela di reazione e ogni campione da analizzare è stato diluito 4 volte con metanolo prima dell'iniezione.

Siccome non si è potuto determinare quantitativamente i vari prodotti che sono stati identificati, è stata effettuata un'analisi semi-quantitativa assegnando dei “+” (+, ++ o +++) ai vari prodotti sulla base dell'intensità relativa dei picchi rispetto quella del CHN.

## 12. RISULTATI E INTERPRETAZIONE DEI DATI

### 12.1 Calibrazione dell'HPLC

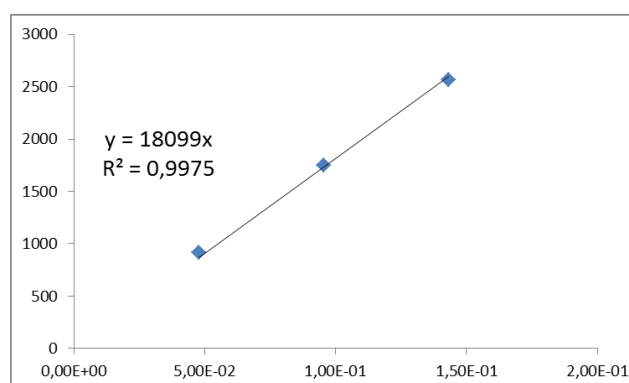
La calibrazione dello strumento è stata ripetuta diverse volte, in quanto la colonna non termostata può portare a lievi variazioni sui tempi di ritenzione e sui fattori di risposta dei composti analizzati.

Le rette di taratura sono state costruite analizzando soluzioni standard ottenute per diluizione di una soluzione madre preparata misurando un volume preciso di CHN e  $\epsilon$ -caprolattone e diluendoli fino al volume di 100 ml in un matraccio tarato utilizzando acqua distillata e acidificando la soluzione con  $H_3PO_4$  all'85% fino a pH compreso tra 2 e 3. La stessa acidificazione è stata eseguita anche sugli standard più diluiti.

Di seguito sono riportate le rette di taratura dei due composti determinati della calibrazione del 8/03/2013; in ascissa sono indicate le concentrazioni delle soluzioni standard e in ordinata le relative aree dei picchi. Nei grafici si possono notare i fattori di risposta, ovvero i coefficienti angolari delle rette ottenute.

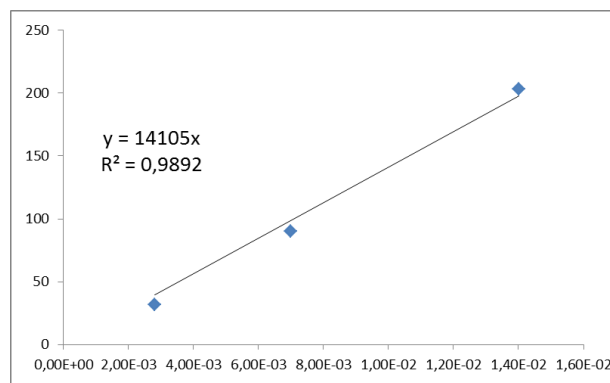
- CHN, RT = 33 min

Conc. CHN (mol/l)	Area HPLC
1,43E-01	2564,9
9,55E-02	1748,1
4,78E-02	912,1



- $\epsilon$ -caprolattone, RT = 20 min

Conc. $\epsilon$ -caprolattone (mol/l)	Area HPLC
1,40E-02	203,3
7,00E-03	90,4
2,80E-03	31,7



Dalle aree dei picchi cromatografici è possibile ricavare le concentrazioni e quindi le moli finali del reagente e del prodotto con le quali si possono calcolare conversione e resa.

Calcoli effettuati:

$$C_p = \frac{A_p}{FR_p}$$

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

Dove:

- $C_p$  è la concentrazione del prodotto o del reagente nella soluzione finale
- $A_p$  è l'area del picco
- $FR_p$  è il fattore di risposta di quel componente
- $n_p$  sono le moli di componente nella soluzione finale



- $V_{\text{tot}}$  è il volume finale della soluzione dopo diluizione (10 ml)

Per il calcolo di conversione e resa:

$$X_r = \frac{n_r \text{ iniziali} - n_r \text{ finali}}{n_r \text{ iniziali}} \cdot 100$$

$$Y_p = \frac{n_p}{n_r \text{ iniziali}} \cdot 100$$

Dove:

- $X_r$  è la conversione del reagente
- $n_r \text{ iniziali}$  sono le moli di reagente iniziali
- $n_r \text{ finali}$  sono le moli di reagenti finali determinate tramite HPLC
- $Y_p$  è la resa del prodotto considerato

## **12.2 Risultati e discussione dei dati**

Tutte le reazioni sono state condotte con le seguenti modalità:

- 0,1 ml di CHN
- 0,32 ml di HP al 30%
- 0,1 ml di H<sub>2</sub>O distillata
- 0,0155 g di catalizzatore
- T = 50 °C
- Pressione atmosferica
- Agitazione a 350 rpm

Lavorando alla temperatura di 50°C, in nessun caso è stata riscontrata la formazione di  $\epsilon$ -caprolattone, la cui presenza invece è stata rilevata in alcune prove effettuate a 90°C ma che non verranno riportate in seguito.

I rapporti molari sono i seguenti: CHN : HP : H<sub>2</sub>O = 1 : 3 : 5,7

È stato deciso di pesare sempre la stessa quantità di catalizzatore per ogni prova.

La prima reazione eseguita su ogni catalizzatore è stata prolungata per 1 h allo scopo di valutarne approssimativamente la attività: se la conversione del reagente risultava bassa,

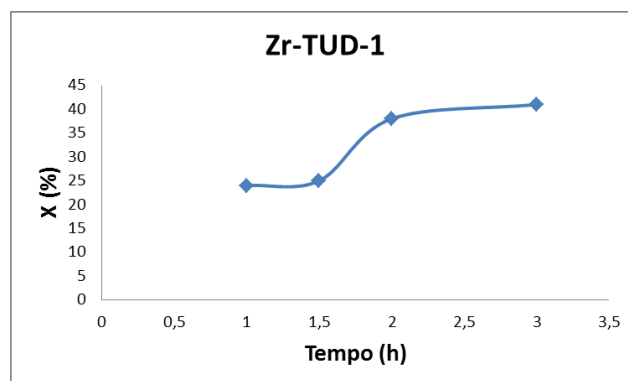
le prove successive sono state condotte per tempi di reazione maggiori, nel caso contrario invece, i tempi sono stati accorciati.

### 12.2.1 Test di reattività

I test condotti a scopi quantitativi con i vari catalizzatori hanno mostrato i seguenti valori di conversione di CHN:

- Zr-TUD-1

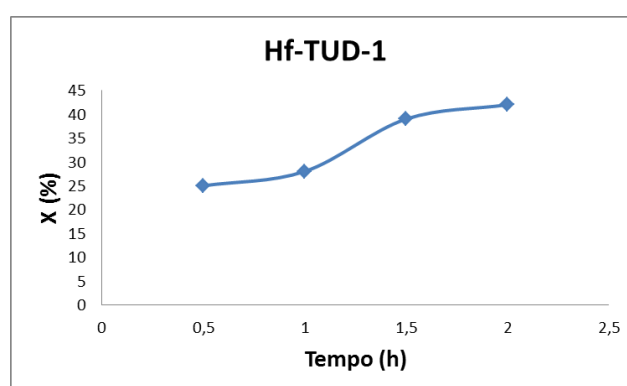
Tempo di reazione (h)	X (%)
1	24
1,5	25
2	38
3	41



L'andamento della conversione è a gradini e sembra che si attesti su di un valore stabile già dopo 2 h di reazione.

- Hf-TUD-1

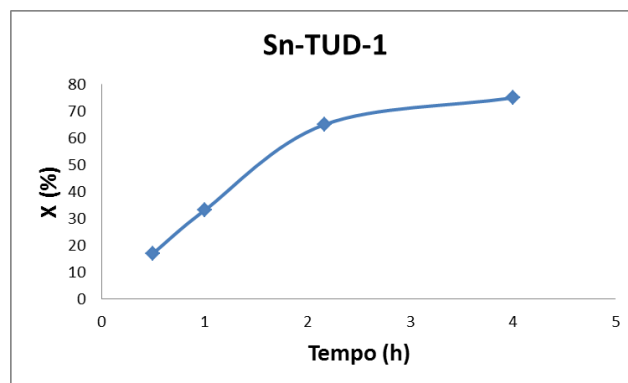
Tempo di reazione (h)	X (%)
0,5	25
1	28
1,5	39
2	42



L'andamento della conversione è molto simile a quello registrato per il catalizzatore Zr-TUD-1.

- Sn-TUD-1

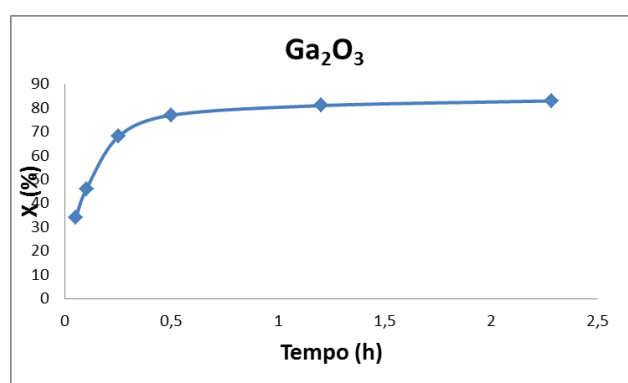
Tempo di reazione (h)	X (%)
0,5	17
1	33
2,2	65
4	75



Il catalizzatore mostra una maggior attività rispetto i precedenti dopo 2 h di reazione, quasi come ci fosse la presenza di una inibizione iniziale della reazione, al termine della quale la reazione procede poi più velocemente.

- $\text{Ga}_2\text{O}_3$

Tempo di reazione (minuti)	X (%)
3	34
6	46
15	68
30	77
72	81
137	83



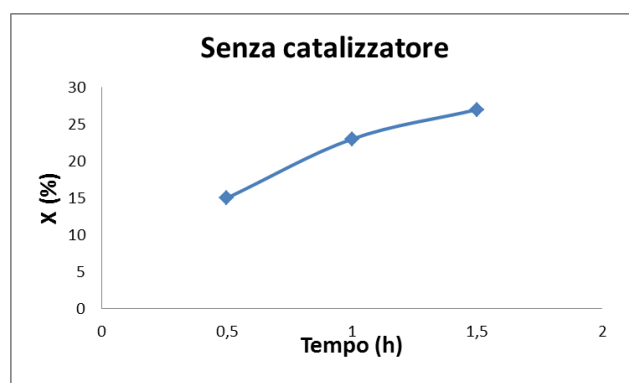
Il  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  mostra un'attività ancora più alta del Sn-TUD-1, già per piccoli tempi di reazione : la  $X = 34\%$  viene raggiunta in soli 3 minuti mentre con gli altri catalizzatori, valori simili si ottengono dopo 60 min con Sn-TUD-1, 90 min col Hf-TUD-1 e 120 min

con Zr-TUD-1. Anche questo tipo di catalizzatore mostra un comportamento analogo agli altri dopo un certo tempo di reazione, cioè la tendenza a raggiungere un valore limite di conversione.

- Test senza catalizzatore

Sono riportati anche i risultati dei test eseguiti senza catalizzatore allo scopo di verificare l'effettiva azione dei sistemi utilizzati.

Tempo di reazione (h)	X (%)
0,5	15
1	23
2	27



I valori di conversione del CHN sono inferiori rispetto quelli ottenuti in tempi analoghi con i catalizzatori, quindi si può affermare che hanno ruolo attivo nella reazione.

### 12.2.2 Conclusioni sui test di reattività

Nella seguente tabella sono riuniti tutti gli andamenti osservati:

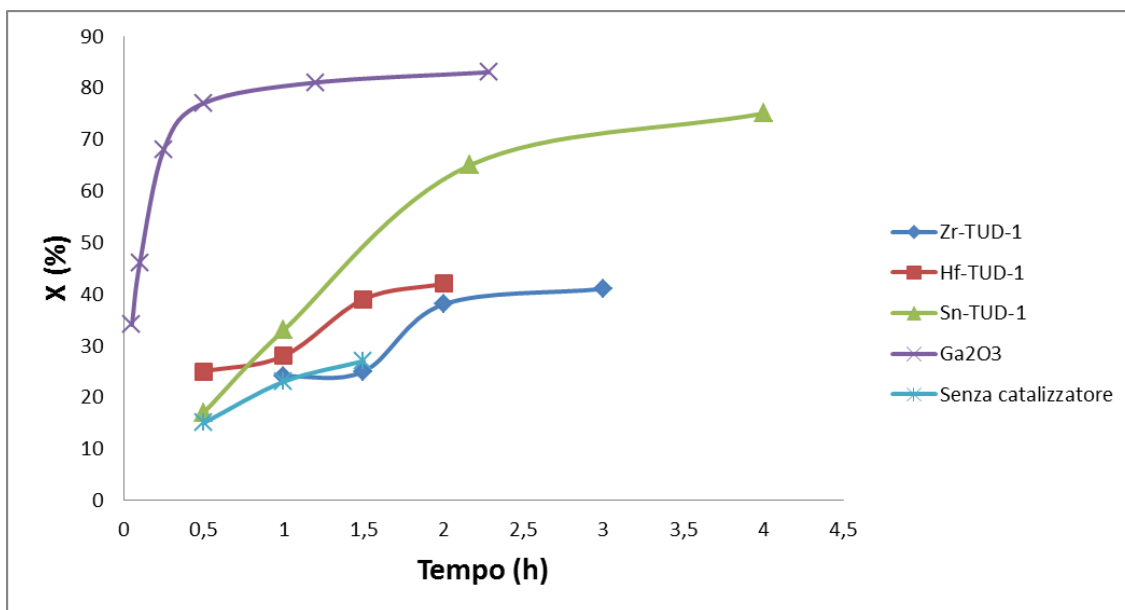


Figura 12.1: Andamento della conversione del CHN nel tempo dei catalizzatori investigati.

Si osservano differenze significative che sono riconducibili alle caratteristiche di acidità di Lewis dei diversi ioni metallici; tuttavia, è necessario tenere conto del fatto che la distribuzione del metallo nella struttura di silicato, omogeneo nel solido o concentrato alla sua superficie, può condizionare notevolmente la reattività.

La grande differenza di reattività del Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> può essere spiegata col fatto che questo catalizzatore si trova sotto forma di nanorods, quindi presenta un elevato rapporto tra l'area superficiale e il suo volume. È possibile che nel caso dei sistemi Me-TUD si possano avere fenomeni diffusionali che limitano la reattività, mentre nel caso dell'ossido di Gallio i centri attivi sono localizzati sulla superficie e quindi direttamente accessibili ai reagenti.

### 12.2.3 Test di reattività per lo studio dei prodotti di reazione

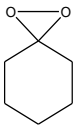
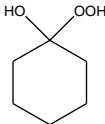
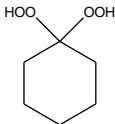
Per questo genere di test, sono state ripetute alcune reazioni già eseguite nei test di reattività, allo scopo di analizzare le miscele finali con ESI-MS e identificare così i vari prodotti.

Sono state ripetute due reazioni per ogni catalizzatore, in particolare quelle che mostravano conversione simile per bassi tempi di reazione (circa 25%) e quelle che invece davano la conversione massima, allo scopo di vedere le diverse preferenze di ogni sistema catalitico verso i rispettivi prodotti.

Catalizzatore	Tempo di reazione	Conversione
Zr-TUD-1	1 h	24
	3 h	41
Hf-TUD-1	0,5 h	25
	2 h	42
Sn-TUD-1	1 h	33
	4 h	75
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanorods	3 min	34
	1,2 h	81

Tabella 12.1: Reazioni ripetute per ogni catalizzatore per le prove di identificazione dei prodotti di reazione.

I prodotti di reazione identificati tramite analisi ESI-MS sono stati i seguenti:

Formula di struttura	Nome del prodotto	MW (g/mol)	Lettera identificativa
	1,2-diossapiro[2.5]ottano	114	<b>a</b>
	1-idroperossicicloesano (intermedio di Criegee)	132	<b>b</b>
	1, 1- diidroperossicicloesano	148	<b>c</b>

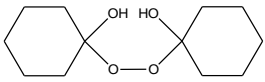
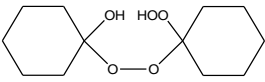
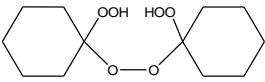
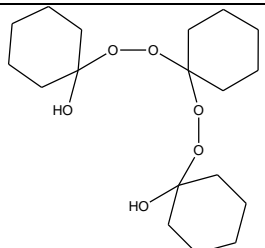
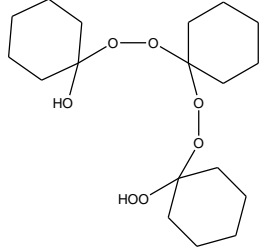
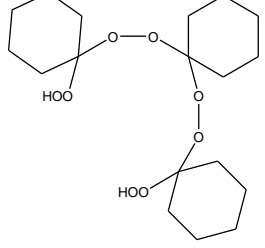
	1-[(1-idrossicicloesil)perossi]cicloesano	230	<b>d</b>
	1-[(1-idroperossicicloesil)perossi]cicloesano	246	<b>e</b>
	1-[(1-idroperossicicloesil)perossi]idroperossicicloesano	262	<b>f</b>
	1-[[1-[(1-idrossicicloesil)diossi]cicloesil]diossi]-cicloesano	344	<b>g</b>
	1-[[1-[(1-idroperossicicloesil)diossi]cicloesil]diossi]-cicloesano	360	<b>h</b>
	1-[[1-[(1-idroperossicicloesil)diossi]cicloesil]diossi]-idroperossicicloesano	376	<b>i</b>

Tabella 12.2: Prodotti identificati tramite analisi ESI-MS (nomi Chemical Abstracts).

Non essendo possibile un'analisi quantitativa di questi composti tramite HPLC in quanto non sono disponibili i relativi standard e dato anche che alcune molecole non sarebbero eluite nella colonna utilizzata, si è proceduto con un'analisi semi-quantitativa tramite ESI-MS.



La valutazione è stata eseguita prendendo come riferimento il picco del CHN e confrontandone l'intensità relativa con quella degli altri picchi identificati. Al picco più intenso sono state attribuite tre crocette (+++), quindi due o una in base al rapporto tra le intensità. Nel caso in cui un composto non sia presente è stato assegnato un segno "--".

Di seguito sono riportati i dati ottenuti:

Catalizzatore	X <sub>CHN</sub> (%)	Composto identificato									
		CHN	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Zr-TUD-1	24	+++	+	++	-	+++	+++	-	+	-	-
	41	++	+	+	++	-	+	+++	-	-	+
Hf-TUD-1	25	++	+	++	+	+++	+++	-	++	+	-
	42	++	+	+	++	-	+++	+++	-	+	++
Sn-TUD-1	33	+++	+	+	+++	+	+++	++	+	+	-
	75	+	+	+	+	-	+	+++	-	-	++
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34	+	+	+	+++	-	++	++	-	+	-
	81	+	++	+	+	-	+	+++	-	+	+++

*Tabella 12.3: Risultati dell'analisi semi-quantitativa svolta tramite ESI-MS. Legenda: +++ concentrazione elevata; ++ concentrazione media; + concentrazione bassa; - prodotto assente. Per il tipo di prodotti fare riferimento alla Tabella 12.2.*

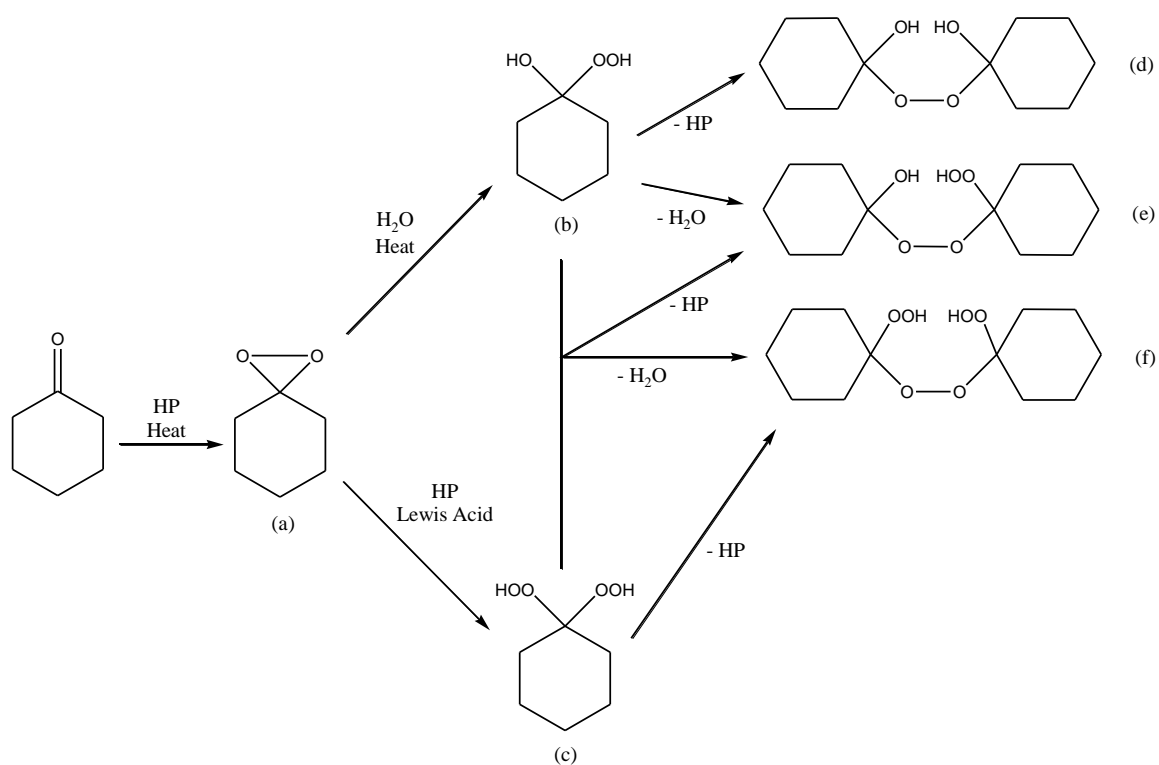
Di dati semi-quantitativi, si possono notare le seguenti osservazioni:

- Il composto **a** (diossirano) è sempre presente in piccola quantità per ogni valore di conversione;
- Il composto **b** (intermedio di Criegee) si trova nella miscela di reazione in basse concentrazioni, ad eccezione dei casi di bassa conversione per i catalizzatori a base di Zr e Hf;
- La formazione del prodotto **c** sembra lenta nel caso di Zr e Hf, mentre è molto più veloce nel caso di Sn e Ga (sia confrontando l'andamento in colonna, che facendo un rapporto col CHN) ma con un calo della concentrazione ad alte conversioni, indicando un andamento tipico di un prodotto che si forma inizialmente e poi prende parte a reazioni successive;

- Il prodotto **d** si forma velocemente con l'impiego di Zr e Hf, se ne nota solo una piccola quantità nel caso dello Sn mentre non ne è rilevata la presenza ad alte conversioni di CHN e nel caso del Ga: anche questo è un andamento da prodotto che viene coinvolto in reazione successive dopo la sua formazione;
- Un andamento simile è riscontrabile anche per il composto **e** anche se nel caso dell'Hf permane nell'ambiente di reazione;
- Il prodotto **f** ha comportamento da prodotto secondario per Zr e Hf, mentre la sua formazione è più veloce nel caso di Sn e Ga;
- Il composto **g** si trova subito nelle miscele finali di Zr, Hf e Sn, ma poi non ne viene rilevata la presenza a conversioni maggiori;
- Il prodotto **h** sembra essere presente in piccole quantità in tutti i casi ad eccezione dello Zr;
- Il composto **i** ha andamento tipico di un prodotto secondario e se ne nota una notevole formazione nel caso del catalizzatore a base di Ga.

#### **12.2.4 Conclusioni sui test per lo studio dei prodotti di reazione**

Dai dati ottenuti dalle prove in presenza di catalizzatore e in sua assenza, si può ipotizzare il seguente schema di reazione:



Schema 12.1: Ipotesi del meccanismo di reazione dell'ossidazione del CHN con HP in presenza e assenza dei catalizzatori studiati.

La formazione dei trimeri **g**, **h**, **i** può avvenire invece per le seguenti reazioni:

Prodotto	Reazioni
	$\mathbf{g} = (\mathbf{d}) + (\mathbf{b}) - \text{H}_2\text{O}$ $\mathbf{g} = (\mathbf{e}) + (\mathbf{b}) - \text{HP}$
	$\mathbf{h} = (\mathbf{d}) + (\mathbf{c}) - \text{H}_2\text{O}$ $\mathbf{h} = (\mathbf{e}) + (\mathbf{b}) - \text{H}_2\text{O}$ $\mathbf{h} = (\mathbf{f}) + (\mathbf{b}) - \text{HP}$

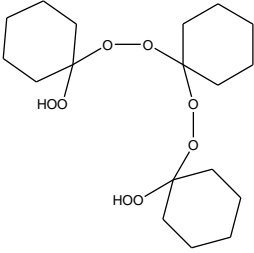
	$\mathbf{i} = (\mathbf{e}) + (\mathbf{c}) - \text{H}_2\text{O}$ $\mathbf{i} = (\mathbf{f}) + (\mathbf{b}) - \text{H}_2\text{O}$ $\mathbf{i} = (\mathbf{f}) + (\mathbf{c}) - \text{HP}$
---	--

Tabella 12.4: Reazioni di formazione dei trimeri identificati.

La presenza maggiore o minore dei dimeri sembra essere principalmente dovuta alla maggiore o minore attività del catalizzatore utilizzato.

In letteratura, si trovano diverse pubblicazioni di Terent'ev et al. nelle quali vengono riportati studi approfonditi sulla sintesi dei gem-diidroperossidi a partire da chetoni ciclici ( $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_7$ ); essi vengono ossidati con HP in solventi alcolici fino ad ottenere i corrispondenti acidi bicarbossilici, utilizzando come catalizzatore acido solforico concentrato [41]. È lecito quindi pensare che anche nel nostro caso, la presenza di un acido, anche se di Lewis anziché di Brønsted, influenzi il percorso di reazione a favore del bis-idroperossido anziché dell'intermedio di Criegee, e che una forza acida più elevata possa quindi favorire il percorso di reazione che porta al prodotto (c) a partire dall'intermedio (a), mentre il prodotto (b) (intermedio di Criegee) si formi preferenzialmente in assenza del catalizzatore acido. In effetti, i catalizzatori più attivi ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$  e Sn-TUD) sono anche quelli che mostrano la maggior formazione del bis-idroperossido (c), e che inoltre mostrano la maggior velocità di trasformazione di questa molecola in prodotto condensato.

Sono attualmente in corso studi computazionali sul meccanismo di reazione da parte del Dott. Davide Ravelli dell'Università di Pavia, allo scopo di ottenere maggior chiarezza sulla preferenza della formazione dell'intermedio di Criegee o del diidroperosso da parte del diossirano.

## 13. CONCLUSIONI

Per quanto riguarda lo studio del catalizzatore a base di nanoparticelle d'oro supportate su magnesia per il cleavage ossidativo del CHD, non si nota un miglioramento della resa e selettività in AA dovuto alla basicità del supporto, in quanto è richiesta l'aggiunta di una base come per il sistema Au/TiO<sub>2</sub>. L'attività catalitica inoltre risulta essere inferiore rispetto a quella dei sistemi a base di Au/TiO<sub>2</sub>.

Lo studio del ruolo di catalizzatori acidi di Lewis nel primo stadio dell'ossidazione del CHN con HP, ha portato all'identificazione di un percorso di reazione differente rispetto quello della formazione dell'intermedio di Criegee, precursore del  $\epsilon$ -caprolattone nella reazione di Baeyer Villiger sul cicloesanone. L'identificazione del diossirano del CHN come primo intermedio della reazione è stata di notevole importanza per la comprensione del ruolo del catalizzatore. Questo risultato è molto importante in vista del proseguimento dello studio della via di sintesi di AA da CHN con HP.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Cavani F., Centi G., Perathoner S., Trifirò F.: *Sustainable Industrial Chemistry*, pp. 367 – 414
- [2] *Adipic Acid*, Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technologies (2011)
- [3] Hermans, I., Thanh, L.N., Pierre, A.J., Peeters, J.: *Autoxidation of cyclohexane: Conventional Views Challenged by Theory and Experiments*; ChemPhysChem (2005), 6, 637-645
- [4] 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
- [5] S.E. Manahan: *Chimica dell'ambiente*, Piccin Editore
- [6] Cavani, F., Teles, J.H.: *Sustainability in Catalytic Oxidation: an Alternative Approach or a Structural Evolution?*, ChemSusChem (2009), 2, 508-534
- [7] G. Centi, S. Perathoner, F. Vazzana, M. Marella, M. Tomaselli, M. Mantegazza: *Novel Catalysts and Catalytic Technologies for N<sub>2</sub>O Removal from Industrial Emissions Containing O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub>*; Advances in Environmental Research (2000), 4, 325-338
- [8] Sankar G., Raja R. and Meuring Thomas J.: *Redox solid catalysts for the selective oxidation of cyclohexane in air*; Catalysis Letter (1998), 55, 15-23
- [9] Greene M.I., Sumner C., Gartside R., US patent di ABB Lummus Global, 1998-1999
- [10] Shimuzu A., Tanaka K., Ogawa H., Matsuoka Y., Fujimori M., Nagamori Y., Hamachi H., 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

- [11] Bonnet D., Ireland T., Fachea E., Simonato J.P.; *Innovative Direct Synthesis of Adipic Acid by Air Oxidation of Cyclohexane*; Green Chemistry (2006), 8, 556-559
- [12] Iwahama T., Syojyo K., Sakaguchi S., Ishii Y.; *Direct Conversion of Cyclohexane into Adipic Acid with Molecular Oxygen Catalyzed by N-hydroxyphthalimide Combined with Mn(acac)<sub>2</sub> and Co(OAc)<sub>2</sub>*; Organic Process Research and Development (1998), 2, 255-260
- [13] 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
- [14] Niu W., Draths K.M., Frost J.W.; *Benzene-Free Synthesis of Adipic Acid*; Biotechnological Progress (2002), 18, 201-211
- [15] Thomas J.M., Raja R., Johnson Brian F.G., O'Connell T.J., Sankara G., Khimyak T.: *Bimetallic Nanocatalysts for the Conversion of Muconic Acid to Adipic Acid*; Chemical Communication (2003), 1126-1127
- [16] *Sustainable Development and Chemistry*; Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technologies (2011)
- [17] Cavani F.: *Catalytic selective oxidation: The forefront in the challenge for a more sustainable chemical industry*; Catalysis Today (2010), 157, 8–15
- [18] Suresh A. K., Sharma M. M., Sridhar T.: *Engineering Aspects of Industrial Liquid-Phase Air Oxidation of Hydrocarbons*; Ind. Eng. Chem. Res. (2000), 39, 3958-3997
- [19] Usui Y., Sato K., Tanaka M.: *Catalytic Dihydroxylation of Olefins with Hydrogen Peroxide: An Organic-Solvent- and Metal-Free System*; Angew. Chem. Int. Ed. (2003), 42, 5623
- [20] PhD Thesis of Raabova K.

- [21] Italian Patent, application number: MI2009A001842, assigned to Radici Chimica S.p.A.
- [22] Master Degree Thesis of Malmusi A.
- [23] Hashmi A.S.K., Hutchings G.J.: *Gold Catalysis*; *Angew. Chem. Int. Ed.* (2006), 45, 7896
- [24] Master Degree Thesis of Lolli A.
- [25] Kulik A. et al.; *Gold-catalyzed synthesis of dicarboxylic and monocarboxylic acids*, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* (2012), 114, 1327–1332
- [26] Blosi M., Albonetti S., Dondi M., Bardi G., Barzanri A., PTC/EP2010/052534/2010
- [27] Baeyer A., Villiger V.; *Einwirkung des Caro' schen Reagens auf Ketone*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* (1899), 32, 3625
- [28] Criegee R., Liebigs J.; *Ann. Chem.* (1948), 560, 127
- [29] J.J. ten Brink et al.; *The Baeyer-Villiger Reaction: New Developments toward Greener Procedures*, *Chem. Rev.* (2004), 104, 4105
- [30] G.Strukul; *Transition Metal Catalysis in the Baeyer -Villiger Oxidation of Ketones*, *Angew. Chem. Int. Ed.* (1998), 27, 1198
- [31] Zhang P., Yang M. et al., *The preparation of  $\epsilon$ -caprolactone in airlift loop sonochemical reactor*, *Chem. Eng. Journal* (2006), 121, 59
- [32] Prechter A., Heinrich M.R.; *Hydrogen Peroxide and Arenediazonium Salts as Reagents for a Radical Beckmann-Type Rearrangement*, *J. Org. Chem.* (1987), 52, 2800-2803



[33] [http://www.bmrb.wisc.edu/metabolomics/mol\\_summary/show\\_data.php?molName=epsilon\\_caprolactone&id=bmse000493](http://www.bmrb.wisc.edu/metabolomics/mol_summary/show_data.php?molName=epsilon_caprolactone&id=bmse000493)

[34] Murray R.W., Singh M., Jeyaraman R.; *Dioxiranes. 20. Preparation and Properties of Some New Dioxiranes*, J. Am. Chem. Soc. (1992), 114, 1346-1351

[35] Parkhomenko K. et al.; *Mesoporous amorphous silicate catalysts for biogas reforming*, Catalysis Today (2012), 189, 129– 135

[36] Jansen J.C. et al.; *A new templating method for three-dimensional mesopore networks*, Chem. Commun. (2001) 713–714

[37] Boron M., Corma A., Renz M., Viruela P.M.; *Predicting the Activity of Single Isolated Lewis Acid Sites in Solid Catalysts*, Chem. Eur. J. (2006), 12, 7067 – 7077

[38] Li L., Korányi T.I., Sels B.F., Pescarmona P.P.; *Highly-efficient conversion of glycerol to solketal over heterogeneous Lewisacid catalysts*, Green Chem. (2012), 14, 1611–1619

[39] Busca G.; *Acid Catalysts in Industrial Hydrocarbon Chemistry*, Chemical Reviews (2007), 107, 5366- 5410

[40] Pescarmona P.P., Jacobs P.A.; *A high-throughput experimentation study of the epoxidation of alkenes with transition-metal-free heterogeneous catalysts*, Catalysis Today (2008), 137, 52–60

[41] Terent'ev A.O., Platonov M.M., Kashin A.S., Nikishin G.I.; *Oxidation of cycloalkanones with hydrogen peroxide: an alternative route to the Baeyer-Villiger reaction. Synthesis of dicarboxylic acid esters*, Tetrahedron (2008), 64, 7944-7948



## RINGRAZIAMENTI

Innanzitutto un enorme ringraziamento va al Prof. Fabrizio Cavani, è raro trovare persone con la sua passione e il suo entusiasmo per il proprio lavoro. Uno che una ne pensa e cento ne fa.

Un grande grazie ad Elena che è riuscita a sopportarmi per tutto questo tempo e ha condiviso con me questa esperienza veramente formativa.

Grazie ai ragazzi del gruppo di sviluppo processi, in particolare a Mugno per aver sempre risposto alle mie infinite domande e ad Alice per i suoi fondamentali consigli.

Grazie anche ai compagni di scrivania, Naz e Ghepa, e alle loro chiacchierate sui problemi del mondo.

Un grazie di fondamentale importanza ai miei compagni di corso: Claudia, Boro, Beppe, Ago, Vir, Asja, Gabri, Erica, Sara, Olena, ... Ragazzi, senza di voi non sarebbe stato lo stesso!

Grazie alle ragazze e ai ragazzi (più o meno giovani ;) ) del gruppo del venerdì volley, che sanno essere dei perfetti ruffiani, ma anche degli ottimi combattenti: ahu ahu ahu!

Un grazie anche ai miei compagni di squadra dell'USL, che mi hanno sopportato in questi due anni. Grazie alla Sabry e a Fede e ai loro lavaggi di cervello, e grazie anche ad Alle e a mio zio Daniele per avermi fatto iniziare questa nuova esperienza.

Grazie a tutti i miei amici, alcuni veramente di vecchia data; nonostante ci si incontri sempre più raramente, siete sempre pronti per una rimpatriata: Sara, Elena, Giulia, Vale B., Virgy, Fra, Vale G., Vitto, Arla, Marco, Davide, ...

Grazie alle maestre delle elementari e ai professori del Fermi, perché mi hanno fatto capire che non si impara stando solo sui libri.

E grazie anche alla mia famiglia: ai nonni Bruna e Celestino che mi sostengono sempre, ai miei genitori, Cristina e Roberto, per avermi dato l'opportunità di studiare e soprattutto per avermi sempre lasciato scegliere ciò che più mi piace, e grazie a mio fratello Alessandro, il mio rompiscatole preferito.

Infine grazie ad Enrico e alla sua pazienza, per essermi stato accanto in questi lunghi anni di studi, per aver condiviso i momenti di crisi ma anche quelli di gioia, ed essere ancora qua a sostenermi.