

**Alma Mater Studiorum - Università di Bologna**

---

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE

DIPARTIMENTO DI CHIMICA INDUSTRIALE E DEI MATERIALI

*Nuovi processi catalitici a minor impatto  
ambientale per la sintesi di intermedi e/o  
prodotti di chimica fine”*

TESI DI DOTTORATO DI RICERCA

Presentata da:

Dott. Dario Franco Impalà

Coordinatore:

Chiar.mo Prof. Luigi Angiolini

Relatore:

Prof. Angelo Vaccari

Dottorato di Ricerca in Chimica Industriale  
Settore CHIM/04

---

XXI Ciclo

---



## **PAROLE CHIAVE**

*Green chemistry*

*Reazione di Oppenauer*

*Alchilazione in fase vapore*

*Metilenediossibenzene (MDB)*

*MCM-41*



# INDICE

<b>Capitolo 1 – Premessa e scopo del lavoro</b>	<b>1</b>
<b>Capitolo 2 – La catalisi eterogenea nella chimica fine</b>	<b>7</b>
2.1 – Introduzione	7
2.2 Esempi di composti aromatici di interesse industriale	12
2.3 Il Catecolo (1,2-diidrossibenzene)	13
2.3.1. Proprietà chimico-fisiche del catecolo	13
2.3.2. Reattività del catecolo	14
2.3.3. Produzione industriale del catecolo	15
2.3.3.1. Idrolisi del 2-clorofenolo	15
2.3.3.2. Idrossilazione del fenolo	16
2.3.3.3. Processi alternativi per la produzione del catecolo	19
2.3.4. Impieghi del Catecolo	20
2.4.5. Tossicologia	22
2.3.6. Aspetti economici	23
2.4. Eliotropina (3,4-Metilenediossibenzaldeide)	23
2.4.1. Proprietà chimico-fisiche dell'eliotropina	25
2.4.2. Produzione industriale dell'eliotropina	25
2.4.2.1. Idroformilazione dell'1,2-metilenediossibenzene (MDB)	26
2.4.2.2 Sintesi da catecolo via 3,4 diidrossibenzaldeide	28
2.4.2.3. Sintesi da alcol 3,4-metilenediossi-benzilico (alcol piperonilico)	29
2.5. 1,3-Benzodiossolo	30
2.5.1. Proprietà chimico-fisiche	31

2.5.2 Impieghi del benzodiossolo	31
2.5.3. Produzione industriale	32
2.5.4. Tossicologia	32
2.6. Bibliografia	33
<b>Capitolo 3 – Ossidazione di substrati aromatici con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	39
3.1 Introduzione	39
3.2 Parte sperimentale	40
3.2.1. Descrizione dell'impianto	40
3.2.2. Condizioni di reazione	41
3.2.3. Sistema di analisi	41
3.3 Catalizzatori a base di ossidi misti di TiO <sub>2</sub>	43
3.4 Catalizzatori TS-1 e Nb-SiO <sub>2</sub>	44
3.5 Ottimizzazione delle condizioni di reazione	46
3.6 Analisi dei sottoprodotti	47
3.7 Conclusioni	52
3.8 Bibliografia	52
<b>Capitolo 4 - Ossidazione dell'alcol piperonilico utilizzando la reazione di Oppenauer</b>	55
4.1 Introduzione	55
4.2 Parte sperimentale	58
4.2.1. Descrizione dell'impianto	58
4.2.2. Condizioni di reazione	58
4.2.3. Analisi di reagenti e prodotti	60
4.3 Catalisi omogenea	61
4.4 Catalisi eterogenea	63

4.4.1 Catalizzatori acidi	64
4.4.2 Catalizzatori a base di zirconia	65
4.4.2.1. Riutilizzo e rigenerazione dei catalizzatori a base di zirconia	68
4.4.3 Catalizzatori a base di ossidi misti Mg/Al	71
4.4.3.1 Modifica degli ossidi misti Mg/Al con metalli di transizione	75
4.5 Applicazione della reazione ad altri substrati aromatici	76
4.6. Conclusioni	77
4.7. Bibliografia	80
<b>Capitolo 5 - Sintesi del metilenediossibenzene (MDB)</b>	<b>83</b>
5.1 Introduzione	83
5.2 Descrizione dell'impianto in fase vapore e della procedura di analisi	85
5.3 Catalizzatori eterogenei	87
5.3.1 Catalizzatori a base di ossidi Ti o Zr supportati su silice	88
5.3.2. Catalizzatori a base di ossidi Ti o Zr supportati su allumina	91
5.3.3. Attività della titanio silicalite TS-1	92
5.3.3.1 5.3.3.1 Ruolo dell'alchilante	92
5.3.3.2 Reattività dei differenti alchilanti	100
5.3.4 Ottimizzazione dei parametri di reazione	104
5.3.4.1. GHSV	104
5.3.4.2 Influenza della presenza di acqua	105
5.3.5 Possibile schema di reazione	107
5.3.6 Catalizzatori a base di MCM-41	110
5.3.7 Stabilità e rigenerabilità dei catalizzatori più promettenti: TS-1 campione Sn-MCM-41 (E)	113

5.4 Conclusioni	118
5.5 Bibliografia	119
<b>Capitolo 6 - Tecniche di caratterizzazione dei catalizzatori</b>	121
6.1 Diffrazione di raggi X	121
6.2 Desorbimento in programmata di temperatura (TPD)	127
6.3 Spettroscopia infrarossa	129
6.3.1 Molecole sonda basiche e loro proprietà: piridina e derivati	132
6.4 Determinazione dell'area superficiale e della porosimetria	133
6.5 Analisi termogravimetrica (TGA)	136
6.6 Bibliografia	136
<b>Capitolo 7 - Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori</b>	139
7.1 Catalizzatori per l'ossidazione con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	139
7.2 Catalizzatori per l'ossidazione di Oppenauer	140
7.1.2. Titanio-silicalite-1 (TS-1)	142
7.3 Catalizzatori impiegati nella sintesi dell'MDB	143
7.3.1 TS-1	143
7.3.2 Catalizzatori MCM-41	146
7.4 Bibliografia	155
<b>Capitolo 8 - Conclusioni</b>	159
<b>Capitolo 9 – Elenco dei lavori</b>	163

## **CAPITOLO 1**

### **Premessa e scopo del lavoro**

La moderna industria chimica è impegnata nello sviluppo di processi a maggiore compatibilità ambientale. Oltre all'abbattimento delle emissioni liquide e gassose, sono in aumento gli studi relativi a nuovi processi con elevata economicità e a ridotto impatto ambientale. Nell'industria chimica di base queste innovazioni stanno già portando benefici rilevanti, ma poco è stato ancora fatto nella chimica fine dove esistono ancora molti processi che impiegano reagenti in quantità stechiometrica, con la conseguente produzione di notevoli quantità di sottoprodotti per unità di peso di prodotto che, nonostante le limitate produzioni non sono più accettabili sulla base delle vigenti normative ambientali.

Nell'industria farmaceutica e nella chimica fine (così come nell'industria delle specialità, dei coloranti, dei prodotti fitosanitari e delle essenze) si incontrano inoltre spesso reazioni in batch che richiedono diversi stadi, ridondanti e costosi, di separazione e purificazione che rendono il processo poco attraente. L'industria farmaceutica produce 80-100 Kg di sottoprodotti o scarti per Kg di prodotto desiderato. Nelle sintesi multistadio, specialmente in quelle dei composti bioattivi, la complessità del processo aumenta ad ogni passaggio, influenzando la selettività, perché il numero dei gruppi funzionali e quello dei centri reattivi delle molecole aumentano e la stabilità dei composti diminuisce, rendendo il recupero dei solventi e reattivi particolarmente oneroso.

Valutando quindi il rapporto kg di rifiuti per kg di prodotto, il cosiddetto fattore E [1-4] (Fig. 1), è possibile osservare come i settori tradizionalmente ritenuti più inquinanti, come l'industria petrolchimica e la chimica di base, siano in realtà relativamente più puliti, presentando un rapporto inferiore rispetto a quelle delle industrie più innovative [5-8].

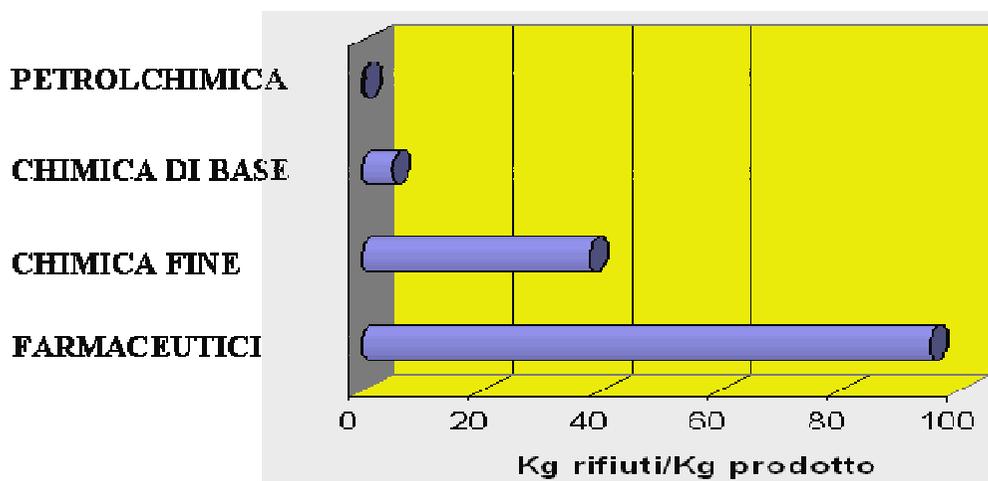


Fig. 1. Quantità di rifiuti prodotti, espressa in Kg rifiuti/Kg prodotto utile, nei differenti settori dell'industria chimica [7,8]

Accanto alle metodologie atte a introdurre azioni correttive ai processi già esistenti per mezzo di interventi che vadano a ridurre il volume di rifiuti liquidi, solidi o gassosi, riveste un ruolo di sempre maggiore interesse l'utilizzo di nuove risorse, spesso ad elevato contenuto tecnologico, in grado di risolvere il problema alla fonte [9]. Il principio secondo il quale risulta preferibile non avere affatto rifiuti rispetto all'investire risorse nel tentativo di smaltire quelli prodotti porta quindi ad un sempre maggiore interesse dell'industria chimica verso quella che viene oggi indicata con il termine "chimica verde" [5-7]. Con questo termine si deve intendere sia lo sviluppo di processi chimici innovativi, dove sono colte le nuove opportunità che emergono dal cambiamento in atto e previsto nel futuro delle condizioni nelle

quali dovrà operare la produzione chimica, sia la messa sul mercato di prodotti, a pari efficacia, meno tossici e nocivi per l'uomo e per l'ambiente. La pressione dell'opinione pubblica, i sempre più ristretti regolamenti internazionali in materia ambientale e la disponibilità di nuove tecnologie e nuove risorse ha quindi portato negli ultimi anni l'industria chimica allo sviluppo di un elevato interesse verso quelle conoscenze che rendono possibile realizzare processi chimici più sostenibili da un punto di vista ambientale, senza per questo penalizzare l'aspetto economico. I principi ispiratori di questa visione della produzione chimica sono riassunti nelle sette linee guida della "chimica verde" [5-8]:

1. *Prevenzione*: è preferibile evitare la produzione di rifiuti rispetto a trattarli o smaltirli dopo la loro creazione;

2. *Economia atomica*: le metodologie di sintesi dovrebbero essere studiate in modo da massimizzare l'inclusione di tutti i materiali utilizzati nel processo nel prodotto finale;

3. *Utilizzo di sostanze chimiche meno pericolose*: dove possibile, le vie di sintesi dovrebbero essere studiate in modo tale da utilizzare e/o produrre sostanze chimiche aventi la minor possibile pericolosità per l'uomo e per l'ambiente;

4. *Produzione di composti più sicuri*: i prodotti chimici dovrebbero essere studiati in modo da soddisfare le funzioni richieste minimizzandone la tossicità;

5. *Solventi e ausiliari più sicuri*: l'uso di sostanze ausiliarie, quali solventi o agenti di separazione, dovrebbe essere reso superfluo quando possibile ed innocuo quando necessario;

6. *Ottimizzazione dell'efficienza energetica*: la richiesta di energia da

## *Capitolo 1. Premessa e scopo del lavoro*

parte dei processi chimici deve essere considerata anche in merito al suo impatto economico e ambientale e deve quindi essere minimizzata. Quando possibile, i processi chimici dovrebbero essere condotti a temperatura e pressione ambiente;

*7. Uso di fonti rinnovabili:* le materie prime dovrebbero essere di tipo rinnovabile quando tecnicamente ed economicamente possibile.

Anche se non esiste una definizione universalmente accettata per chimica fine, poiché questo termine non è basato su proprietà intrinseche, si possono raggruppare in essa quelle industrie che producono composti con un prezzo superiore a 8-10 £/Kg e con una capacità produttiva annua inferiore alle 10.000 tonn [1].

Nella chimica fine molte reazioni di importanza industriale vengono condotte in fase omogenea attraverso l'uso di reagenti stechiometrici e catalizzatori quali acidi minerali, basi alcaline o complessi di metalli pesanti. Questi sono raramente rigenerabili e portano alla produzione di voluminosi flussi di reflui pericolosi, il cui smaltimento si va facendo sempre più oneroso a causa di regolamenti ambientali sempre più restrittivi. In questo campo si ha quindi un elevato margine di miglioramento attraverso lo sviluppo di nuovi processi catalitici e l'ottimizzazione delle condizioni operative. Anche se sono stati sviluppati nuovi processi operanti in catalisi omogenea, caratterizzati da elevate attività e selettività, i quali tuttavia presentano notevoli problemi di stabilità e difficoltà di separazione del catalizzatore dai prodotti di reazione e suo riutilizzo.

Il ruolo della catalisi eterogenea in questo contesto diventa centrale e riguarda diversi aspetti che vanno da un miglioramento delle selettività, ad una riduzione del numero di stadi di processo, dalla semplificazione dei problemi di smaltimento dei rifiuti all'utilizzo di nuove vie di sintesi con

materie prime meno costose e rinnovabili. La catalisi eterogenea è considerata uno degli strumenti più efficaci per realizzare processi più ambientalmente compatibili e più economici nel campo della chimica fine e farmaceutica. Molteplici sono i motivi che spingono le industrie farmaceutiche e della chimica fine a scegliere un catalizzatore eterogeneo per sostituire processi stechiometrici o catalitici omogenei:

- la facilità di separazione e recupero dall'ambiente di reazione
- la maggiore adattabilità a processi continui, più affidabili per la qualità del prodotto e per la sicurezza
- l'eliminazione dei problemi di corrosione
- la minore produzione di scarti liquidi da trattare e sali da smaltire
- la ridotta possibilità di contaminazione dei prodotti

Lo scopo di questa tesi era lo sviluppo di nuovi processi a maggior compatibilità ambientale, che operassero in catalisi eterogenea ed in condizioni blande di reazione.

La ricerca è sviluppata nei seguenti punti:

1. Scelta della reazione e definizione delle condizioni operative.
2. Progettazione dei catalizzatori.
3. Screening preliminare.
4. Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori più promettenti.
5. Definizione delle ottimali condizioni di reazione.
6. Studio della stabilità del CT e possibile riutilizzo.

## *Capitolo 1. Premessa e scopo del lavoro*

In particolare il lavoro relativo a questa tesi di dottorato è stato concentrato su due processi di chimica fine distinti. La prima reazione presa in considerazione è stata l'ossidazione dell'alcol 3,4 metilenediossi benzilico (alcol piperonilico) alla corrispondente aldeide (piperonale), di elevato interesse per l'industria farmaceutica e delle essenze.

Il secondo processo studiato è stata la sintesi del metilenediossibenzene (o benzodiossolo) a partire da catecolo, in considerazione del ruolo chiave che questa molecola esplica nella sintesi di numerosi prodotti di chimica fine.

### **Bibliografia**

- [1] R. A. Sheldon, H. van Bekkum (Eds.), *Fine Chemicals Through Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, p. 1
- [2] R. A. Sheldon, *Chem. Ind. (London)* (1992) 903
- [3] R. A. Sheldon, *Chemtech (March)* (1994) 38
- [4] R. A. Sheldon, *J. Chem Tech. Biotechnol.*, 68 (1997) 381
- [5] P.T. Anastas, J. C. Warner (Eds.), *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, 1998
- [6] P.T. Anastas, T.C. Williamson (Eds.) *Green Chemistry: Frontiers in Chemical Synthesis and Processes*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [7] P.T. Anastas, T.C. Williamson, D. Hjeresen, J.J. Breen, *Env. Science & Techn.*, 33(5) (1999) 116A
- [8] G. Centi, *Fundamentals and Applications to Enviromental Problems*, (Ed.s A. Trovarelli e J. Kaspar), (2001) 11.
- [9] C. Christ (Ed.), *Production-Integrated Environmental Production and Waste Management in the Chemical Industry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

## CAPITOLO 2

### La catalisi eterogenea nella Chimica Fine

#### 2.1. Introduzione

Per chimica fine si intende una chimica ad elevato valore aggiunto (con un prezzo finale superiore a 8-10 £/Kg), ovvero quella delle reazioni meno facili o anche della costruzione di molecole particolari, con gruppi funzionali in numero e/o posizione inusuali [1,4]. Queste molecole possono essere utili come tali o, come nella maggior parte dei casi, costituire intermedi chiave per ulteriori composti ad elevato valore aggiunto, prodotti anche in volumi modesti (< 10.000 t/anno circa). La caratteristica principale della chimica fine (o “Chimica delle specialità”) risiede nella particolarità delle molecole prodotte, per ottenere le quali sono necessari processi multistadio, per la maggior parte in batch, che impiegano reagenti in quantità stechiometriche, spesso tossici/nocivi (dotati però di elevate reattività), con la formazione di ingenti volumi di rifiuti (solventi, sottoprodotti, ecc..), che a loro volta richiedono complessi trattamenti di purificazione ed elevati costi di smaltimento (Tabella 2.1.).

<b>Tipo di Industria Chimica</b>	<b>Prodotti indesiderati formati durante il processo (Sottoprodotti) (Kg/Kg)</b>	<b>Tipica scala di produzione (TPA; tonn/anno)</b>
<b>Farmaceutica</b>	25-100	10-1000
<b>Speciality</b>	10-25	10-10.000
<b>Bulk Organics</b>	1-1,5	$10^4 - 10^6$
<b>Petrochemicals</b>	0,05-0,1	$10^6 - 10^8$

Tabella 2.1. Caratteristiche delle differenti categorie dell'industria chimica [1-4]

## *Capitolo 2. La catalisi eterogenea nella chimica fine*

L'elevata quantità di prodotti indesiderati ottenuti nella chimica fine è generalmente dovuta a :

- Impiego di grandi quantità di solventi (per le reazioni e le separazioni)
- Impiego di gruppi protettori (necessari per avere la funzionalità chimica in una particolare posizione)
- Formazione di sali inorganici (impiego di reagenti di natura metallorganica estremamente reattivi, ma che formano rifiuti di natura salina)
- Purificazione nei processi multistadio
- Gruppi funzionali non utilizzati nella reazione (concetto di utilizzazione degli atomi, ovvero porzione della molecola reagente impiegata per la produzione della molecola obiettivo).

I catalizzatori consentono di realizzare trasformazioni estremamente selettive, privilegiando una sola reazione, anche se termodinamicamente sfavorita, rispetto alle possibili concorrenti. L'impiego di catalizzatori eterogenei può migliorare sensibilmente "l'economia atomica" [1,4], svolgendo una funzione molto significativa, soprattutto quando i metodi della chimica tradizionale si rivelano scarsamente efficienti o poco selettivi, poiché mette a disposizione del ricercatore delle vie alternative che permettono di semplificare il processo e di ridurre i costi, partendo da materie prime più semplici, meno costose o maggiormente disponibili ed eliminando i sottoprodotti di difficile smaltimento (Fig. 2.1.).



Fig. 2.1. Caratteristiche principali dei processi catalitici [1,4]

Attualmente il 97 % dell'utilizzo complessivo dei catalizzatori avviene nel settore delle "commodities", ovvero nelle grandi industrie chimiche (inorganica ed organica, la petrolchimica, la chimica del gas naturale, la chimica dei polimeri, elastomeri, fibre, ecc..). Solo il 3 % dei catalizzatori trovano impiego nel settore della chimica fine, anche se questo 3% produce il 20% dei profitti di tutta la chimica [5] in relazione all'elevato valore aggiunto dei prodotti della chimica fine (Fig. 2.2.).

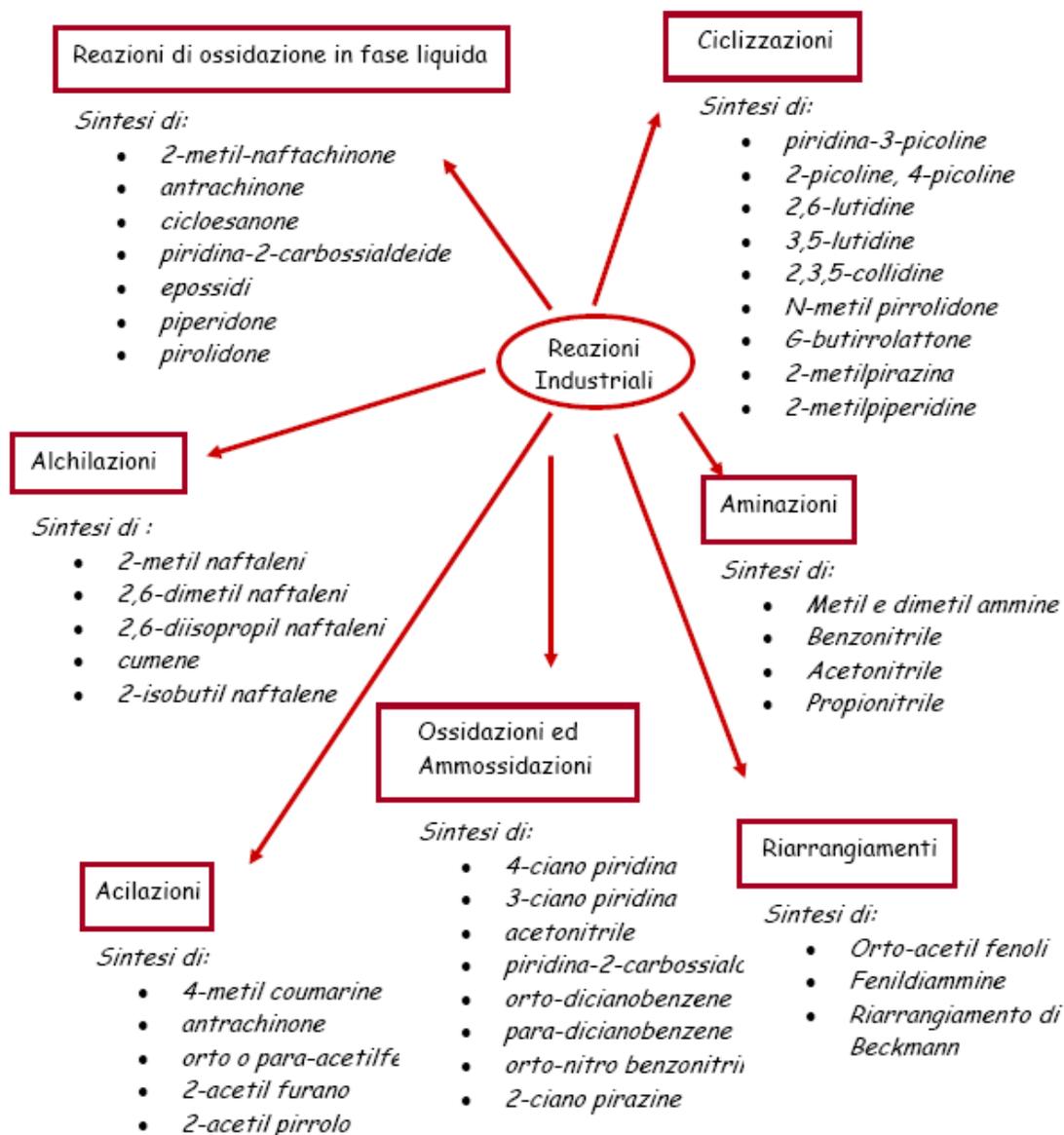


Fig. 2.2. Processi catalitici nell'ambito della chimica fine [5].

L'attuale tendenza è quella di un crescente impiego della catalisi eterogenea nel settore della chimica fine, in conseguenza di azioni intraprese dai singoli paesi e realizzate dalle varie industrie, tese a incrementare la salvaguardia dell'ambiente. Va infatti sottolineato come il concetto di

“chimica sostenibile” stia cambiando il concetto di efficienza di processo, da una visione classica che teneva in considerazione esclusivamente aspetti legati alla produttività, ad una visione che consideri, nella validità di un processo i costi da sostenere per eliminare i rifiuti ed evitare l’uso di reagenti tossici e/o pericolosi; questo ha portato, le industrie chimiche ad affiancare agli usuali parametri di gestione aziendale nuovi criteri di gestione ambientale. Se accanto a questo importante aspetto, si aggiungono anche fattori come la richiesta da parte dell’industria di chimica fine di un’elevata selettività nei prodotti di interesse e la possibilità di raggiungere una serie di vantaggi economici, che vanno dalla riduzione o eliminazione dei sottoprodotti alla riduzione dei consumi energetici, risulta agevole comprendere l’attuale tendenza verso l’eterogeneizzazione dei processi catalitici industriali. La maggior parte delle potenziali o attuali applicazioni di catalizzatori eterogenei nell’ambito dell’industria chimica è nel settore dei composti aromatici, richiedendo la trasformazione dei substrati aromatici l’impiego di reagenti spesso tossici e/o nocivi. Quindi un’alternativa eco-compatibile ed economicamente conveniente risulta facilmente comprensibile, come evidenziato anche nello schema riportato in figura 2.3.

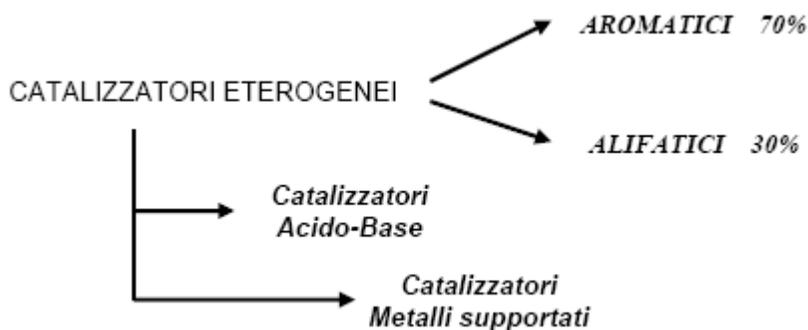


Fig. 2.3. Applicazione della catalisi eterogenea

D'altra parte i prodotti della chimica fine sono in buona parte rappresentati da sostanze di natura aromatica; nel paragrafo seguente sono riportati alcuni esempi di composti che rappresentano importanti building block per l'industria agrochimica e quella delle fragranze e degli intermedi.

## **2.2 Esempi di composti aromatici di interesse industriale**

Composti aromatici molto importanti per l'industria chimica degli intermedi, sui quali è stato focalizzato questo lavoro di tesi, sono il 1,2-benzendiolo o catecolo, utilizzato come reagente, la 3,4-metilenediossibenzaldeide (eliotropia) e l'1,3-metilenediossibenzene (benzodiossolo) che erano gli obiettivi principali dei processi studiati durante il lavoro di tesi.

Le sintesi industriali del benzodiossolo e dell'eliotropina rappresentano infatti delle sfide aperte per l'industria chimica in quanto ancora oggi vengono industrialmente prodotti attraverso processi non completamente soddisfacenti in quanto presentano rilevanti svantaggi come ad esempio l'utilizzo di solventi e/o reagenti potenzialmente tossici e la produzione di grandi quantità di sottoprodotti da smaltire. Questi sono fattori chiave in relazione sia ai costi di smaltimento molto elevati che alla legislazione sempre più restrittiva in materia di protezione ambientale.

Questo lavoro di tesi di dottorato si inserisce all'interno di questa strategia industriale rivolta alla riduzione dei costi ambientali attraverso lo studio approfondito delle reazioni e dei processi industriali, con lo sviluppo di vie di sintesi catalitiche alternative incentrate sulla catalisi eterogenea e sulla sintesi in fase vapore, in grado di apportare importanti benefici sia dal punto di vista della selettività dei processi, con la conseguente riduzione degli scarti e dei relativi costi di smaltimento, che da quello della sostituzione di

reagenti pericolosi con composti meno tossici, sviluppando quindi i processi maggiormente eco-compatibili.

### **2.3 Catecolo (1,2-diidrossibenzene)**

Il catecolo è un composto cristallino con odore tipicamente fenolico [6]. Ottenuto per la prima volta nel 1839 da Reinsch attraverso la distillazione secca della catechina, viene oggi prodotto industrialmente a partire dal fenolo. Esso è utilizzato come materia prima nella sintesi di inibitori della polimerizzazione, profumi, sostanze aromatizzanti, pesticidi, prodotti per lo sviluppo fotografico, agenti ossidanti, reagenti analitici. In natura è presente nello zucchero grezzo, nel legno, in diverse specie vegetali (es. eucalipto) e nel carbone. Il catecolo e molti dei suoi derivati possono essere ottenuti nella distillazione a secco di tannini, lignina, legno e prodotti bituminosi.

#### **2.3.1. Proprietà chimico-fisiche del catecolo**

Il catecolo forma cristalli incolori monoclini ed è facilmente solubile in acqua fredda o tiepida e nei solventi organici idrofilici come etanolo o acetone. Si discioglie più difficilmente in solventi idrofobici, quali il benzene od il cloroformio, richiedendo infatti di un efficace riscaldamento. Le proprietà chimico-fisiche del catecolo sono riportate in tabella 2.2 [6].

Il catecolo dà luogo ad una colorazione verde intensa se posto a contatto con una soluzione di  $\text{FeCl}_3$ , che passa al rosso intenso per aggiunta di una piccola quantità di sodio idrossido o ammoniaca. Queste colorazioni sono specifiche per il catecolo e possono essere utilizzate per la sua identificazione analitica. Forma composti di coordinazione stabili con quasi tutti i metalli venendo pertanto utilizzato come reagente organometallico.

Il catecolo ha deboli proprietà acide, formando sali mono o bivalenti con gli idrossidi ed i carbonati dei metalli alcalini. Molti sali del catecolo con i metalli pesanti sono insolubili in acqua, in particolare quello di piombo; la reazione tra catecolo e piombo acetato è usata per la sua analisi quantitativa o per la separazione dagli isomeri idrochinone e resorcinolo. E' il più forte riducente tra i tre isomeri benzendiolici tanto che reagisce con una soluzione contenente metalli pesanti riducendoli allo stato elementare. L'1,2-benzochinone è ottenuto nell'ossidazione selettiva del catecolo con ossido o carbonato di argento.

Peso molecolare	110 g/mol
Temperatura di fusione	105 °C
Temp. Di ebollizione (0.1 MPa)	246 °C
Densità (15°C)	1.37 g/ml
Densità (121°C - fuso)	1.15 g/ml
Solubilità in acqua: 20 °C	31.2 % in peso
Calori specifici: 25 °C	0.14 kJ/mol K
104 °C (fuso)	0.24 kJ/mol K
Calore di fusione	22.78 kJ/mol
Calore di sublimazione (36 °C)	80.81 kJ/mol
Calore di vaporizzazione	103.6 kJ/mol
Calore di formazione	1.2 kJ/mol
Flash point (ambiente chiuso)	127 °C
Cost. di dissociazione (30°C): $K_1$	$7.5 \times 10^{-10}$
$K_2$	$8.4 \times 10^{-13}$

Tabella 2.2. Proprietà chimico-fisiche del catecolo [6].

### 2.3.2. Reattività del catecolo

Il catecolo dà luogo a tutte le tipiche reazioni del fenolo. Può essere

infatti alchilato, alogenato, nitrato, carbossillato e sulfonato in relazione alla forte attivazione dell'anello legato alla presenza dei due gruppi -OH, con effetto mesomero +M. Il catecolo reagisce con gli alcoli (in presenza di catalizzatori) e gli acidi (e loro derivati) per dare i rispettivi eteri ed esteri; un gruppo funzionale aldeidico può essere introdotto sul nucleo aromatico attraverso la reazione di Reimer-Tiemman con cloroformio ed alcali o l'aggiunta di acido gliossilico e successiva decarbossilazione ossidativa. I gruppi idrossilici possono essere facilmente eterificati con i metodi usuali. Possedendo due gruppi idrossilici adiacenti, può dare ciclizzazioni, ad esempio con diclorometano, per ottenere metilenediossibenzene o con bis-2,cloroetil etere per dare un composto polietereo corona. Può copulare con i sali di arildiazonio per dare azocomposti riducibili al 4-amino catecolo e forma nella reazione di condensazione con formaldeide bis-(diidrossifenil)-metano e composti policiclici (es. alizarina) in quella con anidride ftalica. Infine, può essere determinato direttamente in miscela con fenolo e gli altri benzendioli senza necessità di alcuna separazione preventiva.

### **2.3.3. Produzione industriale del catecolo**

Il catecolo era prodotto in passato dalla distillazione a bassa temperatura del carbone, processo ormai completamente abbandonato. I processi ad oggi utilizzati sono due: a) idrolisi del 2-clorofenolo e b) idrossilazione del fenolo

#### **2.3.3.1. Idrolisi del 2-clorofenolo**

Questo tipo di processo ha avuto uno sviluppo industriale a partire dal 1973: l'idrolisi è condotta utilizzando una soluzione acquosa di idrossido di bario, che può essere recuperato come carbonato e trasformato in idrossido

per essere reinserito nel ciclo produttivo. Questo passaggio, che complica significativamente il processo, è stato superato sviluppando nuovi processi che utilizzano idrossidi alcalini. In quest'ultimo caso, per esempio, una mole di 2-clorofenolo reagisce con 2.3 moli di idrossido di sodio (soluzione acquosa all'8%) in presenza di solfato di rame (II) o di ossido di rame (I) a 190 °C per 3 ore in una autoclave di rame. La miscela di reazione viene poi neutralizzata con acido solforico. Il prodotto grezzo viene quindi estratto, il solvente recuperato ed il catecolo purificato per distillazione. La conversione del 2-clorofenolo è del 96-99 % mentre la selettività in catecolo è del 81-86 [7]. La sintesi del catecolo tramite idrolisi del O-clorofenolo è attualmente non utilizzata per motivi economici (comportando un costo del prodotto di circa 1.46 \$/Kg), tuttavia potrebbe essere ripresa in considerazione se aumentasse l'interesse nel principale sottoprodotto della reazione l' o,o'-diidrossifenil etere.

### 2.3.3.2. Idrossilazione del fenolo

L'attuale processo industriale di produzione del catecolo, prevede l'ossidazione diretta del fenolo con l'utilizzo di idroperossidi ottenendo una miscela degli isomeri orto e para dei rispettivi difenoli. Ad oggi sono in funzione almeno tre grossi impianti di produzione che utilizzano questa tecnologia, che differiscono per il tipo di catalizzatore impiegato ed il rapporto tra i prodotti ottenuti (catecolo ed idrochinone). La reazione è esotermica e viene condotta con largo eccesso di reagente, considerata l'elevata sensibilità dei benzendioli formati alle reazioni consecutive di ossidazione (Fig. 2.5).

A) • Nel processo Rhone-Poulenc il fenolo viene fatto reagire con acqua ossigenata al 70% (rapporto molare fenolo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 20:1); la reazione è

condotta in presenza di acido fosforico e di una quantità catalitica di acido perclorico a 90°C. Catecolo ed idrochinone sono ottenuti con un rapporto 3:2 per una conversione del fenolo del 5 % [8]. La reazione procede attraverso intermedi elettrofilici e l'acido fosforico svolge un ruolo di mascherante rispetto alle tracce di ioni metallici presenti, che darebbero luogo a reazioni secondarie quali la formazione di resorcinolo per via radicalica. Gli acidi fosforico e perclorico sono rimossi dall'ambiente di reazione per un lavaggio con acqua, dopo il quale la miscela è estratta con etere diisopropilico, distillata e continuamente separata.

B) • Il processo Brichima utilizza composti metallici come catalizzatori (es. piccoli quantitativi di ferrocene e/o sali di cobalto) ed il fenolo è fatto reagire con una soluzione acquosa di  $H_2O_2$  al 60 % a 40°C. La conversione del fenolo è del 10 % circa e catecolo ed idrochinone sono prodotti in un rapporto compreso fra 1.5 e 4.1 [9]. La reazione avviene per via radicalica ed è estremamente veloce.

C) • Nel processo Ube Industries l'idrossilazione diretta del fenolo è condotta con l'utilizzo di perossidi che tonici, sintetizzati in situ da chetoni ed acqua ossigenata in presenza di un catalizzatore acido [10-11]. Il processo, condotto a 70°C, utilizza tracce di acido (es. acido solforico e/o sulfonico) un piccolo quantitativo di chetone ed una soluzione acquosa al 60 % di  $H_2O_2$ . Il perossido formato in situ reagisce rapidamente ed elettrofilicamente con il fenolo, ottenendo catecolo ed idrochinone in rapporto molare di 3:2, con una conversione del fenolo del 90%. Nel processo viene utilizzata solo una piccolissima quantità di catalizzatore, cosicché sono minimizzati i fenomeni di corrosione e la miscela di reazione può quindi essere distillata direttamente. Il componente chetonico utilizzato viene recuperato nelle fasi di distillazione e riciclato.

D) • Sono stati brevettati anche processi nei quali l'idrossilazione del fenolo viene condotta in presenza di catalizzatori, ad esempio, acidi forti o  $\text{SO}_2$  con soluzioni di  $\text{H}_2\text{O}_2$  non acquose [12.13]. I peracidi formati in situ dagli acidi carbossilici ed  $\text{H}_2\text{O}_2$  o sintetizzati per ossidazione con aria di aldeidi, sono utilizzati come agenti ossidrilanti. Nel caso dell'idrossilazione condotta usando acido per acetico (sintetizzato per autoossidazione dell'acetaldeide), devono essere aggiunti agenti chelanti e fosfati, che aumentano la resa a benzendioli. Tuttavia, per i problemi di separazione dei prodotti e di corrosione degli apparati, il processo via peracidi non è mai stato realizzato industrialmente.

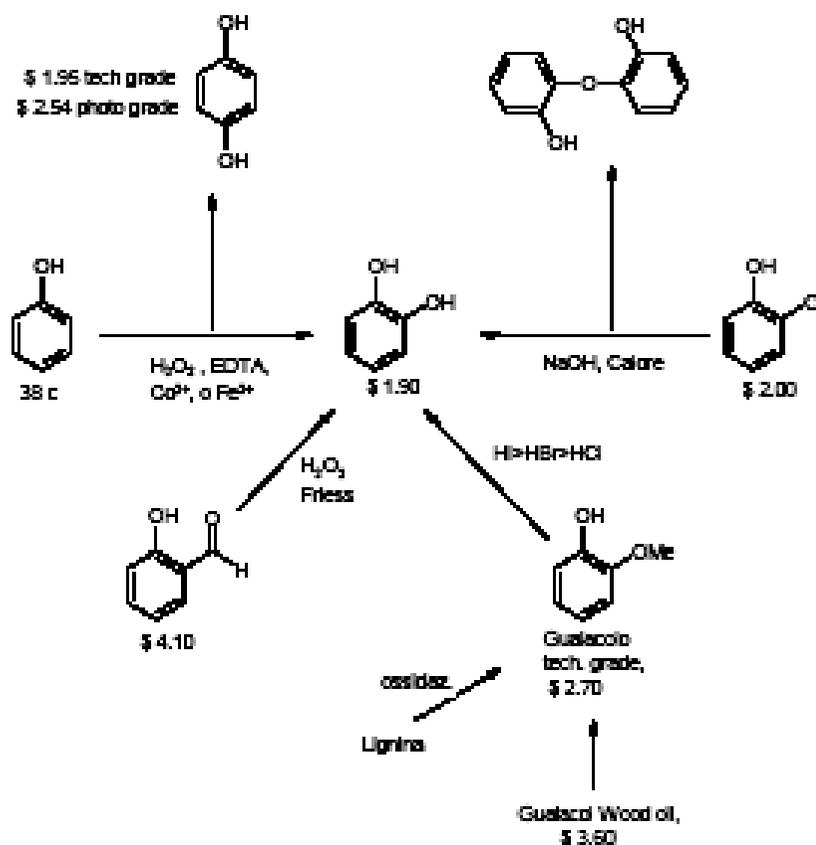


Fig. 2.5. Possibili vie di produzione del catecolo.

E) • Il processo *Enichem* [14], più recente, utilizza come catalizzatore la titanio silicalite (TS-1) ottenendo una selettività in difenoli del 90-94% a fronte di una conversione del fenolo del 25-30 %. La reazione, condotta a 100°C, risulta estremamente pulita ed efficiente, in quanto non passa attraverso la decomposizione dell'acqua ossigenata, che è perciò utilizzata direttamente nel processo. Catecolo ed idrochinone sono prodotti in uguale quantità molare.

I metodi di separazione e purificazione utilizzati nei processi appena descritti sono essenzialmente gli stessi: la miscela di reazione è separata per distillazione in una serie di colonne, l'acqua rimossa e le frazioni bassobollenti ed il fenolo non reagito sono recuperati e riciclati. Il catecolo è direttamente stoccato, mentre l'idrochinone viene purificato per ricristallizzazione.

### 2.3.3.3. Processi alternativi per la produzione del catecolo

Di recente è stato pubblicato un brevetto secondo il quale è possibile ottenere catecolo con una selettività del 90 %, per deidrogenazione dell'1,2-cicloesandiolo con un sistema catalitico a base di Pd/Te operando a 300 °C [15]. Il catecolo è formalmente presentato come l'unico prodotto del processo. Il catecolo può essere preparato dalla salicilaldeide (2.9 £/Kg) attraverso un riarrangiamento degli epossidi di Fries, ma in questo caso il bilancio economico della reazione non è competitivo con la idrossilazione diretta del fenolo. Infine, il catecolo può anche essere ottenuto attraverso le seguenti vie sintetiche: 1) fusione alcalina degli acidi 2-fenolsulfonico e fenol-1,4-disulfonico; 2) demetilazione di guaiacolo con acido cromico o cloruro di alluminio; 3) idrolisi di 2-amminofenoli con acidi alogenidrici.

### 2.3.4. Impieghi del catecolo

Gli impieghi del catecolo sono molteplici e nella figura 2.6. ne sono riportati alcuni, tra i quali anche quello di interesse per il presente lavoro di tesi. Il catecolo può essere monometilato a guaiacolo o dimetilato a veratrolo, convertito a 4-*t*-butilcatecolo (1.7£/Kg), impiegato come inibitore nella vinilpolimerizzazione o come antiossidante, che attraverso la reazione di Reimer-Tiemann produce la protocatecolaldeide, impiegata come intermedio nella sintesi di *d,l*-epinefrina e dopa. Il monoetiletere del catecolo può essere usato per preparare l'etilvanillina o il bourbonal, attraverso una reazione che introduce un sostituente carbossialdeidico. Con la partecipazione di metallil cloruro, il catecolo può costituire anche un building block del carbofurano, insetticida sintetico della famiglia dei carbammati.

Gli impieghi più rilevanti del catecolo tal quale sono nello sviluppo fotografico, nella produzione di antiossidanti o come reattivo analitico.

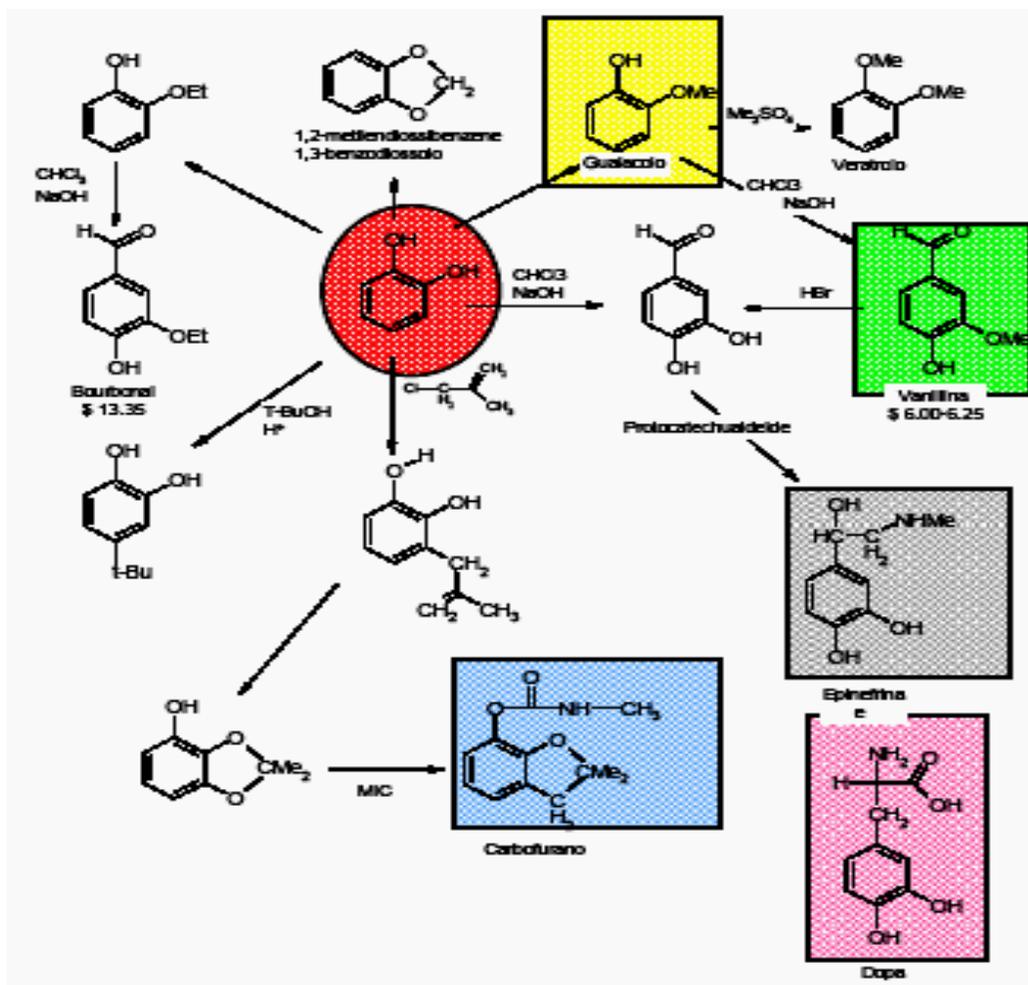


Fig. 2.6. Impieghi industriali del catecolo.

Da esso derivano però molti altri prodotti con larghi utilizzi commerciali, primi fra tutti, il guaiacolo (2-metossi-fenolo) ed il veratrolo (1,2-dimetossi-benzene) entrambi ottenibili per *o*-metilazione. Dal guaiacolo si può ottenere la vanillina (3-metossi-4-idrossi-benzaldeide), uno dei componenti maggiormente utilizzati nell'industria soprattutto come aromatizzante alimentare. L'etil-vanillina (3-etossi-4-idrossi-benzaldeide) deriva dal 2-etossi-fenolo (*O*-etilato del catecolo), non è disponibile in natura ed il suo potere aromatizzante è di 3-4 volte superiore a quello della vanillina

tradizionale. Vi sono molti altri prodotti aromatizzanti ottenibili dal catecolo, o suoi derivati, che hanno un importante valore commerciale come fragranze nell'industria dei profumi (eughenolo, safrolo ecc.). Due importanti insetticidi sono prodotti dal catecolo ed utilizzati nell'agricoltura: il carbofurano (2,3-diidro-2,2-dimetil-7-benzofuranil-metilcarbammato, nome commerciale Furadan) ed il propoxur (2-isopropossi-fenil-N-metilcarbammato, nome commerciale Baygon) prodotto dalla Bayer. In ultimo il 4-terbutil catecolo, preparato per alchilazione all'anello del catecolo, è utilizzato come inibitore della polimerizzazione nella la produzione e lo stoccaggio di monomeri facilmente polimerizzabili, come stirene e butadiene.

#### 2.4.5. Tossicologia

Il catecolo, facilmente assorbito dal tratto gastrointestinale ed attraverso la pelle, può essere metabolizzato ed espulso tramite le urine. L'intossicazione da catecolo produce sintomatologie del tutto simili a quelle provocate dal fenolo. L'esposizione prolungata a questa sostanza induce una forte depressione del sistema nervoso centrale ed un'ipertensione vascolare accentuata. Provoca, per contatto prolungato con i tessuti, dermatiti ed ulcere oltre a forte irritazione agli occhi. I parametri tossicologici del catecolo sono riportati in Tabella 2.3.

<b>Parametro tossicologico</b>	<b>Valore dichiarato</b>
LD50 (orale, nel ratto)	3890 mg/Kg
LDL0 (sottoc., nel ratto)	200 mg/Kg
LD50 (sottoc., nel topo)	247 mg/Kg
Valore limite di soglia	5 ppm

Tabella 2.3. Parametri tossicologici del catecolo [6]

### **2.3.6. Aspetti economici**

Il consumo di catecolo nel mondo, era stimato nel 1990 attorno alle 20.000 tonnellate l'anno: circa il 50 % era impiegato nella produzione di insetticidi, il 35-40 % per la produzione di aromi e profumi, il restante 10-15 % nella produzione di profumi e prodotti minori [16]. Dal 1990 ad oggi si sono però registrati grossi sviluppi nel settore della produzione di vanillina di sintesi, il cui processo parte dal catecolo passando attraverso il guaiacolo, in quanto la produzione a partire dalla lignina naturale si è rivelata non più sufficiente ed economicamente svantaggiosa per soddisfarne la domanda mondiale. Si può infatti affermare che oggi gran parte della produzione di catecolo è orientata in questa direzione, tanto che le maggiori aziende produttrici stanno sviluppando impianti integrati per la sintesi del catecolo, la sua trasformazione a guaiacolo e la successiva produzione di vanillina. Questa coinvolge in maniera determinante anche la produzione e l'impiego dell'idrochinone, co-prodotto del catecolo nella idrossilazione del fenolo, per il quale si stanno valutando ulteriori sviluppi di mercato.

### **2.4. Eliotropina (3,4-metilenediossibenzaldeide)**

La 3,4-metilenediossibenzaldeide o piperonale, conosciuta anche come eliotropina (HEL), è una fragranza molto utilizzata sia nei profumi che nelle preparazioni cosmetiche; rappresenta inoltre un importante intermedio nella sintesi di prodotti farmaceutici e prodotti chimici per l'agricoltura. [16,18] (Fig. 2.6). In quest'ultimo settore l'impiego probabilmente più diffuso è quello come componente degli insetticidi naturali come le piretrine. Il piretro, che viene estratto con petrolio dai fiori essiccati del crisantemo, ha un potente effetto sugli insetti volanti, ma diventa innocuo rispetto all'enzima esterasi, che gli insetti producono per assuefazione. Per superare questo

inconveniente, al piretro viene aggiunto appunto il piperonale, che inibisce l'esterasi e per questo viene definito un prodotto "sinergico", in quanto agisce in sinergia con gli altri principi attivi rendendoli molto più efficaci nella loro azione insetticida.

Infine, è una sostanza controllata in quanto precursore della 3,4 metilenediossi-N-metilamfetamina, più conosciuta come MDMA o ecstasy [19].

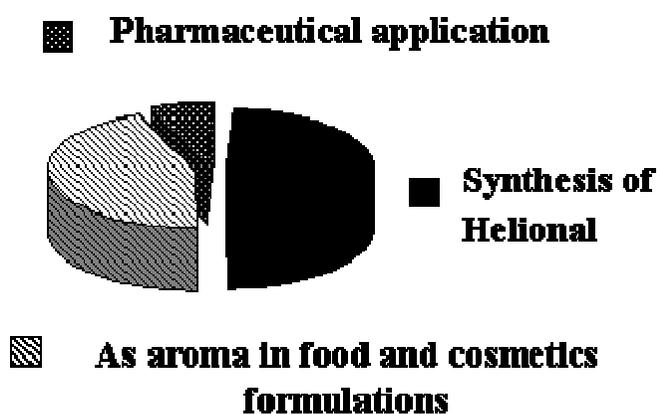


Fig. 2.6. Distribuzione del mercato mondiale dell' eliotropia [18]

L'HEL è prodotta principalmente per isomerizzazione del safrolo [20-23], isolato dall'olio essenziale degli alberi di *Ocotea Cymbarum* e *Pretiosa* [24] e successiva ossidazione (chimica, elettrochimica o per ozonolisi) [25-29] (Fig. 2.7). Per molti anni questa è stata l'unica alternativa nella produzione di eliotropina, in quanto il safrolo era una materia prima di basso costo e largamente disponibile. Oggi non è più così in quanto le risorse naturali stanno diventando sempre meno disponibili e costose derivando da foreste perenni e quindi non rinnovabili con gli attuali volumi di consumo.

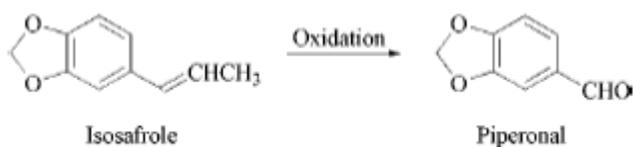


Fig. 2.7. Sintesi dell'eliotropina da safrolo naturale [26]

### 2.4.1. Proprietà chimico-fisiche dell'eliotropina

L'eliotropina a temperatura ambiente si presenta come una polvere cristallina bianca dall'odore floreale caratteristico. E' solubile in acqua, mentre è abbastanza solubile nei più comuni solventi organici idrofilici come acetone o etanolo. Si discioglie più difficilmente in solventi idrofobici quali il benzene od il cloroformio, necessitando di un efficace riscaldamento. Le proprietà chimico-fisiche dell'eliotropina sono riportate in Tabella 2.4.

Peso molecolare	150 , 13 g/mol
Temperatura di fusione	35 °C
Temp. di ebollizione (0.1 MPa)	150 °C
Densità (15°C)	1.27 g/ml
Densità (121°C – fuso)	1.15 g/ml
Flash point (ambiente chiuso)	131 °C
Solubilità in acqua	Insolubile

Tabella 2.4. Proprietà chimico-fisiche dell'eliotropina [6]

### 2.4.2. Produzione industriale dell'eliotropina

Come già riportato, le risorse naturali dalle quali si ricava il safrolo per produrre eliotropina stanno diventando sempre meno disponibili e quindi più costose, incrementando la domanda di una alternativa sintetica per la

produzione industriale di HEL. La produzione dell'eliotropina attraverso una sintesi da materie prime non di origine vegetale diventa competitiva dal punto di vista economico per un prezzo del safrolo naturale superiore a circa 4,3 £/kg. E' da sottolineare come negli ultimi anni il mercato dell'eliotropina risulti abbastanza stabile in quanto la diminuzione della disponibilità di safrolo naturale si contrappone la sintesi diretta dell'Heliofresh® [30], altro nome della fragranza Helional®.

I processi industriali per la preparazione dell'HEL possono essere divisi in tre gruppi: il primo partendo da 1,2-metilenediossibenzene [31-35] ed il secondo da 1,2 diidrossibenzene o catecolo via 3,4 diidrossibenzaldeide [36-41]. Un'ulteriore promettente alternativa è la produzione di HEL attraverso l'ossidazione del corrispondente 3,4-metilenediossibenzil-alcol (o piperonil alcol) [42-51].

#### **2.4.2.1. Idroformilazione dell'1,2-metilenediossibenzene (MDB)**

Una via per la sintesi dell'eliotropina è l'idroformilazione del 1,2 metilenediossibenzene (MDB), che può essere realizzata attraverso la reazione di *Riemer-Tiemann* tra MDB e cloroformio in NaOH. Si forma l'intermedio clorurato (Fig. 2.8) che deve essere poi idrolizzato in due stadi, il primo con NaOH ed il secondo con HCl [31]. Questa via sintetica impiega reagenti clorurati molto tossici come il cloroformio, nonché comporta elevati costi di purificazione e di smaltimento a fine reazione per eliminare i clorurati, che rappresentano un problema sia per la purezza dell'eliotropina (la qualità del prodotto finito) che dal punto di vista ambientale. Questa sintesi è stata abbandonata perché non applicabile a livello industriale.

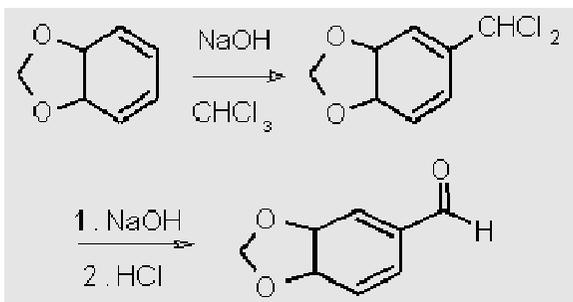


Fig. 2.8 .Schema della reazione di Reimer-Tiemann

La seconda reazione di idroformilazione applicabile dal punto di vista teorico è la reazione di Vilsmeier-Hack, schematizzata in Fig. 2.9. Questa reazione si realizza facendo reagire MDB con  $\text{POCl}_3$  ed una formanilide disostituita [32] o formanilide N-sostituita [33,34].

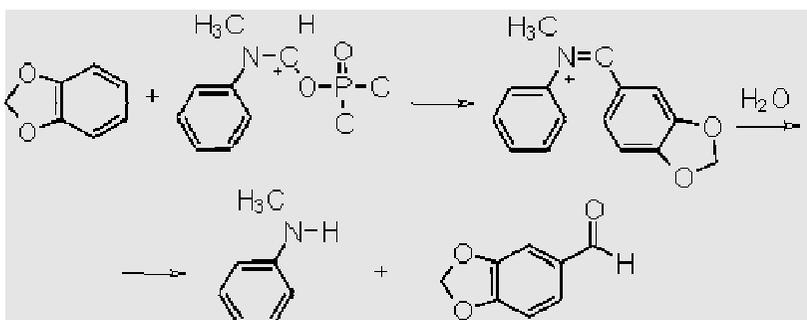


Fig. 2.9. Schema della reazione di formilazione di Vilsmeier-Haack

Tuttavia, anche questa reazione non è facilmente applicabile industrialmente in quanto necessita l'impiego di un catalizzatore omogeneo (per esempio  $\text{ZnCl}_2$ ) in quantità molto elevate. Oltre a valori di selettività non superiori al 60 %, questo catalizzatore presenta notevoli problemi dal punto di vista ambientale legati sia dalla presenza di clorurati che alla necessità di eliminare accuratamente lo zinco dalle acque reflue di reazione.

In un altro processo il MDB viene trattato con acido glicosilico in soluzione alcalina: si ottiene l'acido 3,4 mandelico che viene

successivamente convertito in eliotropina per decarbossilazione ossidativa con acido nitrico ed acido cloridrico oppure con acido fosforico, secondo lo schema riportato in figura 2.10 [31,35].

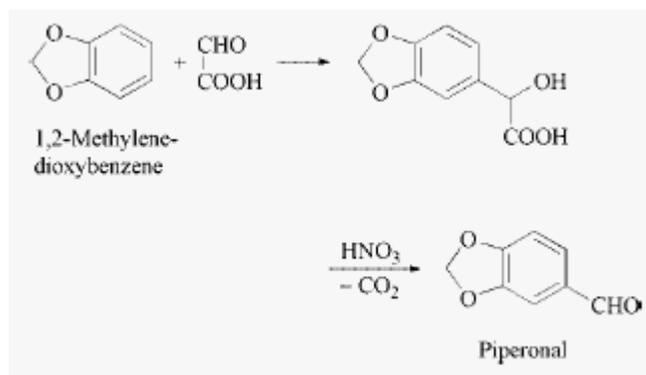


Fig. 2.10. Schema di sintesi alternativa dell'eliotropina da MDB [31-35]

#### 2.4.2.2 Sintesi da catecolo via 3,4 diidrossibenzaldeide

Diverse sintesi alternative dell'eliotropina sono state sviluppate a partire dal catecolo. In una di queste il catecolo viene convertito nell'acido 3,4 diidrossi mandelico con acido glicosilico in soluzione alcalina in presenza di ossido di alluminio. L'acido 3,4 diidrossi-mandelico è quindi ossidato al corrispondente chetoacido (in presenza di CuO), che è poi decarbossilato a 3,4 diidrossi-benzaldeide [36]. Quest'ultima viene quindi convertita in eliotropina, per esempio, per reazione con cloruro di metilene in presenza di sali quaternari di ammonio, seguendo lo schema riportato in figura 2.11 [37-41].

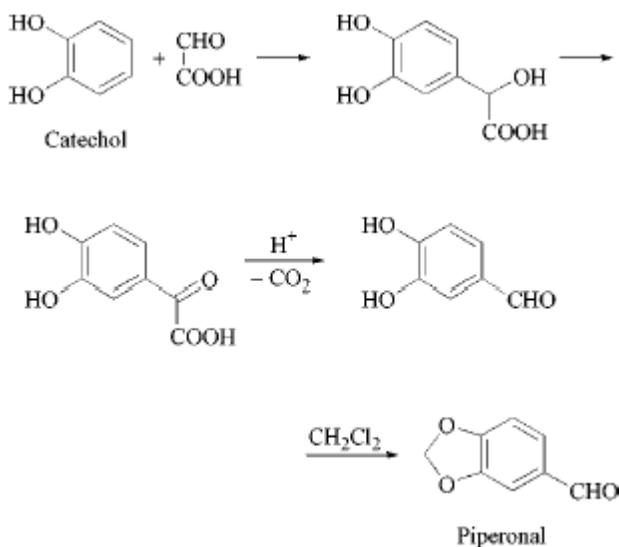


Fig. 2.11. Schema della sintesi dell'eliotropina a partire da catecolo [37-41].

### 2.4.2.3. Sintesi da alcol 3,4-metilenediossi-benzilico (alcol piperonilico)

Un processo alternativo che sta diventando economicamente interessante in relazione a quanto appena esposto e quello il processo che prevede l'ossidazione dell'alcol piperonilico con ossigeno od aria, in presenza di catalizzatori a base di metalli nobili (Pd, Pt o Ru) o di metalli pesanti (sali di Pb, Bi, Ag o Sn) [42-44]. In questo caso i catalizzatori devono essere riciclati e le acque reflue necessitano di particolari trattamenti per il recupero dei metalli pesanti. Inoltre bisogna sottolineare come l'ossidazione con aria e presenta rilevanti problemi di sicurezza, poiché si opera con aria in presenza di un solvente organico alla temperatura di riflusso, cioè operante all'interno della campana di infiammabilità.

Una interessante alternativa è rappresentata dall'ossidazione di Oppenauer che opera in sicurezza ed in condizioni blande di reazione, potendo essere condotta sia con catalizzatori omogenei che eterogenei [45-

49], ottenendo in generale elevati valori di selettività e con un rischio molto ridotto di ossidare altri gruppi funzionali eventualmente presenti.

Corma ed altri hanno riportato la reazione di ossidazione di Oppenauer procede attraverso un intermedio a 6 membri, nel quale sia il reagente che il substrato sono contemporaneamente legati al sito attivo, come schematizzato nella figura 2.12 [50]. Composti carbonilici con un elevato potere ossidante, come le aldeidi aromatiche o alifatiche (acetaldeide, acroleina, acetofenone, benzaldeide, benzofenone, cicloesano, ecc..) sono stati utilizzati come ossidanti. In particolare, l'acetone è stato largamente utilizzato in quanto, essendo una materia prima con un prezzo relativamente basso può essere impiegato in largo eccesso, spostando l'equilibrio verso il prodotto desiderato [51].

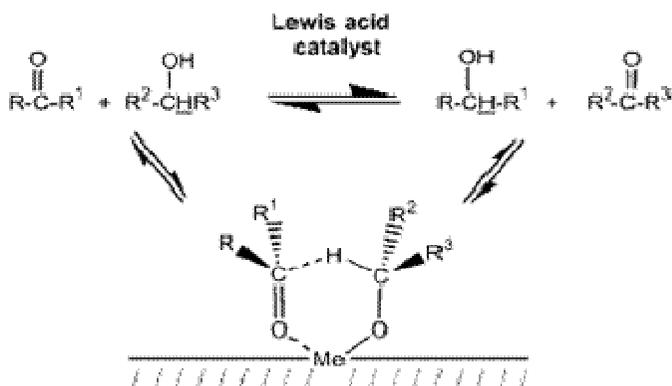


Fig. 2.12. Schema della reazione di Oppenauer con intermedio a sei termini. [50]

### 2.5. 1,3-Benzodiossolo

L'1,3 benzodiossolo, o 1,2 metilenediossibenzene (MDB) a temperatura ambiente è un liquido dal colore giallo limpido e dall'odore aromatico. Viene prodotto industrialmente a partire da catecolo.

### 2.5.1. Proprietà chimico-fisiche

Il MDB si scioglie in tutti i solventi organici idrofilici come l'etere etilico, l'acetone o l'alcol etilico, così come in solventi idrofobici come il cloroformio (Tabella 2.5).

Peso molecolare	122,12 g/mol
Temperatura di fusione	-18 °C
Temp. di ebollizione (0.1 MPa)	173 °C
Densità	1.06 g/ml
Solubilità in acqua	0,2 % peso
Flash point (ambiente chiuso)	61 °C

Tabella 2.5. Proprietà chimico-fisiche dell'MDB

### 2.5.2 Impieghi del benzodiossolo

L' 1,3 benzodiossolo è un intermedio molto importante e largamente utilizzato per la sintesi di principi attivi di largo impiego in molti campi [20,52-59]:

- *agrochimica*: L'MDB è la molecola di partenza per la sintesi del piperonilbutossido (PBO), un importante e molto utilizzato sinergico degli insetticidi.

- *farmaci*: l'anello metilenediossibenzenico è presente in molti principi attivi di farmaci come il Tadalafil<sup>TM</sup>, l' Anolignan A<sup>TM</sup>, il Sesamin ecc..

- *fragranze*: Il MDB è la molecola di partenza per la sintesi di fragranze come l'eliotropina e l' Helional<sup>TM</sup>, nonché del safrolo, con il quale sono prodotti fragranze e molti intermedi farmaceutici.

L'importanza del MDB è sottolineata dal fatto che il safrolo naturale, dal quale vengono prodotti anche l'eliotropina e molti altri principi attivi, sta diventando una risorsa limitata e costosa, e per questo si ha la necessità di trovare alternative industriali per la produzione totalmente sintetica di queste molecole. In questa ottica industriale e ambientale la sintesi del MDB rappresenta il primo step fondamentale.

### **2.5.3. Produzione industriale**

Industrialmente il MDB è prodotto attraverso una sintesi in fase liquida facendo reagire catecolo e un dialogenuro di metilene, principalmente cloruro di metilene, in ambiente alcalino [60]. Il processo viene effettuato in reattori di tipo batch ed è necessaria la presenza di solventi polari aprotici come il dimetilsoffosido (DMSO) [61,62], N-metil-pirrolidone (NMP) [63] o dimetilformammide (DMF) [64]. Un processo che utilizza un trasferitore di fase è stato riportato in letteratura [65], così come è stato riportato uno studio di un processo di metilazione catalizzato da KF anche se soltanto a livello di laboratorio [66].

Tutti questi processi, nonostante siano correntemente applicati a livello industriale, presentano rilevanti problemi come l'utilizzo di solventi potenzialmente tossici. Abbiamo inoltre la formazione di quantità equimolari di rifiuti alogenati o un eccesso di sali inorganici, che possono essere un fattore chiave in relazione alle sempre più stringenti leggi in materia di protezione ambientale e gli alti costi di smaltimento

### **2.5.4. Tossicologia**

Il MBD è assorbito dal tratto gastrointestinale ed attraverso la pelle e può essere metabolizzato ed espulso tramite le urine. L'intossicazione da 1,3

benzodiossolo produce sintomatologie quali sonnolenza e depressione generica. Provoca, a contatto prolungato con i tessuti, dermatiti oltre a forte irritazione agli occhi. I parametri tossicologici dell'1,3 benzodiossolo sono riportati in tabella 2.6.

<b>Parametro tossicologico</b>	<b>Valore dichiarato</b>
LD50 (orale, nel ratto)	580 mg/Kg
LDL0 (sottoc., nel ratto)	100 mg/Kg
LD50 (sottoc., nel topo)	1220 mg/Kg
Valore limite di soglia	4 ppm

Tabella 2.6. Parametri tossicologici del benzodiossolo

## 2.6. Bibliografia

- [1] R. A. Sheldon, H. van Bekkum (Eds.), *Fine Chemicals Through Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, p. 1
- [2] R. A. Sheldon, *Chem. Ind. (London)* (1992) 903.
- [3] R. A. Sheldon, *Chemtech (March)* (1994) 38.
- [4] R. A. Sheldon, *J. Chem Tech. Biotechnol.*, 68 (1997) 381.
- [5] R. Bader, 8 th Basel Meeting for Chemical Technique, Ciba-Geigy, 1987.
- [6] Ullmann, A19, 342.
- [7] T. Nagaoka, JP Patent 4,739,039, 1971, a Ube Industries
- [8] J.Varagnat, *IEC Prod.Res.Dev.* 15 (1976) 212.
- [9] P. Maggioni, F. Minisci, *Chim. Ind. (Milano)* 59 (1977) 239.
- [10] S.Umemura, N.Takamitu, T.Hamamoto, N.Kuroda, US 4,078,006 (1976) e JP Patent 5,0130,727 (1974) a Ube Industries.
- [11] T.Hamamoto, N.Kuroda, N.Takamitu, S.Umemura, *Nippon Kagaku Kaishi* (1980) 1850.

## *Capitolo 2. La catalisi eterogenea nella chimica fine*

- [12] H.Seifert, H.Waldmann, W.Schwerdtel, W.Swodenk, US Patent 4,053,523, (1975), a Bayer AG.
- [13] K.Drauz, A.Kleemann US Patent 4,618,730 (1984) a Degussa AG.
- [14] J.A.Horsely, S.R.Vatcha, F.Trifirò, F.Cavani, Catalytica Division, 4193, SO (1994).
- [15] T.Maki, K.Murayama, Ltd., JP Patent 5,855,439 (1981) a Mitsubishi Kasei Co.
- [16] K.G. Fahlbusch, F.J. Hammerschmidt, J. Panten, W. Pickenhagen, D. Schatkowski, K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg, in “Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry” (B. Elvers, M. Bohmet, S. Hawking, W.E. Russey Ed.s ), 6th ed., Vol. 14 , Wiley-VCH, Weinheim (D) , 2003, p. 73.
- [17] Michael Zviely in “Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology” (J. I. Kroschwitz Ed.) 5th ed., Vol. 3, Wiley Interscience, New York (USA), 2007, p. 226.
- [18] V. Borzatta, E. Capparella, R. Chiappino, D. Impalà, E. Poluzzi, A. Vaccari, Catalysis Today 140 (2009) 112.
- [19] <http://www.erowid.org>
- [20] A.J. Hubert, H. Reimlinger, Synthesis 97 (1967) 1325.
- [21] P. Gandilhon, US Patent 4,138,411 (1979) a Rhone-Poulenc.
- [22] L.N. Thach, D. L Hahn, N.B. Hiep, B.B. Singh, A. Loupy, Synth. Commun. 23 (1993) 1379.
- [23] G. Salmoria, E. Dall'Oglio, C. Zucco, Synth. Commun. 27 (1997) 4335.
- [24] Flavours and Fragrances of Plant Origin, FAO Report M37, (1995).
- [25] A. Sajtos, US Patent 4,769,464 (1988) a Chemie Linz.
- [26] H. Firouzabadi, A. Sharifi, Synthesis 10 (1992) 999.
- [27] J. Grimshaw, G.C. Hua, Electrochim. Acta 39 (1994) 497.

- [28] S. Pollhammer, J. Scaller, W. Winetzhammer, US Patent 5,543,560 (1996) a Chemie Linz.
- [29] D. Kishore, S. Kannan, Green Chemistry 4 (2002) 607.
- [30] M. Shirai, Y. Yoshida, S. Sadaike, WO Patent 054,997 (2004) a Ube Industries.
- [31] S. Smith, B. Michael, Jerry March March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, 5th Edition (2000) 419, John Wiley
- [32] De Maheas, Bull. Soc. Chim. France, 1962, 1989.
- [33] W. Mendelson, US Patent 5,599,988 (1997) a SimthKline Beecham
- [34] O. Piccolo, A. Vaccari, M. Campanati, P. Massardo, Italian Patent 1,303,206 (1998) a CHEMI.
- [35] K. Bauer, R.Molleken, German Patent 2,754,490 (1977) a Haarmann & Reimer.
- [36] S. Umemura, N. Takamitsu, T. Enomiya, H. Shiraishi, German Patent 2,804,063 (1978) a Ube Industries.
- [37] Mitsui Toatsu Chemicals, French Patent 39,056 (1977).
- [38] K. Nakatami, T. Inoue, T. Nishizawa, S. Numata, T. Ishii, US Patent 4,157,333 (1979) a Mitsui Toatsu Chemicals.
- [39] H. Katsumasa, S. Masashi, F. Toshio, S. Koji, JP Patent 28,179 (2001) a Ube Industries.
- [40] Harada, M. Shirai, K. Shiba, T. Furuyan, US Patent 6,646,482 (2004) a Ube Industries.
- [41] P. Maggioni, German Patent 2,03,640 (1977) a Brichima.
- [42] K. Kaneda, T. Yamashita and Matsushita, J. Org. Chem. 63 (1998) 1750.
- [43] V. Borzatta, E. Capparella, C. Gobbi, E. Poluzzi, WO Patent 042,512 A1 (2005) a Endura.

*Capitolo 2. La catalisi eterogenea nella chimica fine*

- [44] R.A. Sheldon, I.W.C.E. Arends, A. Dijkman, *Catal. Today* 57 (2000) 157–166.
- [45] Djerassi, *Org. React.* 6 (1951) 207.
- [46] C. F. Graauw, J.A. Peters, H. van Bekkum, J. Huskens, *Synthesis* 10 (1994) 1007.
- [47] J. Heveling, D. Laffen, A. Wellig, US Patent 6,075,145 (2000) a Lonza.
- [48] T. Raja, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 72 (1999) 2117.
- [49] S. H. Liu, G. K. Chuah, S. Jaenicke, *J. Mol. Catal. A: Chemicals* 220 (2004) 267.
- [50] A. Corma, M. E. Domine, S. Valencia, *J. Catal.*, 215 (2003) 294.
- [51] H. Adkins, R. M. Eloffson, A. G. Rossow, C.C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 3622.
- [52] V. Borzatta, C. Gobbi, E. Capparella, E. Poluzzi, WO Patent 042,512 (2005) a Endura.
- [53] K.G. Fahlbusch, F.J. Hammerschmidt, J. Panten, W. Pickenhagen, Di. Schatkowski, K. Bauer, D. Garbe and H. Surburg, in “Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry” (B. Elvers, M. Bohmet, S. Hawking, W.E. Russey Ed.s), 6<sup>th</sup> ed., Vol. 14, Wiley-VCH, Weinheim (D), 2003, p. 73.
- [54] Michael Zviely in “Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology” (J. I. Kroschwitz Ed.) 5<sup>th</sup> ed., Vol. 3, Wiley Interscience, New York (USA), 2007, p. 226.
- [55] M. Kushiuro, T. Masaoka, S. Hageshita, Y. Takahashi, T. Ide, M. Sugano, *J. Nutr. Biochem.* 13 (2002) 289.
- [56] <http://www.erowid.org>.
- [57] G. Salmoria, E. Dall'Oglio, C. Zucco, *Synth. Commun.* 27 (1997) 4335.

- [58] P. Vanelle, J. Meuche, J. Maldonado, M. P. Crozet, F. Delmas, P. Timon-David, *Eur. J. Med. Chem.* 35 (2000) 157.
- [59] M. Shirai, Y. Yoshida, S. Sadaike, World Patent 054,997 (2004) a Ube Industries.
- [60] P. Maggioni, US Patent 4,183,861 (1980) a Brichima.
- [61] J. W. Cornforth, US Patent 3,436,403 (1969) a Shell Oil.
- [62] J. A Kirby, US Patent 4,082,774 (1978) a Eli Lilly.
- [63] P. Panzeri, G. Castelli, V. Messori, *Eur. Patent* 0,877,023 (1998) a Borregaard Italia.
- [64] V. Borzatta, D. Brancaleoni, US Patent 6,342,613 (2002) a Endura.
- [65] B. Jursic, *Tetrahedr.* 44 (1988) 6677.
- [66] J.H. Clark, H. L. Holland, J. M. Miller, *Tetrahedr. Letters* 17 (1976) 3361.



## CAPITOLO 3

### Ossidazione di substrati aromatici con $H_2O_2$

#### 3.1 Introduzione

L'ossidazione di substrati aromatici attivati è una reazione importante dal punto di vista industriale, essendo uno stadio fondamentale sia per la sintesi di molti principi attivi che per la produzione di intermedi utilizzati per la preparazione di composti di elevato interesse industriale.

In questo capitolo sarà descritto lo studio dell'ossidazione di alcol benzilici attivati con acqua ossigenata, che ha un costo relativamente basso rispetto ad ossidanti organici più complessi e presentano minori problemi di sicurezza rispetto all'aria ed ancor più all'ossigeno, utilizzato a livello di laboratorio [1]. È stato deciso di prendere come molecola modello di substrati aromatici attivati da ossidare il 3,4 dimetossibenzil alcol o alcol veratrico, in quanto la presenza di due gruppi metossilici sull'anello aromatico rendono la posizione benzilica particolarmente attivata. La corrispondente aldeide, la veratraldeide è un "sintone" di intermedi di grande interesse per l'industria farmaceutica e profumiera (Fig. 3.1) come la piperonaldeide (eliotropina) [2-5]. L'interesse per questo studio era motivato dal fatto che l'industria coinvolta nella collaborazione era proprietaria di una tecnologia per la produzione di alcol piperonilico [6], potendosi configurare un processo integrato di notevole interesse industriale.

Considerato che l'acqua ossigenata in presenza di catalizzatori contenenti metalli di transizione si decompone con formazione di ossigeno, è stato deciso di operare in assenza di solvente organico. Un processo senza l'utilizzo di solventi porterebbe vantaggi notevoli sia dal punto di vista della

sicurezza che da quello della riduzione dei costi (del solvente e della sua purificazione), ed ambientale, poiché le emissioni risulterebbero notevolmente ridotte.

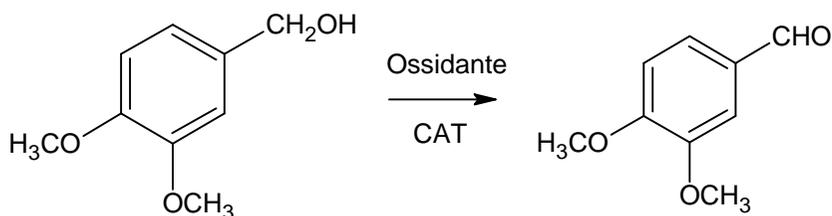


Fig. 3.1. Reazione di ossidazione dell'alcool 3,4 dimetossibenzilico alla corrispondente aldeide.

## 3.2 Parte sperimentale

### 3.2.1. Descrizione dell'impianto

Per effettuare le prove catalitiche è stato utilizzato come reattore batch un pallone a 5 colli in vetro accoppiato ad un mantello riscaldante e ad un sistema di agitazione meccanica a velocità regolabile, inserito nel collo centrale, per poter ottenere un'agitazione in asse rispetto al reattore. Negli altri quattro colli del pallone sono stati disposti rispettivamente: un termometro per il controllo della temperatura di reazione, un refrigerante a bolle con circolazione di glicole etilenico collegato ad un termostato, un sistema di campionamento fisso regolabile in altezza ed un raccordo per l'introduzione dei reattivi sotto agitazione (Fig. 3.2). Il sistema di reazione è schematizzato nella figura seguente.



Fig. 3.2 . Schema del reattore batch per l'ossidazione in fase liquida con  $H_2O_2$ .

### 3.2.2. Condizioni di reazione

Per la conduzione dei test catalitici, sono state stabilite le seguenti condizioni di reazione di standard:

- Temperatura:  $70^{\circ}C$
- Pressione atmosferica sotto  $N_2$ .
- Peso catalizzatore: circa 0,04 g di polvere
- Velocità di agitazione: 650 rpm
- Tempo di reazione: 6 ore
- Rapporto molare alcol/ossidante = 1/1
- Quantità di reattivi usati: 0,696g (4 mmol) di veratrolo (99,9+%, Carlo Erba), 0,48 g di  $H_2O_2$  30 % p/p.

### 3.2.3. Sistema di analisi

### Capitolo 3. Ossidazione con $H_2O_2$

Il sistema di analisi utilizzato consiste in vari gas-cromatografo C. Erba 4300 Series con colonna wide-bore OV1 (metil-polisilil-ossano) (lunghezza 30 m, diametro 0,53 mm, spessore del film 0,5  $\mu\text{m}$ ) ed elio come gas di trasporto alla pressione di 50 kPa. Il rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) era collegato ad un integratore che permetteva di quantificare le aree dei picchi cromatografici. Come standard interno è stato utilizzato n-undecano che aveva un tempo di ritenzione che non interferisce con gli analiti.

Dai cromatogrammi sono state calcolate le concentrazioni dei prodotti conosciuti a partire dai valori delle aree dei picchi cromatografici, mentre tramite la formula:  $\text{moli (mol)} = \text{ppm (mg/L)} * \text{Volume (L)} * 1000 / \text{P.M. (g/mol)}$  sono state calcolate le moli di ogni componente nella miscela di reazione, utilizzando soluzioni a concentrazione nota di ogni composto. Successivamente sono state determinate la conversione del reagente aromatico e la resa nei prodotti:

$$\text{Conversione (\%)} = \frac{\text{moli iniziali} - \text{moli finali}}{\text{moli iniziali}} * 100$$

$$\text{Resa (\%)} = \frac{\text{moli prodotto ottenuto}}{\text{moli iniziali reagente}} * 100$$

Conoscendo conversione e resa, è stata calcolata la selettività come:

$$\text{Selettività (\%)} = \frac{\text{Resa prodotto}}{\text{Conversione reagente}} * 100$$

Ed il bilancio di materia:

$$\text{Bilancio (\%)} = \frac{\sum \text{Rese prodotti}}{\text{Conversione reagente}} * 100$$

Se il bilancio di massa o bilancio al carbonio risulta inferiore al 100% si può ipotizzare che una certa quantità di prodotti, presumibilmente ad elevato peso molecolare, non è rivelata cromatograficamente in quanto trattenuta in colonna o intrappolata all'interno del catalizzatore solido.

Quando nel cromatogramma si riscontravano prodotti con tempi di ritenzione diversi da quelli già noti, questi prodotti erano analizzati mediante un sistema cromatografico con rivelatore di massa con uno strumento GC-MS Hewlett-Packard GCD 1800 equipaggiato con una colonna semi-capillare HP-5 (lunghezza 25 m, diametro 0,25 mm, spessore del film 1,5 µm). Con questo sistema si identificavano i composti per confronto dello spettro di massa con quelli delle sostanze di riferimento contenuti nel database.

### **3.3 Catalizzatori a base di ossidi misti di TiO<sub>2</sub>**

Inizialmente sono stati studiati alcuni catalizzatori commerciali (Millennium Chemicals) a base di titanio poiché nota in letteratura la capacità del titanio di attivare l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [7-10], che risulta particolarmente efficace nell'ossidazione selettiva di alcoli [11-16].

La resa in la veratraldeide è in ogni caso molto modesta (Tabella 3.1), con un piccolo incremento della resa nel prodotto desiderato al diminuire dell'acidità del catalizzatore. Probabilmente la maggiore acidità favorisce la formazione di prodotti di condensazione ad alto peso molecolare, anche se le differenze di resa sono troppo piccole per poter fare qualunque ipotesi di meccanismo (fig. 3.3).

Catalizzatore	Conversione (%)	Resa (%)	Acidità ( $\mu\text{molNH}_3/\text{gcat}$ )
TiO <sub>2</sub> (DT 51)	30,6	3,9	325
TiO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (DT 58)	30,7	3,7	360
TiO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> (DT 52)	55,3	3,4	485

Tabella 3.1. Ossidazione dell'alcool 3,4 dimetossibenzilico con  $H_2O_2$  in presenza di catalizzatori commerciali a base di TiO<sub>2</sub> (Millennium Chemicals).

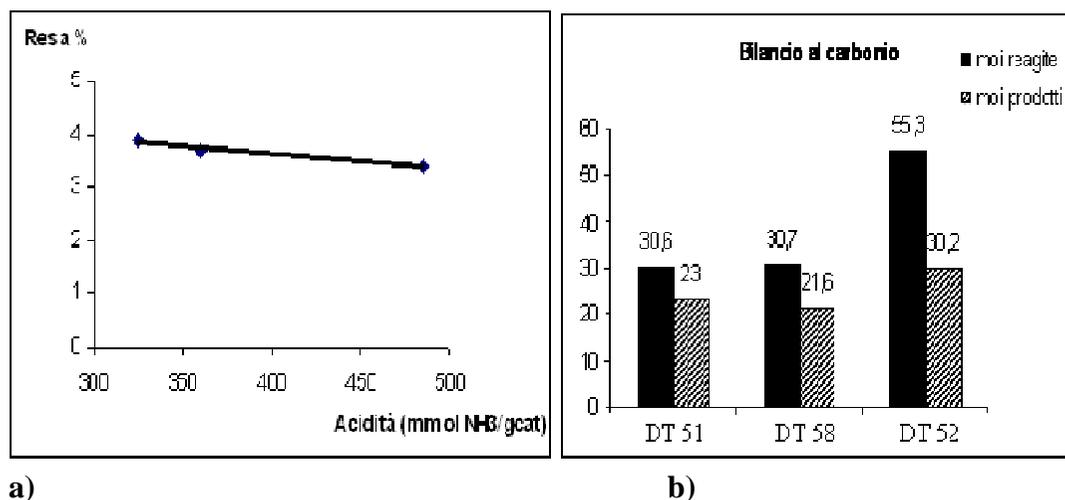


Fig. 3.3 a) Resa in funzione dell'acidità superficiale e b) bilancio al carbonio per i catalizzatori commerciali a base di TiO<sub>2</sub> (Millennium Chemicals).

### 3.4 Catalizzatori TS-1 e Nb-SiO<sub>2</sub>

Viste le modeste rese ottenute con i catalizzatori a base di ossidi misti di titanio, sono stati investigati la titanio-silicalite TS-1 [10] (Polimeri Europa, contenente il 3,45 % di Ti) ed un catalizzatore preparato dall'Università di Venezia con il metodo sol-gel a base di Nb/SiO<sub>2</sub> [17-20].

Questi catalizzatori sono stati riportati in letteratura per la loro capacità di attivare l'acqua ossigenata, favorendo la rottura omolitica del legame perossidico, primo stadio della reazione di ossidazione con questo tipo di ossidanti.

Questi catalizzatori provati nelle stesse condizioni dei precedenti, fornivano rese leggermente superiori: nelle Tabelle 3.2 e 3.3 sono riportati i risultati ottenuti rispettivamente a 70, 50, 35 e 25 °C. Con entrambi i catalizzatori le rese sono state leggermente superiori a quelle ottenute precedentemente, anche se il bilancio al carbonio risultava sempre molto basso. È evidente come le condizioni di reazione debbano essere necessariamente ottimizzate non solo per diminuire la quantità di sottoprodotti pesanti ed incrementare il bilancio al carbonio, ma anche per aumentare la resa nel prodotto desiderato, che non raggiungeva mai il 10 %.

T	Resa aldeide (%)	Conversione (%)	Resa sottoprodotti (%)	Bilancio al C (%)	Selettività in aldeide (%)
70 °C	4,9	64,0	4,2	14,2	7,7
50 °C	4,1	30,8	3,4	24,4	13,3
35 °C	3,1	14,0	9,2	87,9	22,1
25 °C	3,1	8,4	3,8	82,1	36,9

Tabella 3.2. Ossidazione dell'alcool 3,4 dimetossibenzilico con TS-1 [10].

T	Resa aldeide (%)	Conversione (%)	Resa sottoprodotti (%)	Bilancio al C (%)	Selettività in aldeide (%)
70 °C	3,9	54,8	4,1	14,6	7,1
50 °C	1,9	32,3	3,8	17,6	5,9
35 °C	7,4	25,8	11,4	72,9	28,7
25 °C	2,7	8,8	5,2	89,8	30,7

Tabella 3.3. Ossidazione dell'alcool 3,4 dimetossibenzilico con Nb/SiO<sub>2</sub> [17-20].

### 3.5 Ottimizzazione delle condizioni di reazione

Si è studiato l'effetto di una modifica della modalità di aggiunta dell'acqua ossigenata per ridurre la concentrazione iniziale ed il tempo di reazione. L'aggiunta frazionata dell' H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> portava ad un aumento della resa in aldeide e del bilancio al carbonio, che però rimaneva abbastanza basso. Si è però osservato che fino a 60 min. (Tabella 3.4) di reazione non si formavano in quantità apprezzabili prodotti pesanti di oligomerizzazione; inoltre anche la selettività in aldeide era più elevata rispetto alle prove precedenti. Si può quindi affermare che all'aumentare del tempo di reazione la selettività diminuisce fortemente a causa della formazione di prodotti di oligomerizzazione, che interessano sia il substrato che l'aldeide. Utilizzando acqua ossigenata più diluita non si notava la formazione di prodotti pesanti fino a 60 min., anche se la resa rimaneva molto bassa (Tabella 3.4).

Condizioni operative	CAT	Resa aldeide (%)	Conv. (%)	Resa sottoprodotti (%)	Bilancio al C (%)	Sel. in aldeide (%)
T = 70 °C Aggiunta H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> in tre aliquote	TS-1	8,5	41,1	9,9	44,8	20,7
	Nb/SiO <sub>2</sub>	5,0	42,4	13,3	43,2	11,8
T = 50°C, Tempo = 1h	TS-1	7,1	23,8	14,9	92,4	29,8
	Nb/SiO <sub>2</sub>	1,9	8,7	6,4	95,4	21,8
T = 50°C, Tempo = 1h H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> diluita 1/3	TS-1	1,4	6,5	4,2	90,3	21,5

Tabella 3.4. Ossidazione dell'alcool 3,4 dimetossi-benzilico con i catalizzatori TS-1 [10] e Nb/SiO<sub>2</sub> [17-20].

### 3.6 Analisi dei sottoprodotti

Con tutti i catalizzatori utilizzati l'analisi gas-cromatografica rivelava la formazione di 4 sottoprodotti principali, che si è cercato di identificare attraverso una ulteriore analisi per spettrometria di massa.

Si può affermare che il picco presente a 10,2 minuti (Fig. 3.4) è relativo alla vanillina (4-idrossi,3-metossi benzaldeide, Fig. 3.5), derivante dall'idrolisi di un gruppo metossi dell'aldeide. Come conferma è stata aggiunta una aliquota nota di questa sostanza al campione, con conseguente innalzamento del picco. Il sottoprodotto relativo al picco ad 11,0 minuti corrisponde all'acido 3,4-dimetossicarbossilico Fig. 3.6) derivante dall'ossidazione completa dell'alcol, come confermato dalla prova catalitica effettuata utilizzando l'aldeide come reagente.

Per i due sottoprodotti più pesanti, picchi di 16,4 min. e 18,0 min., sono state formulate alcune ipotesi relative alla possibile condensazione di due molecole di reagente e/o di prodotto; infatti dallo spettro di massa (Fig. 3.7) notiamo come il picco a 16,4 min. presenti uno ione molecolare con massa pari a 288, che potrebbe derivare da una sostituzione nucleofila aromatica di un metossi da parte di un gruppo -OH della vanillina, formando un legame con un O a ponte tra due anelli aromatici. Tuttavia, questa ipotesi appare dal punto di vista chimico abbastanza improbabile. Relativamente al picco a 18,4 min. (spettro di massa in Fig. 3.8) si può ipotizzare la formazione di un estere per reazione dell'acido carbossilico (sottoprodotto) con l'alcool benzilico. Queste ipotesi sono supportate dal fatto che entrambe le reazioni ipotizzate sono favorite dalla presenza di catalizzatori di tipo acido, come quelli utilizzati nella reazione.

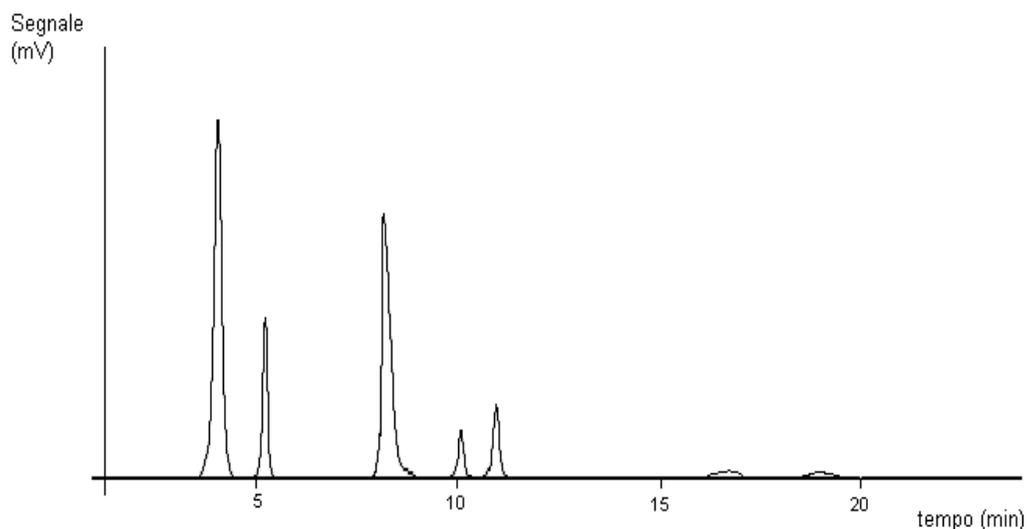


Fig. 3.4. Esempio di cromatogramma ottenuto con gascromatografo Carlo Erba 4300 series con rivelatore FID. Picchi: 4,0 min = veratril alcol; 5,3 min = STD; 8,5 min = veratraldeide.

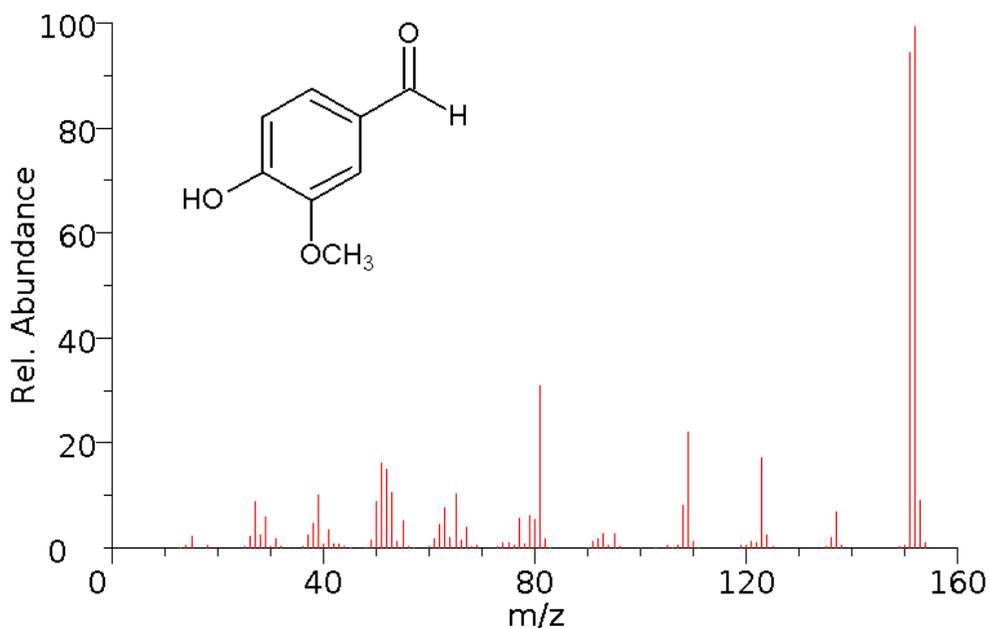


Fig. 3.5 Spettro di massa relativo al picco a 10,2 min, corrispondente alla 4-idrossi, 3-metossi benzaldeide o vanillina.

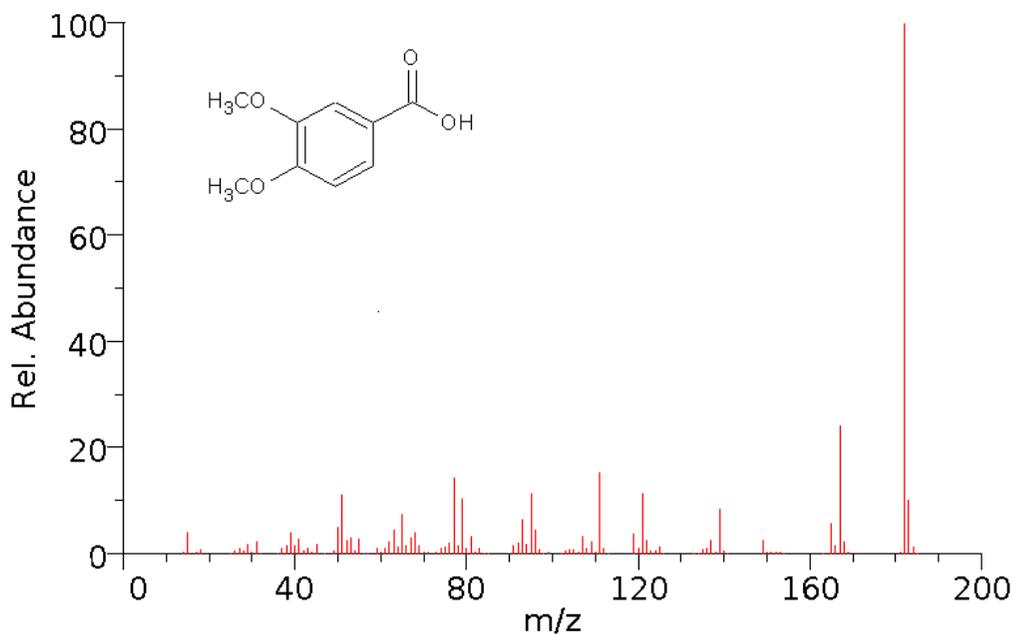


Fig. 3.6 Spettro di massa relativo al picco a 11,0 min, corrispondente all'acido 3,4 dimetossi benzilico o acido veratrico.

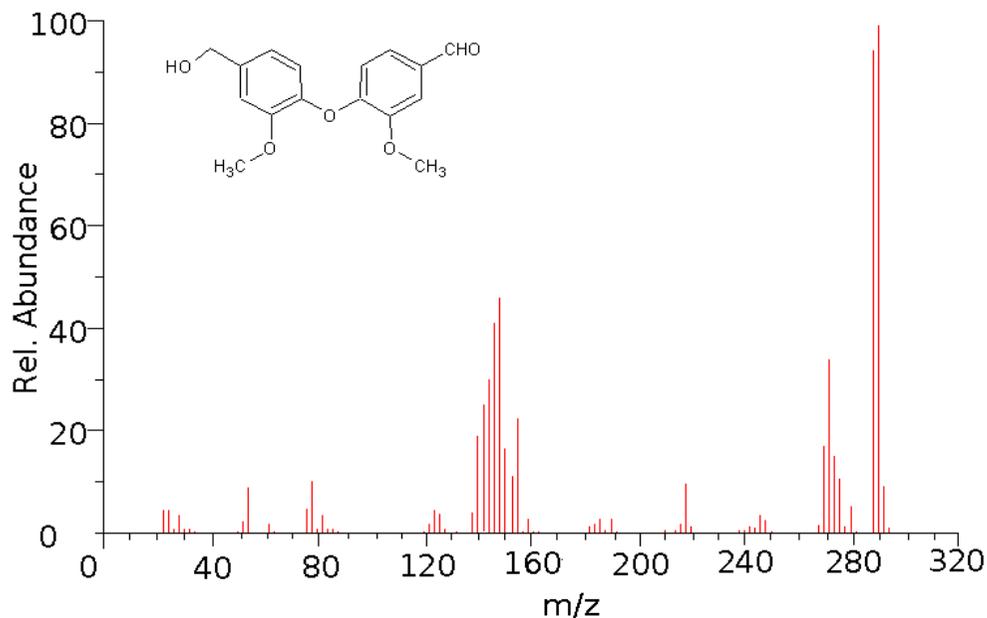


Fig. 3.7. Spettro di massa relativo al picco a 16,4 min. In figura viene proposto il possibile prodotto corrispondente allo spettro di massa riportato, la 4-[5-(idrossimetil)-2-metossifenossi]-3-metossi benzaldeide.

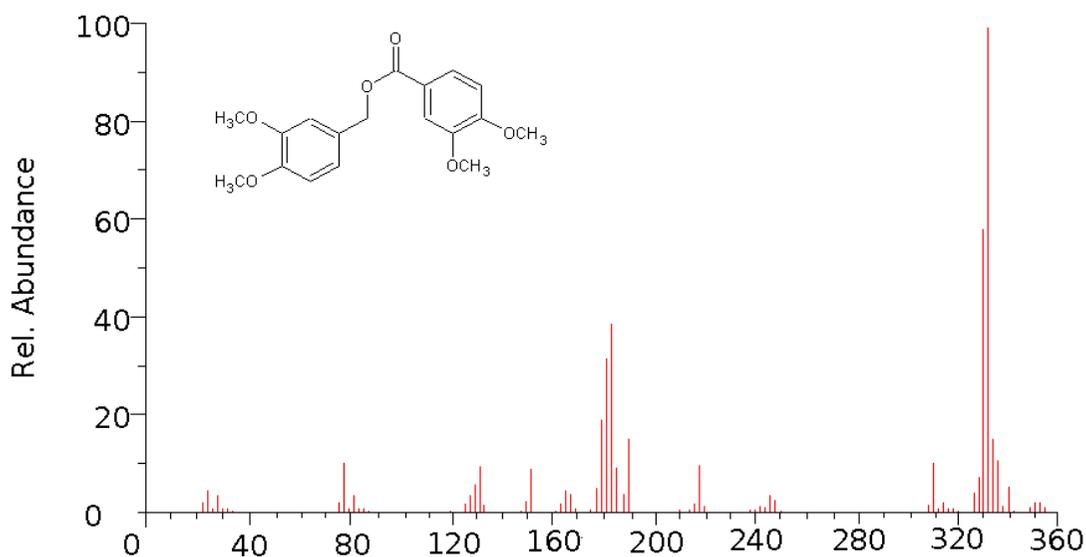


Fig. 3.8. Spettro di massa relativo al picco a 16,4 min. In figura viene proposto il possibile prodotto corrispondente allo spettro di massa riportato, 3,4-dimetossibenzil- 3,4-dimetossibenzoato.

È stata eseguita inoltre una analisi TLC, utilizzando una lastra di silice amorfa ed eluente metanolo/toluene con rapporto 30/70 v/v, che ha mostrato la presenza di sottoprodotti pesanti non rilevati dall'analisi GC. Sono presenti infatti oltre il reagente, l'aldeide ed i 4 sottoprodotti principali identificati, una macchia che rimane al punto di partenza ed un'altra che si sposta di qualche mm, attribuibili a sottoprodotti pesanti derivano molto probabilmente da una reazione di oligomerizzazione del substrato. Questa reazione è possibile in quanto il meccanismo di ossidazione con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> passa attraverso la formazione di intermedi di tipo radicalico, che possono dare una reazione di coupling tra l'ossigeno radicalico dell'alcol benzilico e l'anello aromatico portando alla formazione di oligomeri pesanti. Per confermare questa ipotesi è stata effettuata una prova catalitica utilizzando la 3,4 dimetossi-benzaldeide e l' H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (CAT: TS-1), ottenendo i risultati riportati nella Tabella 3.5.

	Vanillina	Acido 3,4-dimetossi-carbossilico	Picco 16,4 min	Estere	Resa Totale	Conv.
Resa	9,4	9,2	0,9	-	19,5	23,6

Tabella 3.5. Reazione del 3,4 dimetossibenzaldeide con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con il catalizzatore TS-1 [10].

Si è osservata la totale assenza del picco dell'estere (18,0 min.) a conferma dell'ipotesi sulla sua formazione per reazione tra l'acido (prodotto dall'ossidazione successiva dell'aldeide) e l'alcol (reagente), in quanto in assenza dell'alcol l'estere risulta assente. La formazione dell'estere risultava favorita nelle condizioni utilizzate, con una quantità di acido carbossilico sempre molto ridotta. Inoltre, è stata confermata l'ipotesi sulla formazione di sottoprodotti pesanti per oligomerizzazione del substrato via benzil-radicale: l'analisi TLC non rivelava infatti la formazione di sottoprodotti pesanti, in

accordo con il bilancio al carbonio, che risultava molto più elevato rispetto ai valori ottenuti nelle precedenti prove.

Le rese nei sottoprodotti sono state calcolate utilizzando fattori di risposta sia sperimentali che teorici: per il picco presente a 10,2 minuti (vanillina) il fattore di risposta è stato calcolato tramite una retta di taratura avendo a disposizione il reagente puro. Per il picco presente a 11,0 min (acido carbossilico derivante dall'ossidazione dell'aldeide) è stato utilizzato lo stesso fattore di risposta calcolato per l'aldeide in quanto il numero di carboni e idrogeni era il medesimo. Per quanto riguarda i due sottoprodotti più pesanti presenti a 16,4 e 18,0 minuti è stato utilizzato un fattore di risposta approssimato tenendo conto del numero di atomi di carbonio e idrogeno, essendo in un rivelatore FID, la risposta in prima approssimazione proporzionale al numero di questi atomi.

### **3.7. Conclusioni**

L'ossidazione con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con catalizzatori solidi a base di Ti ed in assenza di solvente ha evidenziato vari problemi, primo fra tutti quello della selettività: ottenendosi sottoprodotti derivanti da reazioni parassite che interessavano sia il l'alcol di partenza che l'aldeide. Questi sottoprodotti erano eliminabili solo operando a T < 50 °C, per evitare l'oligomerizzazione del reagente, e con tempi di reazione inferiori ai 60 min, per ridurre le reazioni secondarie che interessano l'aldeide come l'ossidazione ad acido carbossilico, con conseguente possibilità di esterificazione, o l'idrolisi di un gruppo metossilico.

### **3.8. Bibliografia**

[1] K. Kaneda, T. Yamashita and Matsushita, J. Org. Chem. 63 (1998) 1750.

- [2] K.G. Fahlbusch, F.J. Hammerschmidt, J. Panten, W. Pickenhagen, D. Schatkowski, K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg, in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" (B. Elvers, M. Bohmet, S. Hawking, W.E. Russey Ed.s ), 6th ed., Vol. 14 , Wiley-VCH, Weinheim (D) , 2003, p. 73.
- [3] Michael Zviely in "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" (J. I. Kroschwitz Ed.) 5th ed., Vol. 3, Wiley Interscience, New York (USA), 2007, p. 226.
- [4] V. Borzatta, R. Chiappino, D. Impalà, E. Poluzzi, A. Vaccari, *Catalysis Today* 140 (2009) 112
- [5] <http://www.erowid.org>
- [6] V. Borzatta, E. Capparella, C. Gobbi, E. Poluzzi, US Patent 100,167 A1 (2007) a Endura SpA
- [7] M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Luque, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, J.F. Urbano. *Appl. Catal. A: Gen.* 216 (2001) 560.
- [8] N.N. Trukhan, V.N. Romannikov, E.A. Paukshtis, A.N. Shmakov, O.A. Kholdeeva, *J. Catal.* 202 (2001) 110
- [9] L. J. Davies, P. McMorn, D. Bethell, P C. Bulman, F King, F E. Hancock, G J. Hutchings, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 165 (2001) 243.
- [10] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, US Patent 410,501 (1983).
- [11] R. A. Sheldon, J. Dakka, *Catal. Today* 19 (1994) 215.
- [12] B. Notari, *Adv. Catal.* 41 (1996) 253.
- [13] M. G. Clerici, *Top. Catal.* 13 (2000) 373.
- [14] W. R. Sanderson, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1289.
- [15] F. Maspero, U. Romano, *J. Catal.* 146 (1994) 476.
- [16] M.G. Clerici, *Appl. Catal.* 68 (1991) 394.
- [17] F. Somma, A. Puppinato, G. Strukul, *Appl. Catal. A*, 309 (2006) 115.

*Capitolo 3. Ossidazione con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*

- [18] A. Aronne, E. Marenga, V. Califano, E. Fanelli, P. Pernice, M. Trifuoggi, A. Vergara, *J. Sol-gel Sc. Techn.* 43 (2007) 193.
- [19] S.M. Maurer, E.I. Ko, *Catal. Lett.* 12 (1992) 231
- [20] M. S. Francisco, Y. Gushikem, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2552

## **CAPITOLO 4**

### **Ossidazione dell'alcol piperonilico utilizzando la reazione di Oppenauer**

#### **4.1 Introduzione**

L'eliotropina è un composto di notevole interesse per l'industria delle fragranze in quanto è la base di molti profumi, oltre ad essere il substrato di partenza per la sintesi di altre fragranze molto apprezzate dall'industria profumiera. Nonostante l'utilizzo principale dell'eliotropina sia nell'industria delle essenze, essa è anche un importante intermedio per la sintesi di principi attivi per l'agricoltura e l'industria farmaceutica [1-3].

Molte vie sintetiche sono state studiate e riportate in letteratura per la produzione industriale di eliotropina che possano essere alternative all'attuale produzione a partire da safrolo naturale. Tra queste una via sintetica promettente è quella attraverso la sintesi dell'alcol piperonilico e la sua successiva ossidazione ad aldeide piperonilica, altro nome con cui è conosciuta l'eliotropina. Questa via appariva di particolare interesse in quanto Endura S.p.A., con la quale questa parte del lavoro di tesi è stato svolto in collaborazione, era titolare di una via di sintesi brevettuale [4] per la sintesi dell'alcol piperonico.

L'attenzione è stata focalizzata sullo studio di un processo catalitico per l'ossidazione dell'alcol piperonilico ad aldeide, economico ed eco-compatibile, con l'impiego di catalizzatori eterogenei ed operante in condizioni di sicurezza, per essere quindi facilmente trasferibile dal laboratorio alla scala industriale. Infatti, sebbene l'ossidazione con aria dal

punto di vista teorico possa sembrare l'alternativa più semplice ed economica, considerato il costo praticamente trascurabile dell'ossidante, dal punto di vista pratico presenta rilevanti problemi di sicurezza che possono essere considerati trascurabili solo su scala di laboratorio. Al contrario essi diventano molto importanti su scala industriale, poiché si opera con aria in presenza di un solvente organico alla sua temperatura di riflusso, cioè in condizioni all'interno della campana di infiammabilità [5].

Una interessante alternativa è rappresentata dall'ossidazione di Oppenauer che opera in sicurezza ed in condizioni blande di reazione, potendo essere condotta sia con catalizzatori omogenei che eterogenei [6-10], ottenendo in generale elevati valori di selettività e con un rischio ridotto di ossidare altri gruppi funzionali. Corma et. al. [11] hanno riportato che la reazione di ossidazione via Oppenauer procede attraverso un intermedio a 6 membri, nel quale sia il reagente che il substrato sono contemporaneamente legati al sito attivo, come schematizzato nella figura seguente [11].

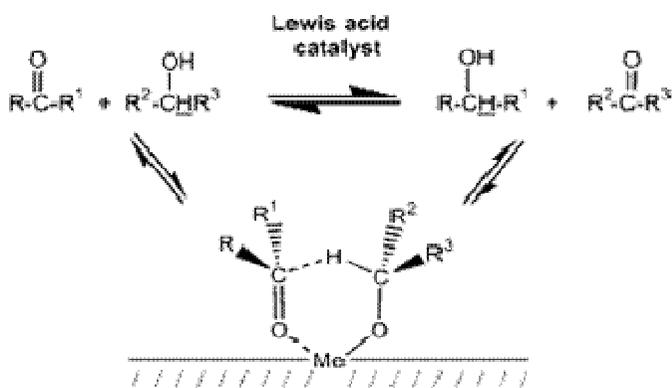


Fig. 4.1. Schema della reazione di Oppenauer con formazione di un intermedio a sei termini [11].

Composti carbonilici con un elevato potere ossidante, come aldeidi aromatiche o alifatiche (acetaldeide, acroleina, acetofenone, benzaldeide, benzofenone, cicloesanone, ecc..) sono stati riportati come possibili ossidanti. Anche l'acetone è stato largamente utilizzato in quanto essendo una materia prima con un prezzo relativamente basso, può essere impiegato in largo eccesso, spostando l'equilibrio verso il prodotto desiderato [12].

In questo lavoro di dottorato è stata studiata una nuova economica e sicura alternativa industriale per la sintesi dell'eliotropina attraverso l'ossidazione di Oppenauer dell'alcol piperonilico utilizzando formaldeide come elettrone-accettore (Fig. 4.2), un reagente poco costoso e largamente disponibile [13]. Per la reazione sono stati studiati sia catalizzatori omogenei che catalizzatori eterogenei. La reazione di Oppenauer è una reazione di equilibrio con formazione dell'alcol come prodotto della riduzione dell'aldeide e/o chetone, sfavorendo l'ottenimento di elevate rese in eliotropina. Tuttavia il metanolo che si forma per riduzione della formaldeide, è il più bassobollente fra reagenti e prodotti e forma inoltre un azeotropo con il toluene utilizzato come solvente, il quale presenta una temperatura di ebollizione inferiore a quella del metanolo stesso. In questo modo il metanolo poteva essere facilmente rimosso in continuo dall'ambiente di reazione per spostare l'equilibrio verso la formazione del prodotto desiderato. Questa soluzione si rivela molto efficace per ottenere rese molto elevate nel prodotto desiderato.

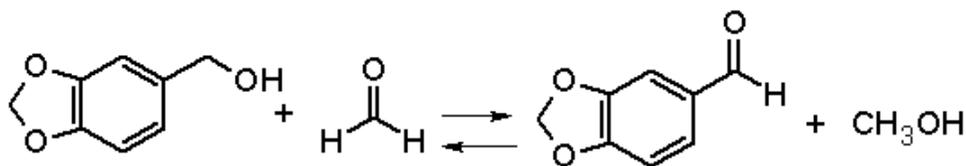


Fig. 4.2. Schema di ossidazione di Oppenauer dell'alcol piperonilico con formaldeide come ossidante.

## **4.2 Parte sperimentale**

### **4.2.1. Descrizione dell'impianto**

Per effettuare le prove catalitiche è stato utilizzato un pallone da 250 mL con 5 colli in vetro accoppiato ad un mantello riscaldante e ad un sistema di agitazione meccanica a velocità regolabile (Fig. 4.3). Quest'ultimo era inserito nel collo centrale, di diametro maggiore rispetto agli altri, per ottenere un'agitazione in asse rispetto alla struttura dell'apparato. Il reattore era munito di una colonna Dean-Stark che permetteva di distillare in continuo il metanolo che si formava nella reazione come azeotropo assieme al toluene utilizzato come solvente. Negli altri quattro colli del pallone erano inseriti rispettivamente (Fig. 4.3) un termometro per il controllo della temperatura di reazione, un refrigerante a bolle collegato ad un termostato, un sistema di campionamento fisso regolabile in altezza ed un raccordo per l'introduzione dei reattivi sotto agitazione.

### **4.2.2. Condizioni di reazione**

Per la conduzione delle prove catalitiche, sono state utilizzate le seguenti condizioni di reazione:

- Temperatura 110 °C
- Pressione atmosferica sotto N<sub>2</sub>.
- Peso catalizzatore: circa 1,25 di polvere
- Velocità di agitazione: 650 rpm
- Tempo di reazione: 6 ore
- Solvente: toluene 50 g (0,543 mol)

*Capitolo 4. Ossidazione dell'alcol piperonilico. Reazione di Oppenauer*

- Rapporto molare alcol/ossidante = 1/2,5
- Quantità di reattivi usati: 5 g (0,0329 mol) di alcol piperonilico al 99,9 % (Aldrich), 2,5 g di paraformaldeide commerciale (0,0862 mol).

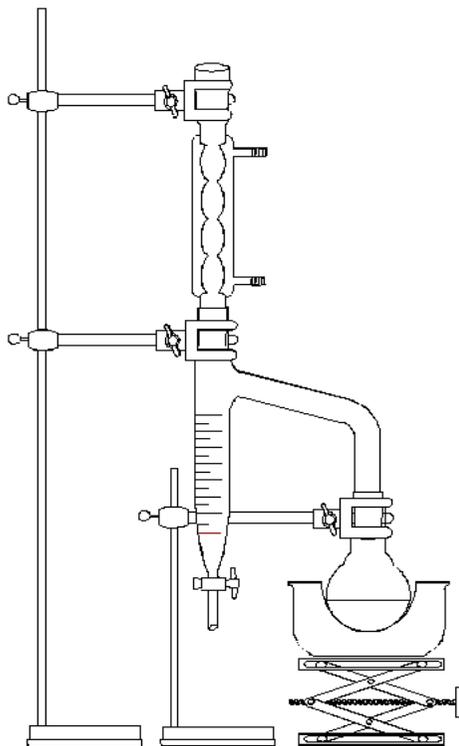


Fig. 4.3. Schema del reattore utilizzato nell'ossidazione di Oppenauer con paraformaldeide.

La miscela catalizzatore, alcol e toluene era portata a 100 °C sotto riflusso, sotto agitazione, aggiungendo in 2 h la paraformaldeide. La miscela era lasciata a riflusso e sotto agitazione per 6 h, sottraendo continuamente il metanolo, ripristinando ogni 2 h il toluene rimosso durante la distillazione con toluene fresco. Al termine della reazione la miscela era raffreddata e filtrata per eliminare il catalizzatore eterogeneo.

### 4.2.3. Analisi di reagenti e prodotti.

Il sistema di analisi utilizzato consiste in vari gas-cromatografo C. Erba 4300 Series con colonna wide-bore OV1 (metil-polisilil-ossano) (lunghezza 30 m, diametro 0,53 mm, spessore del film 0,5  $\mu\text{m}$ ) ed elio come gas di trasporto alla pressione di 50 kPa. Il rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) era collegato ad un integratore che permetteva di quantificare le aree dei picchi cromatografici. Come standard interno è stato utilizzato n-undecano che aveva un tempo di ritenzione che non interferisce con gli analiti.

Dai cromatogrammi sono state calcolate le concentrazioni dei prodotti conosciuti a partire dai valori delle aree dei picchi cromatografici, mentre tramite la formula:  $\text{moli (mol)} = \text{ppm (mg/L)} * \text{Volume (L)} * 1000 / \text{P.M. (g/mol)}$  sono state calcolate le moli di ogni componente nella miscela di reazione, utilizzando soluzioni a concentrazione nota di ogni composto. Successivamente sono state determinate la conversione del reagente aromatico e la resa nei prodotti:

$$\text{Conversione (\%)} = \frac{\text{moli iniziali} - \text{moli finali}}{\text{moli iniziali}} * 100$$

$$\text{Resa (\%)} = \frac{\text{moli prodotto ottenuto}}{\text{moli iniziali reagente}} * 100$$

Conoscendo conversione e resa, è stata calcolata la selettività come:

$$\text{Selettività (\%)} = \frac{\text{Resa prodotto}}{\text{Conversione reagente}} * 100$$

Ed il bilancio di materia:

$$\text{Bilancio (\%)} = \frac{\sum \text{Rese prodotti}}{\text{Conversione reagente}} * 100$$

Se il bilancio di massa o bilancio al carbonio risulta inferiore al 100% si può ipotizzare che una certa quantità di prodotti, presumibilmente ad elevato peso molecolare, non è rivelata cromatograficamente in quanto trattenuta in colonna o intrappolata all'interno del catalizzatore solido.

Quando nel cromatogramma si riscontravano prodotti con tempi di ritenzione diversi da quelli già noti, questi prodotti erano analizzati mediante un sistema cromatografico con rivelatore di massa con uno strumento GC-MS Hewlett-Packard GCD 1800 equipaggiato con una colonna semi-capillare HP-5 (lunghezza 25 m, diametro 0,25 mm, spessore del film 1,5  $\mu\text{m}$ ). Con questo sistema si identificavano i composti per confronto dello spettro di massa con quelli delle sostanze di riferimento contenuti nel database.

### 4.3 Catalisi omogenea

L'alluminio iso-propossido è molto utilizzato come catalizzatore omogeneo grazie alla sua solubilità nei solventi organici ed alla facilità di preparazione. In accordo con quanto riportato in letteratura [6,7], una prova preliminare ha confermato l'elevata attività dell'Al-isopropossido nella reazione di Oppenauer anche utilizzando formaldeide come elettrone-

accettore, in quanto dopo solo 15 minuti di reazione la conversione dell'alcol piperonilico risultava quasi completa (98,1 % dopo 15 minuti e 99,9 % dopo 120 minuti), con una selettività in HEL pressoché costante intorno al 99,0 % (Fig. 4.4).

Tuttavia l'Al-isopropossido presenta importanti svantaggi dal punto di vista impiantistico, fra i quali la necessità di una accurata rimozione dell'acqua e del metanolo dall'ambiente di reazione, in quanto l'acqua distrugge il catalizzatore formando  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , mentre il metanolo porta alla formazione di complessi stabili ed inattivi [14]. Inoltre, questo catalizzatore non può essere riutilizzato poiché alla fine della reazione la soluzione deve essere addizionata di una soluzione acquosa 1 M di NaOH per formare sodio alluminato, separando poi la fase acquosa da quella organica. Per questi motivi l'applicazione dell'Al-isopropossido dal punto di vista industriale risulta poco conveniente necessitando inoltre di accurati e costosi trattamenti per eliminare l'alluminio dalle acque reflue.

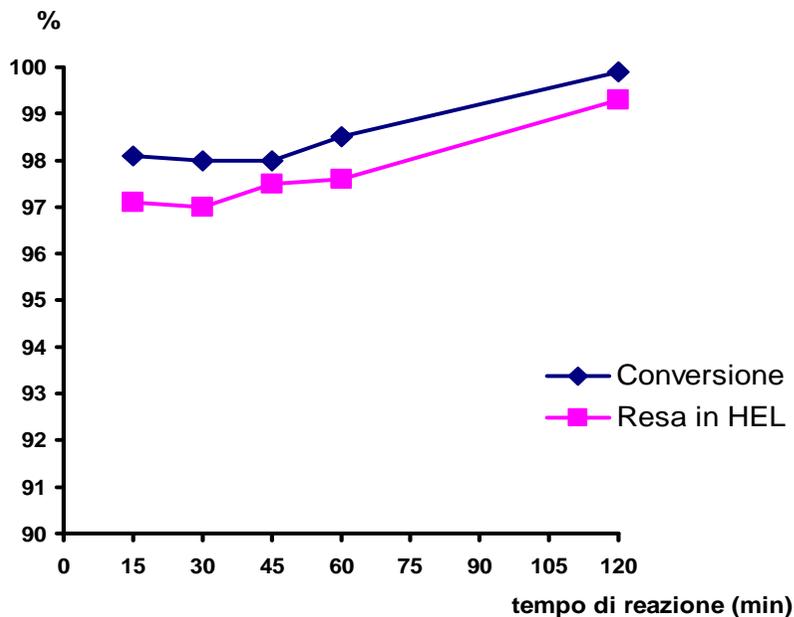


Fig. 4.4. Ossidazione di Oppenauer dell'alcol piperonilico con paraformaldeide industriale utilizzando Al-isopropossido come catalizzatore omogeneo [Cat = 10 % p/p].

#### 4.4 Catalisi eterogenea

È stata quindi studiata in maniera approfondita la possibilità di impiegare catalizzatori eterogenei per superare i problemi evidenziati nell'utilizzo di un catalizzatore omogeneo. In letteratura sono riportati vari esempi di catalizzatori eterogenei utilizzati nell'ossidazione di Oppenauer di substrati organici [8, 15-21]. Tuttavia va sottolineato come di solito venga riportata un' elevata quantità di catalizzatore p/p rispetto al substrato organico con pochi esempi riferiti all'ossidazione di alcoli benzilici e nessun esempio relativo all'utilizzo di paraformaldeide come elettrone-accettore.

#### 4.4.1 Catalizzatori acidi

Inizialmente sono state utilizzate alcune zeoliti come tali o scambiate con cationi come Na, Cs, Ti o Zr, osservando sempre risultati molto modesti, con rese in HEL inferiori al 4 %, e l' oligomerizzazione dell'alcol piperonilico a sottoprodotti pesanti prima dell'aggiunta della paraformaldeide. Per esempio, nella prova condotta con la zeolite H-BEA-50 drogata con Cs , Sn o Zr (Fig. 4.5) sono state ottenute rese in eliotropina comprese tra il 2 e 3 %, con la conversione dell'alcool piperonilico quasi totale attribuibile alla formazione di sottoprodotti pesanti.

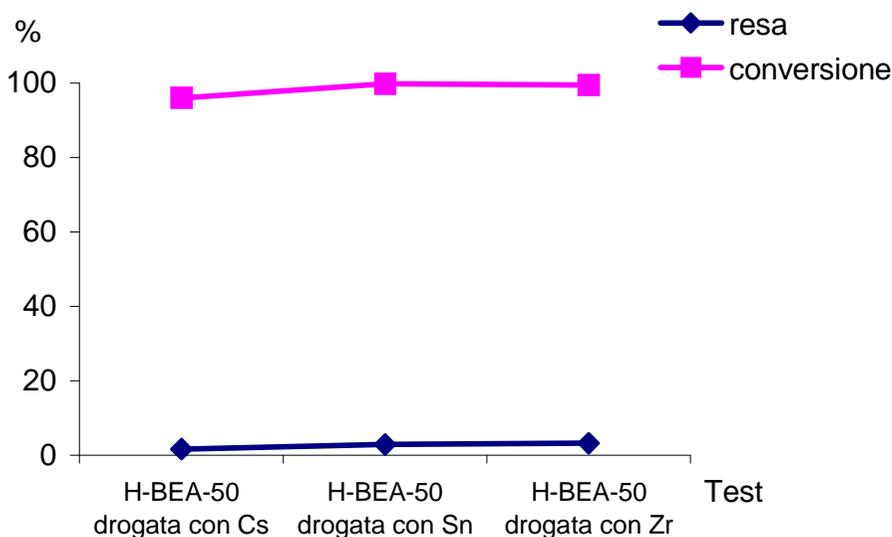


Fig. 4.5. Ossidazione di Oppenauer dell'alcol piperonilico con paraformaldeide commerciale utilizzando zeolite H-BEA-50 drogata con Cs, Sn o Zr.[Cat = 25 % p/p, tempo di reazione 2 h].

Questi catalizzatori possiedono una forte acidità, essenzialmente di Brönsted, che favorisce la degradazione dell'alcol piperonilico. Infatti, l'alcol

piperonilico è un alcol benzilico attivato e la forte acidità induce la formazione di radicali benzilici, che reagiscono con l'anello aromatico di un'altra molecola di alcol formando oligomeri pesanti. Questa reazione di oligomerizzazione radicalica è molto rapida ed inizia ancor prima dell'aggiunta della paraformaldeide nel reattore. Questa è la causa principale di valore di resa in eliotropina inferiori al 3 %. L'attenzione è stata quindi focalizzata su catalizzatori con proprietà acido/base meno marcate, come gli ossidi misti di Mg/Al ottenuti da precursori idrotalcitici, o deboli proprietà redox come gli ossidi di zirconio.

#### **4.4.2 Catalizzatori a base di zirconia**

I catalizzatori commerciali a base di zirconia amorfa fornivano risultati molto interessanti, con conversioni quasi complete (97 %) e valori di resa prossimi al 90 %. Questi risultati erano poco influenzati dalla composizione e dal metodo di preparazione del catalizzatore con valori paragonabili per i catalizzatori forniti da produttori diversi e quindi, presumibilmente, preparati con metodologie differenti.

Catalizzatore	Tempo di reazione (h)	Conversione (%)	Resa (%)
ZHSA	2	97,0	87,0
HWA-ZHSA	2	96,9	89,6
XZO 632/03	2	97,4	88,4

Tabella 4.1. Ossidazione di Oppenauer dell'alcol piperonilico con paraformaldeide commerciale utilizzando catalizzatori eterogenei commerciali a base di zirconia [Cat = 25 % p/p].

Così come era stato osservato in precedenza per il catalizzatore omogeneo Al-isopropossido, anche i catalizzatori eterogenei a base di zirconia erano molto sensibili alla presenza di acqua, che si formava nella depolimerizzazione della formaldeide, in quanto essa si legava fortemente ai siti attivi riducendone l'attività catalitica (Fig. 4.6) la conversione risultava dimezzata se l'acqua non era rimossa dall'ambiente di reazione, mentre la selettività non risultava modificata. Al contrario di quanto osservato in precedenza con l'Al-isopropossido, la presenza di piccole quantità di metanolo non comportava alcuna diminuzione dell'attività catalitica, semplificando lo scale-up industriale della reazione.

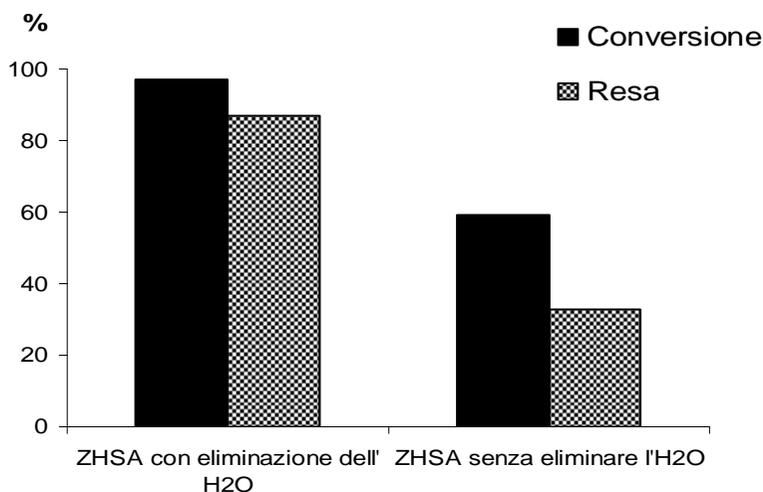


Fig. 4.6. Ossidazione di Oppenauer dell'alcol piperonilico con formaldeide commerciale utilizzando un catalizzatore commerciale a base di zirconia [Cat = 25 % p/p, tempo di reazione = 2 h]

Non è stata osservata alcuna correlazione tra la l'attività catalitica e la quantità di catalizzatore, con solo un aumento del tempo di reazione necessario per la quantità minore di catalizzatore (Tabella 4.2).

Catalizzatore	Quantità (p/p %)	Tempo di reazione (h)	Conversione (%)	Resa (%)
ZHSA	50	2	97,0	87,0
HWA-ZHSA	50	2	96,9	89,6
XZO 632/03	50	2	97,4	88,4
XZO 632/03	25	2	95,6	87,3
XZO 632/03	10	6	96,4	85,9

Tabella 4.2. Ossidazione di Oppenauer dell'alcol piperonilico con formaldeide commerciale in funzione della quantità di catalizzatore impiegando catalizzatori commerciali a base di zirconia.

La concentrazione iniziale di alcol piperonilico modificava solo il tempo di reazione, che risultava superiore per ottenere i medesimi risultati di attività catalitica, senza alcun decremento di selettività attribuibile a reazioni parassite di oligomerizzazione del substrato (tabella 4.3). Quest'ultimo risultato catalitico risultava molto importante considerando che i differenti processi industriali di produzione dell'alcol piperonilico sono stati ottimizzati economicamente per differenti concentrazioni finali di alcol.

Catalizzatore	Parti di toluene (p/p %)	Tempo di reazione (h)	Conversione (%)	Resa (%)
XZO 632/03	20	2	95,6	87,3
XZO 632/03	10	3	98,0	91,1
XZO 632/03	5	4	97,6	89,2

Tabella 4.3. Ossidazione di Oppenauer dell'alcol piperonilico con formaldeide commerciale in funzione della concentrazione dell'alcol piperonilico [CAT: 25 p/p %].

#### 4.4.2.1. Riutilizzo e rigenerazione dei catalizzatori a base di zirconia

Per un processo che operi su scala industriale il riutilizzo e la rigenerabilità del catalizzatore sono due aspetti fondamentali che ne possono compromettere l'applicabilità. Il catalizzatore XZO 632/03 è stato scelto per accertare questi aspetti: dopo ogni ciclo catalitico il catalizzatore era semplicemente lavato con toluene e riutilizzato, osservando il mantenimento di una elevata attività per più di 40 h di time-on-stream (Tabella 4.4). Tuttavia, provando a rigenerare il catalizzatore disattivato per calcinazione a 600 per 6 h (per eliminare le tracce di sottoprodotti pesanti accumulati sulla superficie) si è osservato sorprendentemente la perdita completa dell'attività catalitica.

Catalizzatore	Ciclo catalitico	Tempo di reazione (h)	Conversione (%)	Resa (%)
XZO 632/03	I	4	98,0	91,1
	II	8	97,6	90,7
	III	8	98,8	93,1
	IV	10	97,6	87,6
	V	12	97,8	88,3
	Rigenerato	8	0,0	0,0

Tabella 4.4. Ruolo del time-on-stream e rigenerazione per calcinazione del catalizzatore commerciale a base di zirconia XZO 632/03 nella reazione di ossidazione di Oppenauer dell'alcol piperonilico con paraformaldeide commerciale. [Cat. = 25 % p/p].

Per comprendere questo comportamento non usuale, è stata studiata l'attività catalitica del catalizzatore commerciale a base di zirconia XZO 632/03 calcinato per 3 h a temperatura crescente. La figura 4.7 mostra chiaramente come i valori di selettività iniziavano a diminuire sopra di 400 °C, mentre quelli di conversione rimanevano pressoché costante fino a 500 °C, diminuendo drasticamente superando questa temperatura di calcinazione.

Quest' andamento non può essere correlato semplicemente alla diminuzione di area superficiale, che varia linearmente incrementando la temperatura di calcinazione (andamento simile a quello osservato per la selettività in aldeide), ma piuttosto è attribuibile ad un cambiamento delle proprietà strutturali. La zirconia amorfa risulta infatti idrossilata in superficie per temperature di calcinazione inferiori a 500 °C, mentre a questa temperatura si verifica un cambiamento della struttura da amorfa idrossilata a tetragonale [22], evidenziando il ruolo fondamentale dei gruppi idrossilici superficiali nella reazione, probabilmente nella stabilizzazione dell'intermedio di reazione a 6 membri [11]. È importante notare come il campione calcinato a 600 °C mostrasse una modesta ma non trascurabile attività catalitica, a differenza di quanto riportato precedentemente per il campione rigenerato alla stessa temperatura (Tabella 4.4): questa differenza di attività può essere attribuita sia al più lungo tempo di calcinazione utilizzato per la rigenerazione (6 h invece di 3 h) sia alla presenza di possibili hot-spot attribuibili alla combustione dei sottoprodotti pesanti presenti sulla superficie del catalizzatore esausto.

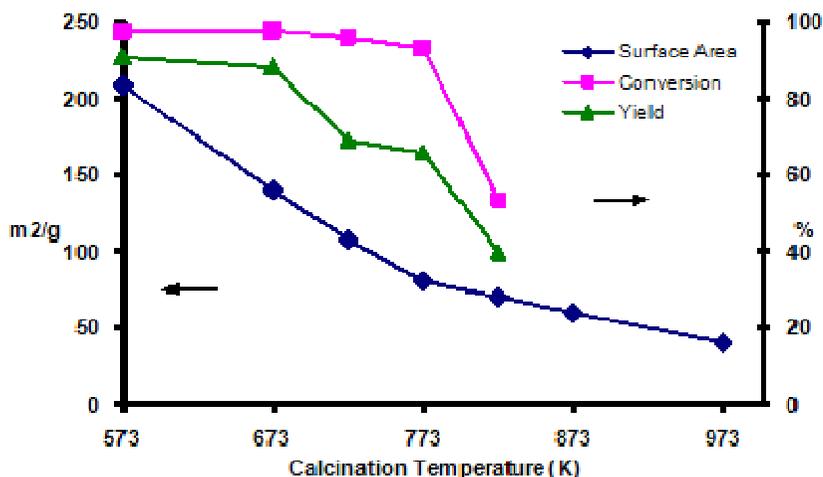


Fig. 4.7. Area superficiale ed attività catalitica nella reazione di ossidazione di Oppenauer dell'alcol piperonilico con paraformaldeide commerciale in funzione della temperatura di calcinazione del catalizzatore commerciale a base di zirconia XZO 632/03 [Cat = 25 % p/p, tempo di reazione = 2 h]

E' possibile quindi schematizzare i cambiamenti strutturali e le transizioni di fase dei catalizzatori a base di zirconia in funzione alla temperatura di calcinazione, così come riportato in figura 4.8, correlando le trasformazioni con le variazioni di attività catalitica osservate.

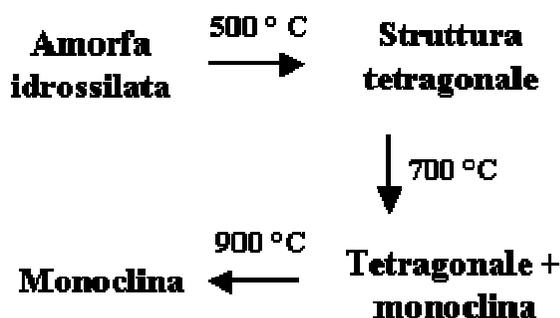


Fig. 4.8. Variazioni strutturali della zirconia in funzione della temperatura di calcinazione

#### 4.4.3 Catalizzatori a base di ossidi misti Mg/Al

I catalizzatori a base di ossidi misti sono stati ottenuti mediante calcinazione a 500 °C per 8 h di idrotalciti commerciali (Sasol D e Süd-Chemie D) [23-25] contenenti Mg/Al in differenti rapporti molari (Tabella 4.5). Gli ossidi misti Mg/Al richiedono un tempo di reazione più lungo (6 h) per ottenere risultati comparabili a quelli ottenuti con catalizzatori a base di zirconia, essendo inoltre molto influenzati dalla composizione dell'idrotalcite di partenza; i migliori risultati sono stati infatti ottenuti utilizzando idrotalciti con un rapporto atomico Mg/Al = 2,0 circa.

Catalizzatore	Produttore	Rapporto atomico Mg/Al	Tempo di reazione (h)	Conversione (%)	Resa (%)
HT C388	Sasol	2,3	6	88,5	56,6
Pural MG 61	Sasol	2,0	6	99,2	92,2
Pural MG 50	Sasol	1,0	6	86,9	58,9
Pural MG70	Sasol	3,0	6	94,8	72,2
Sorbacid 696	Süd-Chemie	2,0	6	98,8	91,2
Sorbacid 911	Süd-Chemie	2,1	6	95,9	79,5
Hycite 713	Süd-Chemie	2,5	6	98,6	87,3

Tabella 4.5. Ossidazione di Oppenauer dell'alcol piperonilico con paraformaldeide commerciale, utilizzando ossidi misti Mg/Al ottenuti da idrotalciti commerciali [Cat = 25 % p/p].

Anche i catalizzatori a base di ossidi misti Mg/Al risentivano significativamente della presenza di acqua (figura 4.9) che doveva essere

rimossa dall'ambiente di reazione per evitare che i valori di conversione e resa si dimezzassero.

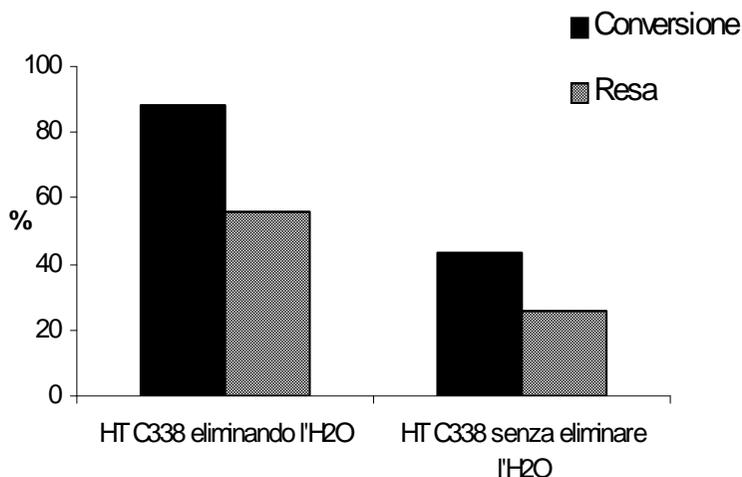


Fig. 4.9. Ossidazione di Oppenauer dell'alcol piperonilico con formaldeide commerciale impiegando un catalizzatore a base di ossido misto (Mg/Al = 2,3 ottenuto per calcinazione dell' HT C388 (Sasol, D) [Cat = 25 % p/p, tempo di reazione = 6 h]

Tenuto conto dell' impossibilità di rigenerare i catalizzatori esausti di zirconia riportati in precedenza, è stata investigata a fondo l'attività catalitica degli ossidi misti Mg/Al. In particolare l'attenzione è stata focalizzata sul catalizzatore ottenuto dall'idrotalcite Sorbacid 696 (Süd-Chemie), che presentava l'attività più elevata nel primo ciclo catalitico (Tabella 4.5).

La figura 4.10 mostra come nonostante già dopo 2 h di reazione si ottenessero valori di conversione vicini al 99,0 %, erano necessarie 8 h per raggiungere una selettività in eliotropina superiore al 97,0 %. Quindi con gli ossidi misti Mg/Al solo dopo 8 h di reazione si riusciva ad ottenere risultati paragonabili a quelli ottenuti con i catalizzatori a base di zirconia amorfa.

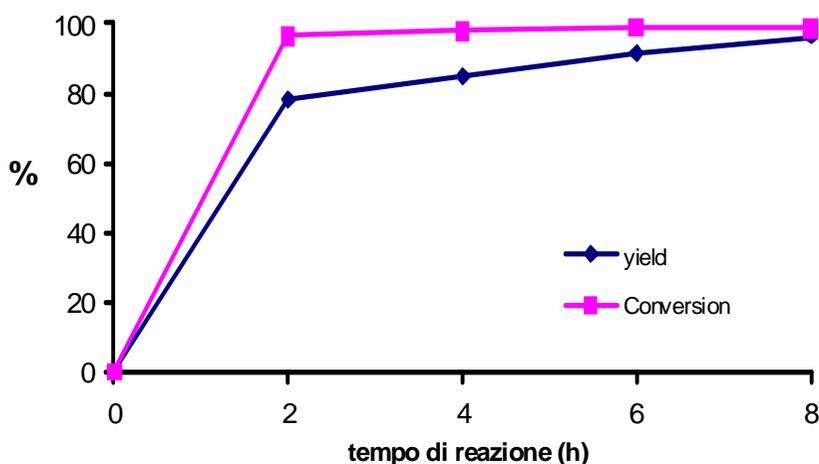


Fig. 4.10. Ossidazione di Oppenauer dell'alcol piperonilico con paraformaldeide industriale utilizzando un ossido misto Mg/Al (rapporto atomico 2,0) ottenuto per calcinazione dell' HT Sorbacid 696 (Süd-Chemie, D) [Cat = 25 % p/p].

Questo comportamento può essere spiegato sulla base dei diversi prodotti di reazione identificati: inizialmente si forma in maniera preferenziale il piperonilformiato, derivante da una reazione tipo Tishchenko mista tra una molecola di HEL ed una di formaldeide (Fig. 4.11). Questa reazione è all'equilibrio, quindi poiché incrementando il tempo di reazione la paraformaldeide in eccesso si decompone, l'equilibrio si sposta verso la formazione di HEL libera.

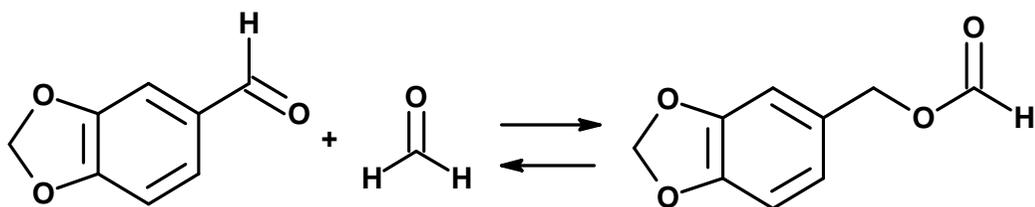


Fig. 4.11. Reazione di Tishchenko mista tra una molecola di eliotropina ed una di formaldeide, con formazione di piperonilformiato.

Successivamente sono stati indagati la rigenerazione e la possibilità di riutilizzo di questo ossido misto. Dopo ogni ciclo catalitico il catalizzatore è stato lavato con toluene e riutilizzato tal quale, mantenendo una attività catalitica per circa 20 h, meno della metà del tempo precedentemente riportato per i catalizzatori a base di zirconia (Fig. 4.12). Tuttavia, l'ossido misto Mg/Al poteva essere totalmente rigenerato per calcinazione a 600 °C per 6 h, recuperando una attività catalitica analoga a quella del catalizzatore fresco, con solo un piccolo decremento della selettività (Fig. 4.12). Pertanto, nonostante un'attività catalitica inferiore a quella dei catalizzatori a base di zirconia, gli ossidi misti ottenuti per calcinazione controllata di idrotalciti Mg/Al commerciali appaiono molto interessanti per possibili applicazioni industriali, considerando il loro costo relativamente contenuto, l'ampia disponibilità commerciale e la possibilità di essere facilmente e completamente rigenerati.

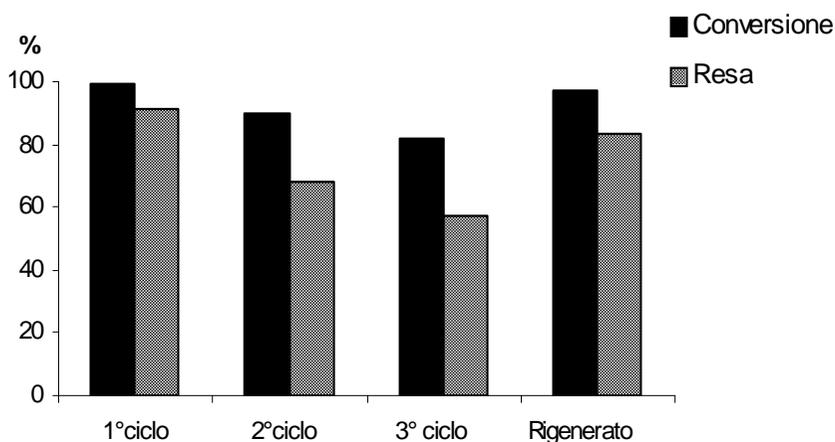


Fig. 4.12. Ruolo del time-on-steam e rigenerazione per calcinazione nella reazione di ossidazione di Oppenauer dell'alcol piperonilico con paraformaldeide commerciale e come catalizzatore l'idrotalcite Sorbacid 696 (Süd-Chemie, D) calcinata [Cat = 25% p/p, t di reazione = 6 h]

#### **4.4.3.1 Modifica degli ossidi misti Mg/Al con metalli di transizione**

Sono stati preparati alcuni catalizzatori a base di idrotalcite Sorbacid 696 calcinata a 500 °C, impregnati con zirconio, cercando di ottenere proprietà catalitiche analoghe a quelle dei catalizzatori a base di zirconia attraverso l'introduzione di una certa attività redox, mantenendo però la rigenerabilità degli ossidi misti Mg/Al. L'ossido misto Mg/Al ottenuto per calcinazione della Sorbacid 696 è stato quindi impregnato con l'1 %, 5 % e 10 % p/p di Zr mediante incipient wetness impregnation con Zr acetilacetato. L'aggiunta di 1 % di Zr non comporta sostanziali variazioni di attività rispetto al catalizzatore tal quale, sia per quel che riguarda la conversione che la selettività in HEL (Fig 4.13). L'aggiunta di quantitativi superiori (5 % o 10 %) porta ad una diminuzione sia della conversione che della resa in eliotropina con formazione di rilevanti quantità di sottoprodotti pesanti di condensazione. Pertanto, questi catalizzatori presentavano una notevole diminuzione di attività quando riutilizzati in successivi cicli catalitici. Infine, la rigenerazione portava ad una disattivazione dovuta probabilmente alla presenza dello Zr, che durante la calcinazione formava fasi inattive cataliticamente.

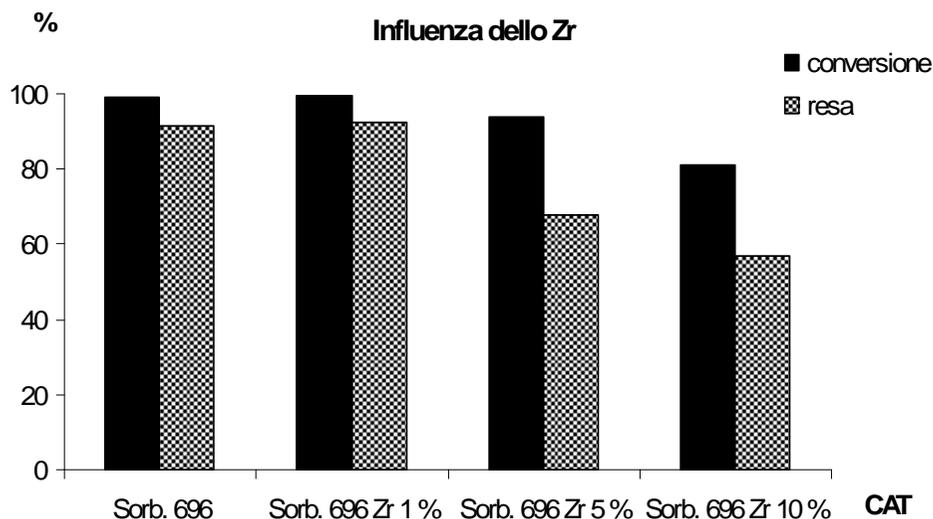


Fig. 4.12. Attività catalitica di ossidi misti Mg/Al ottenuti per calcinazione dell'HT Sorbacid 696 (Süd-Chemie, D) come tali o impregnati con quantità crescenti di Zr.

#### 4.5 Applicazione della reazione ad altri substrati aromatici

E' stata studiata la possibile applicazione della reazione di Oppenauer nell'ossidazione di altri substrati aromatici, utilizzando formaldeide commerciale come elettrone-accettore. Sono stati quindi studiati alcoli benzilici con nell'anello aromatico sia gruppi elettrone-attrattori che gruppi elettrone-donatori (Tabella 4.6). La reazione da buoni risultati con alcoli benzilici contenenti gruppi elettrone-donatori, come il metile o il gruppo metossi, mentre la resa nella corrispondente aldeide diminuisce in maniera drastica se sull'anello aromatico è presente un gruppo elettrone-attrattore come il cloro. L'effetto attivante si ottiene sia per induzione (metile) che per effetto mesomerico (metossi). D'altra parte, alimentando il 4-cloro benzilalcol il prodotto principale risulta il corrispondente acido 4-cloro benzilico (resa =

18,9 % rispetto al 14,1 % in 4-cloro benzaldeide), suggerendo che la presenza di un gruppo elettron-attrattore come il cloro agisca negativamente sull'ossidazione dell'alcol (effetto induttivo), favorendo l'ossidazione successiva dell'aldeide ad acido carbossilico (effetto mesomerico), tenuto conto che il gruppo carbonilico può delocalizzare la carica negativa del cloro in posizione 4.

Substrato	Conversione (%)	Resa (%)
3,4-Dimetossibenzil alcol	92,2	76,1
3-Metossibenzil alcol	71,3	68,5
4-Metossibenzil alcol	80,9	70,3
3-Metilbenzil alcol	88,1	66,4
Benzil Alcol	76,6	60,4
4-Clorobenzil alcol	40,0	14,1

Tabella 4.6. Ossidazione di Oppenauer di alcoli benzilici sostituiti con paraformaldeide commerciale utilizzando l'ossido misto Mg/Al ottenuto per calcinazione dell'HT Sorbacid 696 (Süd-Chemie, D) calcinata a 500 °C [Cat = 25 % p/p, tempo di reazione = 6 h]

#### **4.6. Conclusioni**

L'ossidazione di Oppenauer dell'alcol piperonilico (PA) a piperonaldeide (HEL) utilizzando paraformaldeide come elettron-accettore rappresenta un interessante esempio di processo industriale economico e compatibile con l'ambiente, in grado di superare i problemi di sicurezza presenti nell'ossidazione con aria. Con questa strategia è possibile

ottenere valori di resa in HEL superiori al 90 %, operando in condizioni di reazione blande e sicure, utilizzando sia catalizzatori omogenei che eterogenei. È stato osservato come il catalizzatore omogeneo Al isopropossido fosse molto attivo e selettivo, permettendo di ottenere elevati valori di resa e selettività in HEL dopo soli 15 minuti di reazione. Tuttavia questo catalizzatore presentava rilevanti problemi economici, impiantistici ed ambientali in quanto era necessario innanzitutto eliminare accuratamente l'acqua ed il metanolo dall'ambiente di reazione, non poteva essere riutilizzato e necessitava di accurati e costosi trattamenti dei reflui di reazione.

Catalizzatori acidi solidi come le zeoliti, come tali o scambiate con cationi (Na, Ca o Zr), hanno fornito risultati molto modesti con la totale oligomerizzazione dell'alcol ancor prima dell'aggiunta della paraformaldeide. Risultati molto interessanti sono stati invece ottenuti impiegando catalizzatori eterogenei quali gli ossidi misti Mg/Al ottenuti da idrotalciti e la zirconia amorfa, anche se il tempo di reazione richiesto era decisamente superiore a quello richiesto dal catalizzatore omogeneo. I catalizzatori a base di zirconia amorfa sono risultati i più attivi, richiedendo 2 h di reazione per raggiungere valori di resa superiori al 90,0 % in HEL e mantenendo prestazioni catalitiche accettabili per più di 40 h di time-on-stream. Tuttavia questi catalizzatori non potevano essere riutilizzati poiché durante la rigenerazione per calcinazione a 600 °C andavano incontro ad una modifica strutturale irreversibile, che ne compromette irreversibilmente l'attività catalitica. Durante la calcinazione infatti si realizzava il cambiamento della fase solida amorfa con gruppi idrossilici superficiali ad una fase tetragonale cristallina, con rimozione irreversibile dei gruppi -OH

superficiali, che evidentemente rivestono un ruolo fondamentale nell'attività catalitica di questi catalizzatori.

Gli ossidi misti Mg/Al ottenuti per calcinazione di idrotalciti commerciali hanno mostrato un'attività catalitica simile a quella ottenuta con i catalizzatori a base di zirconia, richiedendo però un tempo di reazione decisamente maggiore (6 h anziché 2 h). Questo ritardo è attribuibile alla presenza di una reazione secondaria tipo Tishchenko mista tra una molecola di formaldeide ed una di HEL, che avviene nelle stesse condizioni di reazione, con formazione di piperonilformiato. Gli ossidi misti Mg/Al mantenevano una attività catalitica accettabile per sole 20 h di time-on-stream, decisamente inferiore a quella della zirconia amorfa. Tuttavia, contrariamente a questi ultimi, i catalizzatori esausti potevano essere rigenerati mediante calcinazione a 600 °C per 6 h, recuperando quasi completamente l'attività originaria, con solo una piccola diminuzione di selettività. Così, nonostante le prestazioni catalitiche inferiori rispetto ai catalizzatori a base di zirconia, gli ossidi misti Mg/Al ottenuti per calcinazione controllata di idrotalciti commerciali, sembrano molto interessanti per possibili applicazioni industriali, considerando il loro costo relativamente modesto, l'ampia disponibilità commerciale e la possibilità di essere semplicemente e completamente rigenerabili.

Il processo di ossidazione attraverso la reazione di Oppenauer con formaldeide commerciale può essere applicato ad una vasta gamma di alcoli benzilici contenenti gruppi elettron-donatori, che possono attivare sia per effetto induttivo (metile) che mesomerico (metossi). Al contrario, la presenza di gruppi elettron-attrattori come il cloro, comportano una diminuzione della resa nell'aldeide, favorendo la sua ossidazione successiva ad acido carbossilico.

#### **4.7. Bibliografia**

- [1] K.G. Fahlbusch, F.J. Hammerschmidt, J. Panten, W. Pickenhagen, D. Schatkowski, K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg, in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" (B. Elvers, M. Bohmet, S. Hawking, W.E. Russey Ed.s ), 6th ed., Vol. 14 , Wiley-VCH, Weinheim (D) , 2003, p. 73.
- [2] Michael Zviely in "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" (J. I. Kroschwitz Ed.) 5th ed., Vol. 3, Wiley Interscience, N. Y. (USA), 2007, p. 226.
- [3] V. Borzatta, E. Capparella, R. Chiappino, D. Impalà, E. Poluzzi, A. Vaccari, *Catalysis Today* 140 (2009) 112.
- [4] V. Borzatta, E. Capparella, C. Gobbi, E. Poluzzi, *World Patent Appl. WO* 042,512 A1 (2005) a Endura S.p.A.
- [5] *Handbook of Chemistry and Physics*, 89 th edition.
- [6] C. Djerassi, *Org. React.* 6 (1951) 207.
- [7] C. F. Graauw, J.A. Peters, H. van Bekkum, J. Huskens, *Synthesis* 10 (1994) 1007.
- [8] J. Heveling, D. Laffen, A. Wellig, U.S. Patent 6,075,145 (2000) a Lonza.
- [9] T. Raja, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 72 (1999) 2117.
- [10] S. H. Liu, G. K. Chuah, S. Jaenicke, *J. Mol. Catal. A: Chemicals* 220 (2004) 267.
- [11] A. Corma, M. E. Domine, S. Valencia, *J. Catal.*, 215 (2003) 294.
- [12] H. Adkins, R. M. Eloffson, A. G. Rossow, C.C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 3622.

- [13] E. Capparella, E. Poluzzi, V. Borzatta, World Patent Appl. WO 012,641 A1 (2007) a Endura.
- [14] A. Samadi-Maybodi, Spectrochim. Acta 64 (2006) 1025.
- [15] L. Horner, U.B. Kaps, Liebigs, Ann. Chem. 192 (1980).
- [16] H. Kuno, M. Shibagaki, K. Takahashi, H. Matsushita, Bull. Chem. Soc. Jpn. 64 (1991) 312.
- [17] V. A. Ivanov, J. Bachelier, F. Audry, J. C. Lavalley J. Mol. Catal. A: Chemicals 91 (1994) 45.
- [18] E. J. Creighton, S. D. Ganeshie, R. S. Downing, H. van Bekkum, J. Mol. Catal. A: Chemical 115 (1997) 457.
- [19] J. C. van der Waal, P. J. Kunkeler, K. Tan, H. van Bekkum, J. Catal. 173 (1998) 74.
- [20] T. Raja, T. M. Jyothi, K. Sreekumar, M. B. Talawar, J. Santhanalakshmi, B. S. Rao Bull. Chem. Soc. Jpn 72 (1999) 2117.
- [21] Y. Zhu, G. Chuah, S. Jaenicke, J. Catal. 227 (2004) 1.
- [22] [www.zrchem.com/downloads.htm](http://www.zrchem.com/downloads.htm)
- [23] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, Catal. Today 11 (1991) 173.
- [24] F. Trifirò, A. Vaccari, in "Comprehensive Supramolecular Chemistry" (J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle, Ed.s), Vol. 7, Pergamon, Oxford (UK), 1996, p. 251.
- [25] V. Rives (Ed), "Layered Double Hydroxides - Present and Future", Nova Science, New York (USA), 2001.



## **CAPITOLO 5**

### **Sintesi del metilenediossibenzene (MDB)**

#### **5.1 Introduzione**

L'1,3-benzodiossolo (MDB) è un importante intermedio per la sintesi di molti prodotti di elevato interesse industriale; in particolare è impiegato come materia prima per la sintesi industriale di alcune fragranze (come l'eliotropina), di intermedi che ancora oggi generalmente sono prodotti a partire da fonti naturali non rinnovabili come il safrolo, importante intermedio per la sintesi di prodotti di largo impiego nel campo agrochimico, delle fragranze e dei principi farmaceutici. L'MDB è anche la molecola di partenza per produrre prodotti non di derivazione naturale come il piperonilbutossido (PBO) che è un sinergico degli insetticidi, di largo impiego ed ammesso nell'agricoltura biologica.

Tutti questi composti possiedono oltre ad un anello benzenico con un gruppo metilico in posizione orto o para, un sistema eterociclico a cinque atomi. I metodi industriali di preparazione prevedono l'utilizzo di agenti alchilanti clorurati che sono estremamente reattivi, ma presentano rilevanti problemi ambientali. L'obiettivo di questa ricerca era quello di utilizzare reagenti alternativi a quelli impiegati industrialmente per soddisfare le richieste sempre più significative di processi puliti. Infatti, il concetto di "chimica sostenibile" determina in misura crescente il tipo di processo da sviluppare per ridurre la produzione di reflui tossici e contemporaneamente i costi di impianto.

## Capitolo 5. Sintesi del metilenediossibenzene (MDB)

In questo capitolo verrà illustrato lo studio della reazione di sintesi dell'MDB a partire da catecolo, secondo lo schema riportato nella figura 5.1.

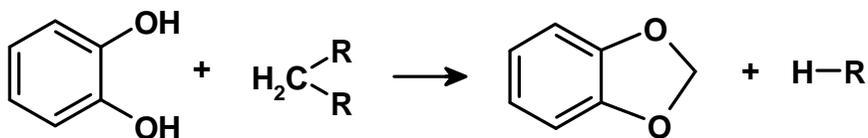


Figura 5.1. Sintesi di 1,3-benzodiossolo da catecolo

I processi attuali di produzione dell' MDB da catecolo e cloruro di metilene sono stati descritti accuratamente nel capitolo 2: sono di tipo batch ed operano in fase liquida a temperature comprese tra 90 e 110 ° C. La sostituzione del cloruro con composti ossigenati come la formaldeide od i suoi acetali porterebbe a grossi vantaggi economici, in quanto essa è prodotta su larga scala, è ampiamente disponibile e presenta un minore impatto ambientale rispetto agli alogenuri alchilici, comportando la co-produzione di acqua od alcoli invece dell' HCl (Fig. 5.2). Evidenti sono anche i vantaggi a livello impiantistico essendo eliminati i problemi di corrosione derivanti dalla presenza di HCl. Viceversa, negativa è la bassa reattività della formaldeide e degli acetali come agenti alchilanti. La scelta del sistema catalitico è quindi molto importante per attivare i reagenti ed indirizzare la reazione verso la chiusura dell'anello eterociclico piuttosto che verso l'alchilazione dell'anello aromatico. Nell'ottica dell'applicazione industriale la catalisi eterogenea presenta grossi vantaggi rispetto alla catalisi omogenea, come già illustrato nei precedenti capitoli. E' stato quindi studiato l'utilizzo di sistemi catalitici eterogenei che comprendessero una funzionalità acida debole ed una funzionalità debolmente redox.

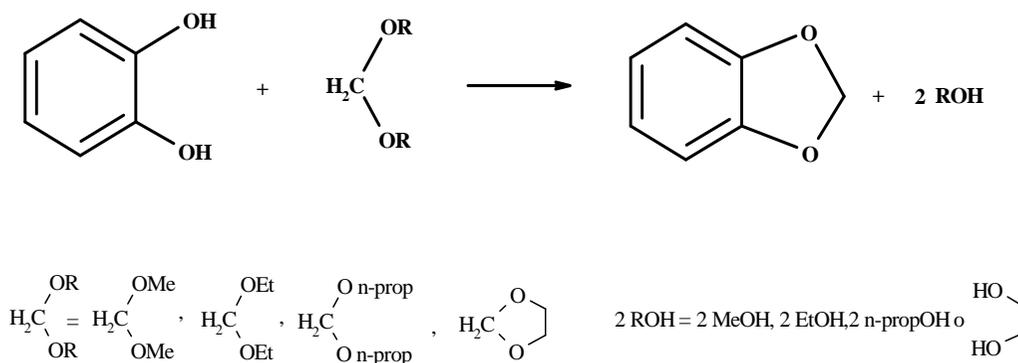


Fig. 5.2. Schema della sintesi di MDB a partire da catecolo ed acetali della formaldeide.

## 5.2. Descrizione dell'impianto in fase vapore e della procedura di analisi.

Per ovviare alla bassa reattività degli acetali della formaldeide si è deciso di operare ad elevata temperatura in fase vapore, utilizzando il reattore continuo a letto fisso schematizzato in figura 5.3; tutte le prove catalitiche sono state condotte a pressione atmosferica ed a temperature comprese tra i 270 °C e 370 °C.

L'impianto da laboratorio utilizzato per la sintesi dell'MDB in fase vapore può essere suddiviso in tre sezioni principali: la prima è la sezione di alimentazione con due linee di entrata, una delle quali per il gas di trasporto, (azoto), che va poi ad unirsi all'alimentazione organica (catecolo e l'agente alchilante) attuato con una pompa ad infusione. Azoto e reagenti sono uniti in un'unica linea preriscaldata a 250 °C, temperatura di ebollizione del catecolo, per ottenere tutti i reagenti allo stato gassoso e controllare accuratamente la velocità della miscela di alimentazione del reattore. La seconda sezione è il reattore, nel quale abbiamo il catalizzatore disposto in un letto fisso. In testa al reattore erano inseriti un manometro per misurare la

## *Capitolo 5. Sintesi del metilenediossibenzene (MDB)*

pressione ed una valvola di sicurezza per bloccare il flusso di reagenti in caso di aumento della pressione all'interno del reattore. Il catalizzatore è stato preventivamente pellettizzato per conferirgli maggiore resistenza meccanica. La terza sezione dell'impianto era quella di raccolta dei prodotti: il flusso di gas e prodotti proveniente dal reattore era fatto passare attraverso due gorgogliatori in serie che contenevano acetone ed erano immersi in un bagno termostato a 0 °C.

Le prove catalitiche (nelle quali non è stato utilizzato alcun solvente), sono state condotte nelle seguenti condizioni:

- Temperatura: 270 – 370 °C (se non diversamente specificato)
- Pressione atmosferica.
- Catalizzatore: circa 2 mL di pellets (40-60 mesh)
- Rapporto molare catecolo/alchilante = 1/1 (se non diversamente specificato)
- Tempo di contatto ( $\tau$ ) = 7 s (se non diversamente specificato).

Il sistema di analisi utilizzato consisteva in un gas-cromatografo Carlo Erba modello 4300 Series con una colonna wide-bore OV1 (metil-polisililossano, (lunghezza 30 m, diametro 0,53 mm, spessore del film 0,5  $\mu\text{m}$ ) ed elio come gas di trasporto alla pressione di 50 Kpa. Il rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) era collegato ad un integratore per determinare le aree dei picchi cromatografici; come standard interno è stato utilizzato normal decano in quanto il suo tempo di ritenzione non interferisce con gli analiti. Quando nel cromatogramma si riscontravano prodotti con tempi di ritenzione diversi da quelli noti, questi prodotti sono stati analizzati utilizzando un sistema cromatografico con rivelatore di massa con uno strumento GC-MS Hewlett-Packard GCD 1800 equipaggiato con una

colonna semi-capillare con riempimento HP-5 (lunghezza 25 m, diametro 0,25 mm, spessore del film 1,5  $\mu\text{m}$ ). Confrontando gli spettri di massa dei prodotti incogniti con quelli delle sostanze pure di riferimento riportati nel database dello strumento.

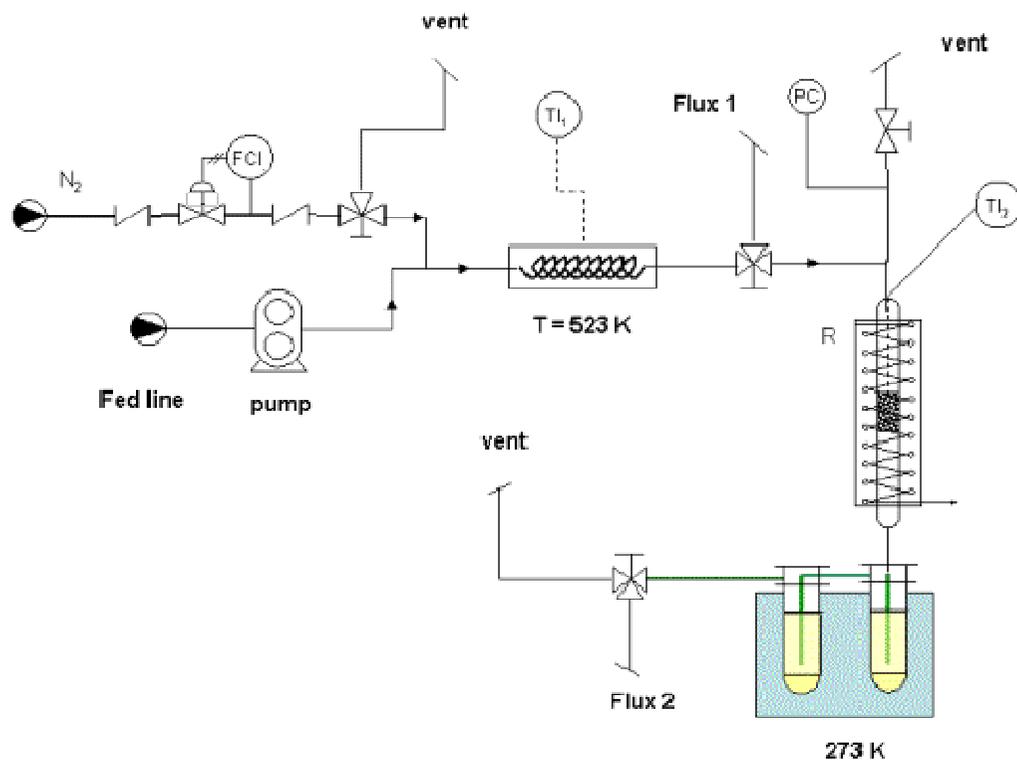


Fig. 5.3. Schema dell'impianto da laboratorio per la sintesi di MDB in fase vapore.

### 5.3 Catalizzatori eterogenei

Per la reazione sono stati studiati alcuni catalizzatori che potessero avere la doppia funzionalità, debolmente acida e redox. La necessità di una acidità debole derivava dal fatto che una acidità troppo marcata, accoppiata all'elevata temperatura di reazione, avrebbe favorito reazioni di alchilazione

sull'anello aromatico. Sulla base dei pochi riferimenti bibliografici relativi alla sintesi in fase vapore dell'MDB [1,2] sono stati studiati alcuni catalizzatori contenenti elementi di transizione quali Ti, Zr e Sn. In primo luogo sono stati provati alcuni catalizzatori preparati in laboratorio a base di ossido di titanio ed ossido di zirconio supportati su silice o allumina. Successivamente l'attenzione si è diretta verso catalizzatori contenenti siti attivi isolati e sono stati sintetizzati una titanio-silicalite (TS-1) ed alcuni catalizzatori mesoporosi tipo MCM-41 contenenti eteroatomi (Ti, Zr, Sn ed Al). La descrizione della sintesi e la caratterizzazione dei catalizzatori studiati è riportata nel capitolo 7.

### **5.3.1 Catalizzatori a base di ossidi di Ti o Zr supportati su silice**

Sono stati dapprima preparati per incipient wetness impregnation della silice 1803 della Engelhard due catalizzatori contenenti lo stesso numero di moli di Ti o Zr, calcinandoli a 450 °C per 4 h. Per confronto è stata eseguita una prova catalitica utilizzando il solo supporto, al fine di distinguere l'effetto delle sue proprietà da quelle introdotte dal titanio o dallo zirconio. Le prove sono state condotte a 350 °C, utilizzando un rapporto molare catecolo/alchilante (dietossimetano) = 1/1.

La Tabella 5.1 evidenzia come il supporto favorisca principalmente la formazione dell'intermedio di reazione, il monoetere, con una selettività nel prodotto desiderato di circa l'11 % e formazione di una piccola quantità di metil-catecolo, derivante dall'alchilazione dell'anello aromatico. L'introduzione dello zirconio porta ad un incremento della selettività in MDB, con la diminuzione della quantità di monoetere, evidenziando come lo zirconio promuova la ciclizzazione dell'intermedio. L'introduzione del titanio comporta un peggioramento delle proprietà catalitiche rispetto al

supporto, con una diminuisce della formazione del prodotto intermedio ed un aumento della metilazione sull'anello aromatico. È inoltre presente una piccola quantità (1,7 %) di fenolo, derivante dalla deidrossilazione del catecolo. Questo comportamento del catalizzatore ossido di titanio su silice permane anche per una percentuale di fase attiva molto ridotta (0,8 % p/p). Queste prove indicano come il titanio in forma di  $TiO_2$  non sia adatto a questa reazione possedendo ioni  $Ti^{4+}$  ottaedrici, suggerendo di investigare un catalizzatore contenente ioni di titanio isolati con simmetria tetraedrica, come la TS-1, che presentano una reattività completamente differente.

CAT	Conv. catecolo (%)	Rese * (%)				Selettività MDB * (%)
		MDB	2-(etossi metossi) fenolo	3-metil catecolo	fenolo	
Silice 1803	22,7	2,6	13,1	2,1	-	11,5
Zr/Silice (Zr 6,56 % p/p)	19,3	6,1	6,1	2,9	-	31,6
Ti/Silice (Ti 3,45 % p/p)	14,5	2,3	4,9	4,2	1,7	15,8
Ti/Silice (Ti 0,80 % p/p)	13,1	2,7	3,9	4,2	-	20,6

Tabella 5.1. Sintesi di MDB in fase vapore da catecolo e dietossimetano con catalizzatore a base di Ti o Zr supportati su silice ( $T = 350\text{ }^{\circ}C$ ) \* I valori di resa, conversione e bilancio al carbonio sono calcolati rispetto al catecolo.

L'attenzione è stata successivamente focalizzata su catalizzatori a base di zirconio supportato su silice, investigando l'influenza della quantità

Capitolo 5. Sintesi del metilenediossibenzene (MDB)

di zirconio, preparando per incipient wetness impregnation catalizzatori contenenti una quantità crescente di zirconio (Tabella 5.2).

CAT	Conv. catecolo (%)	Rese * (%)				Selettività MDB * (%)
		MDB	2-(etossi metossi) fenolo	3-metil catecolo	fenolo	
Silice 1803 Eng.	22,7	2,6	13,1	2,1	-	11,5
Zr/Silice (1,40 % p/p)	12,3	2,9	6,0	2,4	-	23,6
Zr/Silice (3,75 % p/p)	16,9	6,1	7,6	0,9	-	36,6
Zr/Silice (6,56 % p/p)	19,3	6,1	6,1	2,9	-	31,6
Zr/Silice (10,00 % p/p)	19,3	4,1	7,9	4,1	1,0	28,3

Tabella 5.2. Sintesi di MDB in fase vapore da catecolo e dietossimetano con catalizzatore a base di Zr supportati su silice (T = 350 °C) \* I valori di resa, conversione, selettività e bilancio al carbonio sono calcolati rispetto al catecolo.

Riportando in grafico l'andamento delle rese e la selettività nel prodotto desiderato in funzione della quantità di Zr (Fig. 5.4) si può notare come il massimo di selettività in MDB si ottenesse per una percentuale di Zr del 3,75 % p/p. Impregnando la silice con quantità maggiori di Zr si osservava una diminuzione di selettività attribuibile a reazioni parassite di alchilazione sull'anello aromatico, con formazione di metil-catecolo in quantità apprezzabile. Per il campione contenente il 10,00 % p/p di Zr si osservava inoltre una diminuzione del bilancio al carbonio, legato alla

formazione di sottoprodotti pesanti di condensazione e piccole quantità del prodotto di metilazione dell'MDB, con un' ulteriore diminuzione di selettività. In tutti i casi, l'attività catalitica non era soddisfacente in quanto i valori di conversione del catecolo non raggiungevano il 20 % e la selettività in MDB era sempre inferiore al 35 %, confermando la necessità di investigare un catalizzatore con siti attivi isolati.

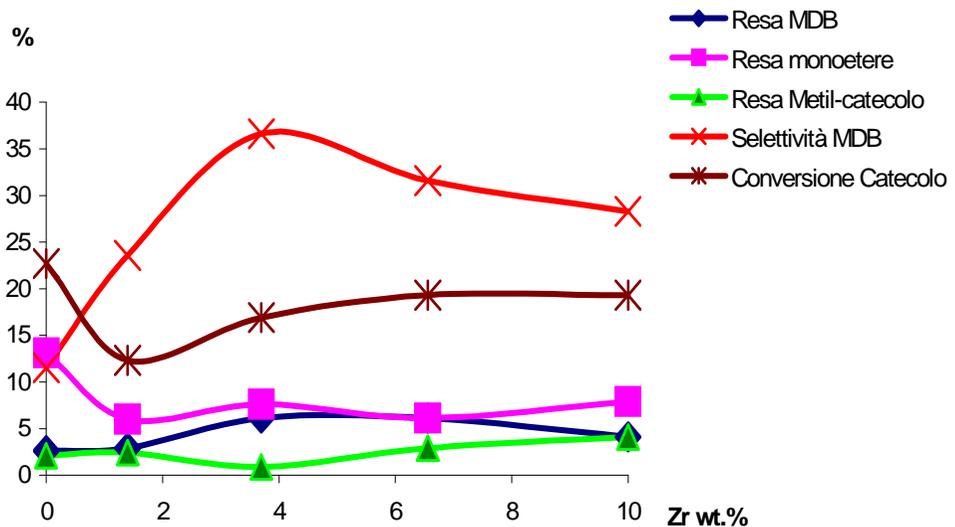


Figura 5.4. Attività catalitica nella sintesi di MDB in fase vapore da catecolo e dietossimetano in funzione della percentuale di Zr supportato su silice 1803 Engelhard ( $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) \* I valori di resa, conversione, selettività e bilancio al carbonio sono calcolati rispetto al catecolo.

### 5.3.2. Catalizzatori a base di ossidi di Ti o Zr supportati su allumina

Per valutare l'influenza della acidità superficiale del supporto sono stati preparati per incipient wetness impregnation tre catalizzatori supportati su allumina (SBA 200 Sasol, D) e con il 5 % in peso di  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MoO}_3$ , determinando il comportamento catalitico anche del supporto.

## Capitolo 5. Sintesi del metilenediossibenzene (MDB)

L'allumina risultava meno attiva della silice utilizzata in precedenza, mentre la presenza degli ossidi dei metalli di transizione permetteva di ottenere una maggiore attività catalitica, anche se la selettività in MDB non superavano il 30 %. Inoltre si formavano quantità di metil-catecolo maggiori a quanto osservato in precedenza. Infine, l'ossido di molibdeno portava alla formazione di fenolo in quantità elevate indipendentemente dalla temperatura di reazione.

CAT	Conv. catecolo (%)	Rese * (%)				Selettività MDB * (%)
		MDB	2-(etossi metossi) Fenolo	3-metil catecolo	Fenolo	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,3	1,8	6,0	1,4	-	19,3
TiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,8	2,2	5,8	3,1	0,7	17,2
ZrO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,8	4,2	4,8	2,7	-	32,9
MoO <sub>3</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,9	1,9	3,1	2,4	3,5	16,0

Tabella 5.3. Attività catalitica nella sintesi di MDB in fase vapore da catecolo e dietossimetano con catalizzatori di ossidi misti di Ti, Zr, o Mo supportati su allumina SBA 200 (Sasol, D; T = 350 °C) \* I valori di resa, conversione, selettività e bilancio al carbonio sono stati calcolati rispetto al catecolo.

### 5.3.3. Attività della titanio silicalite TS-1.

#### 5.3.3.1 Ruolo dell'alchilante

Sulla base dei risultati precedentemente illustrati, è stato deciso di preparare una titanio-silicalite TS-1 contenente il 3,45 % p/p di Ti, per studiare la reattività di siti attivi isolati di titanio tetraedrico. Questa scelta era

suffragata anche da quanto riportato in letteratura relativamente alla sintesi dell'MDB in fase vapore [1,2]. Con questo catalizzatore sono state preliminarmente studiate le reattività di possibili agenti alchilanti alternativi al cloruro di metile: il triossano, il dimetossimetano, il dietossimetano e l'1,3 diossolano commerciali. Inoltre è stato provato il dipropossimetano, sintetizzato in laboratorio a questo scopo in quanto è un acetale costoso della formaldeide.

Inizialmente sono state ripetute le prove riportate nei brevetti, utilizzando il triossano (trimero della formaldeide) come alchilante con un rapporto molare catecolo/trioossano = 3/1 (Tabella 5.4), analogo a quello delle prove riportate nel brevetto, aumentando poi progressivamente la quantità di triossano ad un rapporto molare = 2/1 ed infine = 1/1 (Tabelle 5.5. e 5.6).

T	Conv. catecolo (%)	Rese * (%)			Selettività MDB * (%)
		MDB	Non identificato	3-metil catecolo	
330 °C	16,7	11,5	4,1	-	68,8
350 °C	19,1	12,1	5,9	0,1	63,4
370 °C	17,7	10,5	3,3	0,7	59,3

Tabella 5.4. Attività catalitica nella sintesi di MDB in fase vapore da catecolo e triossano con il catalizzatore TS-1 (Catecolo / triossano = 3/1 mol/mol) \* I valori di resa, conversione e bilancio al carbonio sono stati calcolati rispetto al catecolo.

Capitolo 5. Sintesi del metilenediossibenzene (MDB)

T	Conv. catecolo (%)	Rese * (%)			Selettività MDB * (%)
		MDB	Non identificato	3-metil catecolo	
330 °C	18,7	12,1	5,1	-	64,7
350 °C	19,6	14,2	3,9	0,3	72,5
370 °C	19,3	13,1	2,1	1,2	67,9

Tabella 5.5. Attività catalitica nella sintesi di MDB in fase vapore da catecolo e triossano con il catalizzatore TS-1 (Catecolo / triossano = 2/1 mol/mol) \* I valori di resa, conversione e bilancio al carbonio sono stati calcolati rispetto al catecolo.

T	Conv. catecolo (%)	Rese * (%)			Selettività MDB * (%)
		MDB	Non identificato	3-metil catecolo	
330 °C	21,3	12,6	5,1	2,4	59,2
350 °C	25,9	16,1	5,3	2,7	62,2
370 °C	19,5	12,1	1,5	3,7	62,0

Tabella 5.6. Attività catalitica nella sintesi di MDB in fase vapore da catecolo e triossano con il catalizzatore TS-1 (Catecolo / triossano = 3/1 mol/mol) \* I valori di resa, conversione e bilancio al carbonio sono stati calcolati rispetto al catecolo.

Si sono osservati andamenti molto simili indipendentemente dal rapporto, con il massimo di resa a 350 °C in tutti i casi e bilanci al carbonio superiori al 90 % sia 330 che 350 °C. All'aumentare della temperatura e della quantità di triossano si notava un aumento della formazione del prodotto di alchilazione sull'anello aromatico, il metil-catecolo; mentre la selettività in

MDB era compresa tra il 60 % ed il 70 % a tutte le temperature. La condizione migliore era probabilmente quella del rapporto molare catecolo/triossano = 2/1 in quanto anche se la resa non era la massima ottenuta (14,2 %), la selettività era abbastanza elevata (72,5 %), la formazione del sottoprodotto alchilato poco significativa (0,3%) ed il bilancio al carbonio risultava superiore al 90 %. A 350 °C si osservava il massimo di resa in tutti e tre i casi, anche se il valore più elevato (16,1 %) è stato ottenuto per un rapporto molare pari ad 1/1.

Successivamente è stato alimentato il dimetossimetano eseguendo le prove con un rapporto molare catecolo/dimetossimetano = 1/1 ed un tempo di contatto pari a 7 secondi. Con questo reagente l'intermedio era il 2-(metossimetossi)-fenolo (2-MMP).

T	Conv. catecolo (%)	Rese * (%)			Selettività MDB * (%)
		MDB	2-MMP	3-metil catecolo	
300 °C	6,5	1,0	0,8	-	57,1
330 °C	17,5	6,9	3,0		36,5
350 °C	13,3	8,1	2,9	0,1	9,8
370 °C	8,2	3,0	3,2	0,7	18,5

Tabella 5.7. Attività catalitica nella sintesi di MDB in fase vapore da catecolo e dimetossimetano con il catalizzatore TS-1 (Catecolo / dimetossimetano = 1/1 mol/mol) \* I valori di resa, conversione e bilancio al carbonio sono stati calcolati rispetto al catecolo.

## Capitolo 5. Sintesi del metilenediossibenzene (MDB)

Questo reagente era meno attivo rispetto al triossano, con selettività in MDB sempre inferiori al 50 %; inoltre al di sopra dei 350 °C la formazione del MDB risultava fortemente sfavorita rispetto al monoetere ed oltre 370 °C l'attività calava vistosamente, probabilmente per la modesta stabilità del dimetossimetano. Inoltre anche a 330 °C è evidente la presenza in quantità apprezzabile di un altro sottoprodotto, il 3-metil-catecolo, derivante probabilmente da una reazione di alchilazione sull'anello aromatico. È stata infine effettuata una prova di stabilità nel tempo a 330 °C osservando come il catalizzatore mantenesse valori di conversione e selettività praticamente costanti per 7 h, tempo massimo per il quale è stato possibile effettuare la prova catalitica (Fig 5.5).

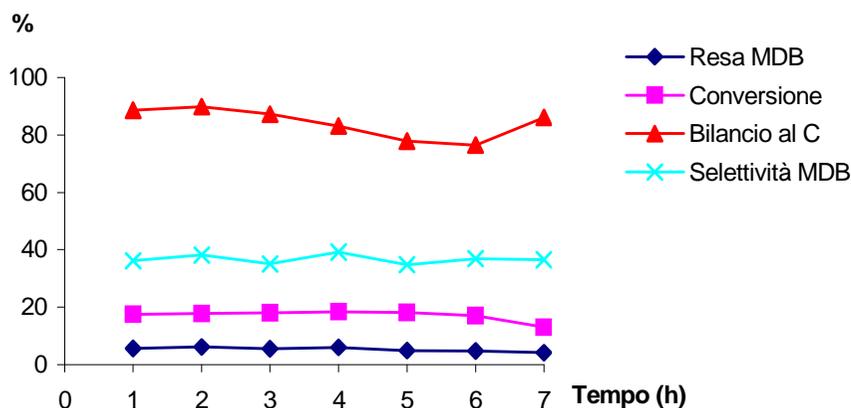


Fig. 5.5. Attività catalitica in funzione del tempo di reazione nella sintesi di MDB in fase vapore da catecolo e dimetossimetano con il catalizzatore TS-1 ( $T = 330\text{ °C}$ ; catecolo / dimetossimetano = 1/1 mol/mol) \* I valori di resa, conversione e bilancio al carbonio sono stati calcolati rispetto al catecolo.

Le prove con dietossimetano sono state effettuate utilizzando un rapporto molare catecolo/dietossimetano = 1/1 ed un tempo di contatto pari a

7 s, osservando come unico sottoprodotto in quantità apprezzabile il monoetere, cioè il 2-(etossimetossi)-fenolo (2-EMP) (Tabella 5.8).

T	Conv. catecolo (%)	Rese * (%)			Selettività MDB * (%)
		MDB	2-EMP	3-metil catecolo	
270 °C	3,9	0,0	3,5	-	0
300 °C	8,4	1,1	6,9	-	13,1
330 °C	10,3	7,7	2,1	-	74,7
350 °C	21,2	18,1	1,2	-	85,4
370 °C	25,0	17,5	2,1	-	70,0
390 °C	11,4	6,3	3,4	< 0,1	55,3
410 °C	4,1	2,1	0,7	0,2	51,2
430 °C	5,7	1,4	0,9	0,8	24,5

Tabella 5.8. Attività catalitica nella sintesi di MDB in fase vapore da catecolo e dietossimetano con il catalizzatore TS-1 (Catecolo / dietossimetano = 1/1 mol/mol) \* I valori di resa, conversione e bilancio al carbonio sono stati calcolati rispetto al catecolo.

Un aspetto molto interessante era la quasi totale assenza di sottoprodotti al di sotto di 350 °C, con presenza solo del monoetere 2-EMP. A 370 °C si è osservata la presenza di tracce di fenolo (riscontrate solo mediante GC-MS), derivante dalla perdita di un gruppo -OH del catecolo, mentre a temperature superiori a 370 °C si formava anche il metil-catecolo. Mettendo in grafico gli andamenti in funzione della temperatura si può individuare un intervallo ottimale di temperatura a 350 °C circa.

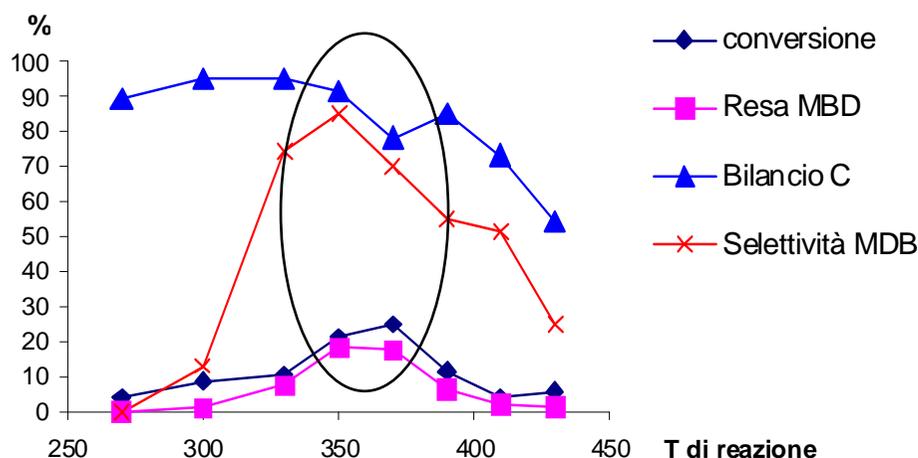


Fig. 5.6. Andamenti della resa, della conversione, del bilancio al carbonio e della selettività in funzione della temperatura nella sintesi in fase vapore dell' MDB da catecolo e dietossimetano con il catalizzatore TS-1 (catecolo/dietossimetano = 1/1 mol/mol).

Successivamente è stato utilizzato come agente alchilante l' 1,3 diossolano, che è l'acetale ciclico della formaldeide con glicole etilenico. Le prove sono state effettuate utilizzando un rapporto molare tra catecolo/1,3 diossolano = 1/1 ed un tempo di contatto di 7 secondi (Tabella 5.9). Le rese ottenute sono state abbastanza modeste, in quanto si formavano il monoetere ed il metil-catecolo in quantità superiore a quanto osservato in precedenza (la struttura del monoetere non è stata identificata completamente). Con questo reagente si otteneva una maggiore formazione di metil-catecolo rispetto al dietossimetano, mentre la selettività in MDB era abbastanza bassa a tutte le temperature.

T	Conv. catecolo (%)	Rese * (%)			Selettività MDB * (%)
		MDB	Non identificato	3-metil catecolo	
300 °C	8,0	4,1	1,6	1,0	51,3
330 °C	17,1	4,1	6,1	5,1	23,9
350 °C	13,7	3,3	3,0	4,9	24,0
370 °C	16,7	3,0	3,3	7,1	17,9

Tabella 5.9. Attività catalitica nella sintesi di MDB in fase vapore da catecolo e 1,3 diossolano con il catalizzatore TS-1 (Catecolo/1,3 diossolano = 1/1 mol/mol) \* I valori di resa, conversione e bilancio al carbonio sono stati calcolati rispetto al catecolo.

Successivamente è stato utilizzato come agente alchilante il dipropossi metano, un reagente abbastanza costoso sintetizzato ed utilizzato per capire meglio la reattività dei diversi acetali della formaldeide in funzione del tipo di alcol che compone l'acetale.

La sintesi del dipropossi metano è stata condotta in fase liquida per 5 h a 80 °C, usando come catalizzatore la silice 1803 Engelhard, facendo reagire dietossimetano con n-propanolo in rapporto molare 1/10. In questo modo da una parte utilizziamo il n-propanolo anche come solvente e dall'altra spostiamo l'equilibrio della reazione verso i prodotti. La reazione è stata condotta in un pallone con apparecchiatura Dean-Stark che ci permette di sottrarre in continuo dall'ambiente di reazione l'etanolo che si forma durante la trans-esterificazione, favorendo così la formazione del prodotto desiderato. Dopo la reazione il catalizzatore è stato eliminato per filtrazione

## Capitolo 5. Sintesi del metilenediossibenzene (MDB)

mentre i sottoprodotti leggeri ed il reagente non convertito sono stati rimossi sotto vuoto a 50 °C per 1 h.

La prova effettuata con dipropossimetano è stata effettuata a 330 °C e 350 °C, utilizzando un rapporto alchilante/catecolo = 1/1 (Tabella 5.10). Con questo acetale si nota la formazione di prodotti derivanti dalla eterificazione con propanolo di uno degli -OH del catecolo con formazione del propossi-fenolo. Aumenta inoltre la formazione del metil-catecolo rispetto al dietossimetano.

T	Conv. catecolo (%)	Rese * (%)					Selettività MDB * (%)
		MDB	2-(propossi metossi) fenolo	3-metil catecolo	Propossi-fenolo	Metil-MDB	
330 °C	28,2	11,7	6,1	5,1	4,1	-	40,0
350 °C	32,7	15,0	4,9	7,0	4,6	0,2	45,9

Tabella 5.10. Attività catalitica nella sintesi di MDB in fase vapore da catecolo e dipropossimetano con il catalizzatore TS-1 (Catecolo/dipropossimetano = 1/1 mol/mol) \* I valori di resa, conversione e bilancio al carbonio sono stati calcolati rispetto al catecolo.

Il dipropossimetano risulta l'alchilante più attivo tra quelli studiati, ma non il più selettivo, in quanto si ottengono quantità rilevanti di metil-catecolo e propossi-fenolo, con una selettività in MBD inferiore al 50 % a tutte le temperature investigate.

### 5.3.3.2 Reattività dei differenti alchilanti

Sebbene gli agenti alchilanti studiati presentino strutture simili, in quanto sono tutti acetali della formaldeide, hanno mostrato reattività molto

diverse. Per razionalizzare queste differenze è stata studiata la reattività degli alchilanti nelle medesime condizioni di reazione, operando in assenza di catecolo. Queste prove erano importanti per comprendere la stabilità degli alchilanti nell'ambiente di reazione, evidenziando la loro decomposizione a contatto con il catalizzatore e le specie attive durante le prove. Le prove di stabilità sono state effettuate a 330 °C con catalizzatore TS-1 ed un tempo di contatto di 7 secondi. Per evidenziare i prodotti di decomposizione degli alchilanti è stato utilizzato come rivelatore uno spettrometro di massa con analizzatore a quadrupolo in grado di identificare i vari prodotti sulla base del loro spettro di massa.

La prova effettuata con il dimetossimetano (DMM) ha evidenziato che questo alchilante si decompone termicamente a formaldeide e metanolo in maniera considerevole prima di arrivare su catalizzatore e già a 250 °C, temperatura della linea di alimentazione nel reattore. Nella figura 5.7 i primi 60 min. sono riferiti al flusso di reagente nella linea di alimentazione preriscaldata a 250 °C, prima di passare nel reattore. Nel reattore a 330 °C si forma anche dimetiletere, da due molecole di metanolo con formazione di acqua; mentre in uscita dal reattore si riscontrava un 10 % di reagente non decomposto. Questa modesta stabilità termica suggerisce una bassa disponibilità del DMM durante le prove catalitiche per reagire con il catecolo, giustificando la bassa resa in MDB, ottenuta precedentemente. In questo caso, la specie attiva predominante durante le prove catalitiche era la formaldeide.

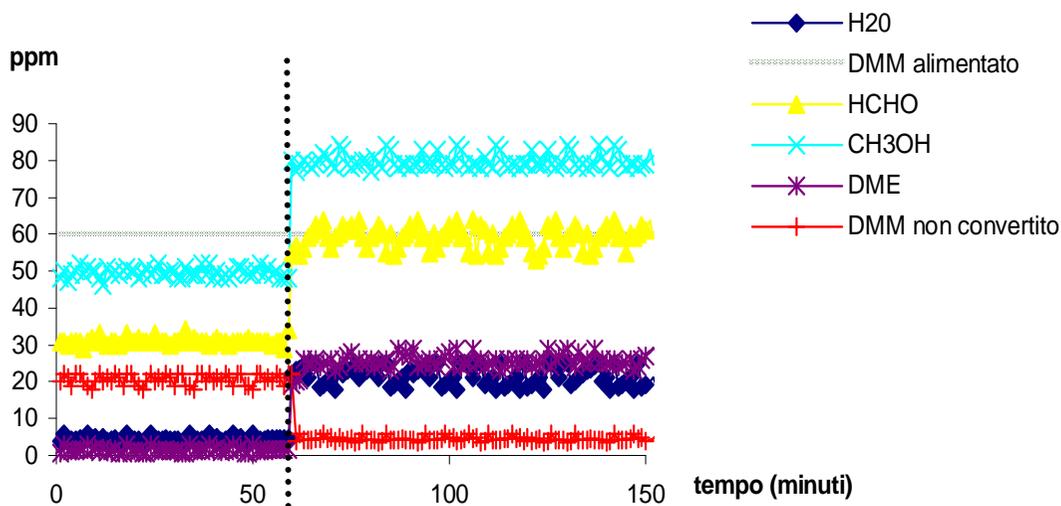


Fig. 5.7. Reattività del dimetossimetano. [T = 330 °C,  $\tau = 7$  s, quantità alimentata = 60 ppm, Cat: TS-1]

Il dietossimetano (DEM), che era risultato l'alchilante più efficiente nella reazione, si dimostrava relativamente stabile nell'ambiente di reazione con all'uscita dal reattore un 20 % circa di reagente non decomposto (Fig. 5.8). Nella linea di alimentazione a 250 °C si osservava alcuna reazione. Il DEM si decomponeva generando formaldeide ed etanolo, il quale poi disidratava formando etilene e acqua in piccola percentuale. È importante notare come con questo reattivo probabilmente la specie attiva predominante era l'acetale stesso. Degna di nota era anche l'assenza di reazioni di etilazione sull'anello aromatico, nonostante la presenza di rilevanti quantità di etanolo.

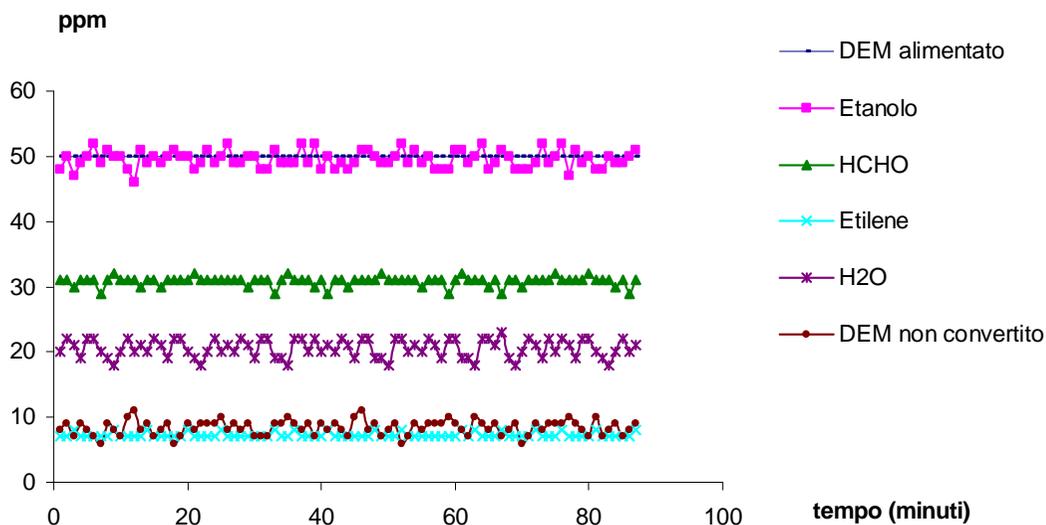


Fig. 5.8. Reattività del dietossimetano. [T = 330 °C,  $\tau = 7$  s, quantità alimentata = 50 ppm, Cat: TS-1]

L'1,3 diossolano (DOX) risultava molto stabile nell'ambiente di reazione, dove solo il 10 % circa del reagente era decomposto a formaldeide e glicole etilenico, che poi subiva disidratazione con formazione di acetaldeide e acqua in piccole percentuali (Fig. 5.9). Pertanto le modeste rese in MDB osservate nelle prove catalitiche possono essere attribuite ad una stabilità elevata dell'alchilante, anche se non si può escludere un ruolo dell'ingombro sterico, che limita l'interazione con il catecolo.

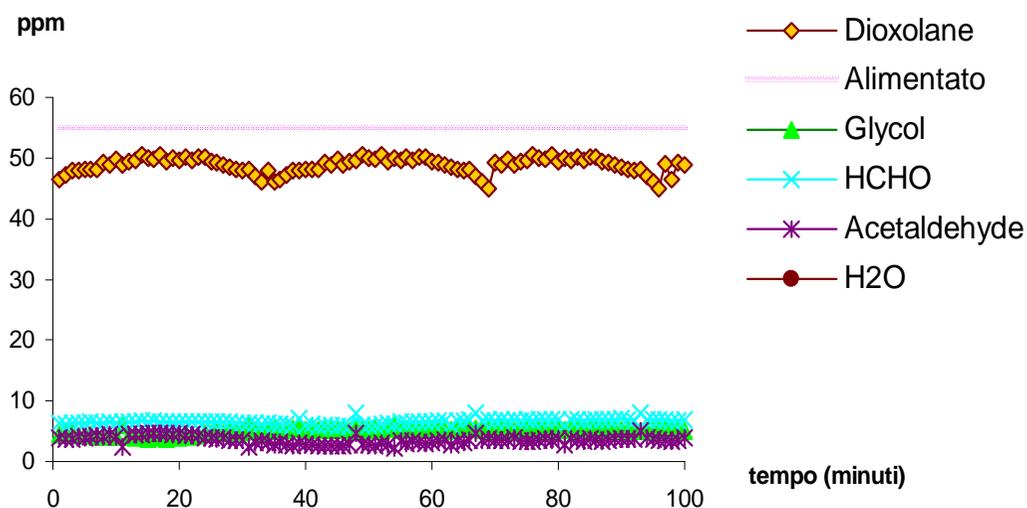


Fig. 5.9. Reattività dell' 1,3-diossolano. [T = 330 °C,  $\tau = 7$  s, quantità alimentata = 55 ppm, CAT: TS-1]

### 5.3.4. Ottimizzazione dei parametri di reazione

Nei precedenti paragrafi è stato identificato l' alchilante più idoneo per la sintesi dell'MDB in fase vapore, il dietossimetano, che a circa 350 °C forniva valori di conversione superiori al 20 %, con una selettività superiore all'80 %. La successiva ottimizzazione dei parametri di reazione è stata pertanto effettuata utilizzando il dietossimetano, studiando il ruolo di parametri come il tempo di contatto (che è correlato alla velocità spaziale del gas), l'eventuale presenza di acqua, la stabilità e la rigenerabilità del catalizzatore..

#### 5.3.4.1. GHSV

La velocità spaziale del gas (GHSV) determina il tempo di contatto tra i reagenti ed il catalizzatore: la figura 5.10 evidenzia un valore ottimale di GHSV intorno a 510 h<sup>-1</sup>.

Incrementando il valore di GHSV oltre 510 h<sup>-1</sup> si osservava una progressiva diminuzione della conversione, nonostante la selettività rimanesse relativamente elevata così come il bilancio al carbonio. D'altra parte, diminuendo il valore di GHSV, la selettività in MDB diminuiva drasticamente, principalmente per la presenza di reazioni di C-alcilazione con formazione del 3-metil-catecolo (3-MC) e del metil-benzodiossolo (metil-MDB). Inoltre, valori molto bassi di velocità spaziale favorivano la condensazione del catecolo, con formazione di sottoprodotti pesanti che peggioravano il bilancio al carbonio, con una rapida disattivazione del catalizzatore.

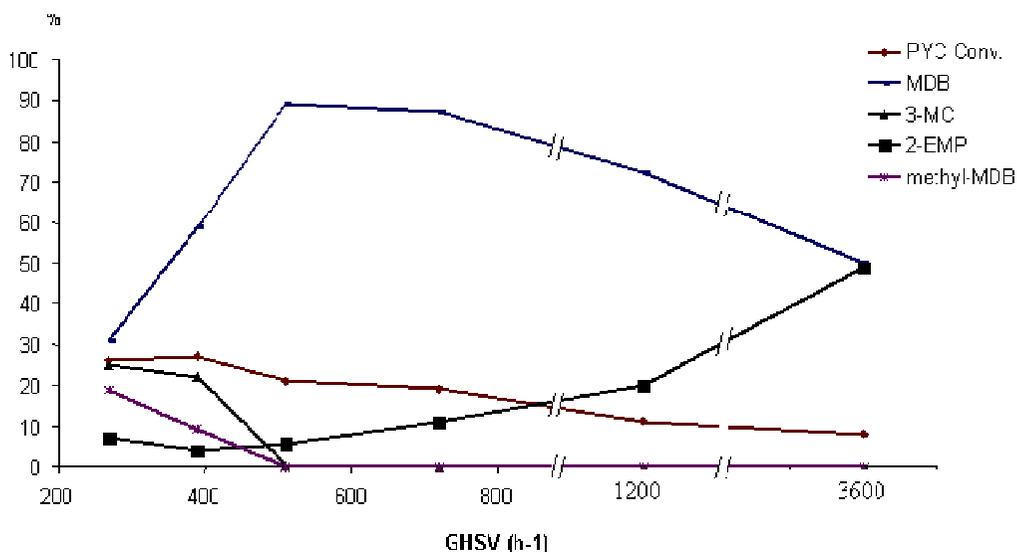


Fig. 5.10. Attività catalitica in funzione della GHSV nella sintesi in fase vapore di MDB da catecolo e dietossimetano (T = 350 °C. Cat: TS-1) \* conversione, resa e selettività sono riferite al catecolo alimentato.

#### 5.3.4.2. Influenza della presenza di acqua

La letteratura [3] riporta come la presenza di piccole quantità di acqua nei processi operanti in fase vapore ed elevata temperatura riduce la

## Capitolo 5. Sintesi del metilenediossibenzene (MDB)

formazione di prodotti pesanti di condensazione, incrementando la vita del catalizzatore. Nel presente caso, l'aggiunta di acqua all'alimentazione (10 % v/v) comportava un generale peggioramento delle prestazioni catalitiche, riducendo principalmente la selettività in MDB. Inoltre, si notava la formazione di un nuovo sottoprodotto, il 2-metossifenolo (2-MP): derivante probabilmente dall'idrolisi dell'intermedio di reazione (ipotizzato nel 2-EMP). D'altra parte, non si osservavano miglioramenti della vita del catalizzatore e del bilancio al carbonio. Per confermare questa ipotesi, è stato sintetizzato il 2-etossimetossi-fenolo (2-EMP), utilizzando dietossimetano come alchilante, effettuando due prove catalitiche: alimentando 2-EMP come tale od in presenza del 10 % (v/v) di acqua (Tabella 5.11 e fig. 5.11).

CAT	Conv. intermedio 2-EMP (%)	Rese (%)				Selettività MDB (%)
		MDB	Catecolo	3-metil catecolo	guaiacolo	
Tal quale	80,4	47,0	22,0	10,0	-	58,5
10 % H <sub>2</sub> O	87,0	40,1	25,9	8,9	8,0	46,1

Tabella 5.11. Reattività del 2-EMP in presenza od in assenza di acqua (T = 350 °C,  $\tau$  = 7 s, Cat: TS-1)

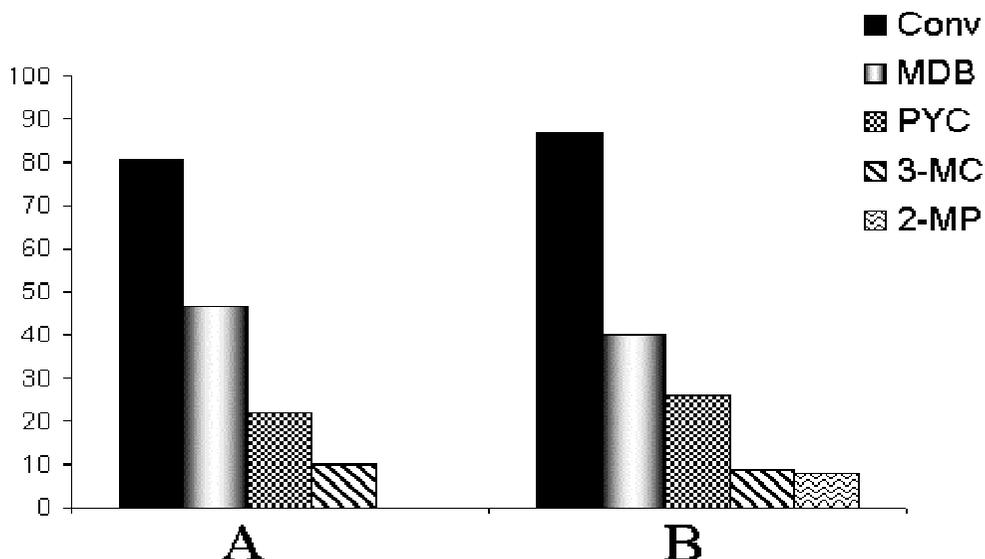


Fig. 5.11. Reattività di 2-EMP a 350 °C con il catalizzatore TS-1 in assenza (A) o presenza del 10 % (v/v) di acqua (B) ( $T = 350\text{ °C}$ ,  $\tau = 7\text{ s}$ )

### 5.3.5 Possibile schema di reazione

I risultati delle prove effettuate alimentando il 2-EMP confermano le ipotesi relative al possibile meccanismo di reazione:

- a) la formazione di MDB avviene in due passaggi successivi: nel primo si forma il 2-EMP con eliminazione di una molecola di etanolo; nel secondo, l'intermedio ciclizza e forma MDB, con eliminazione di una seconda molecola di etanolo.
- b) La presenza di catecolo (PYC) indica che la reazione di formazione di MDB è un equilibrio.
- c) 2-EMP è l'intermedio anche nella formazione di 3 metil-catecolo.
- d) La prova in presenza di acqua conferma che il 2-MP si forma per idrolisi di 2-EMP.

## *Capitolo 5. Sintesi del metilenediossibenzene (MDB)*

Sulle basi dei risultati discussi, si può pertanto proporre lo schema di reazione di figura 5.12, dove tra parentesi sono riportati i possibili stati di transizione che portano alla formazione dei vari prodotti identificati.

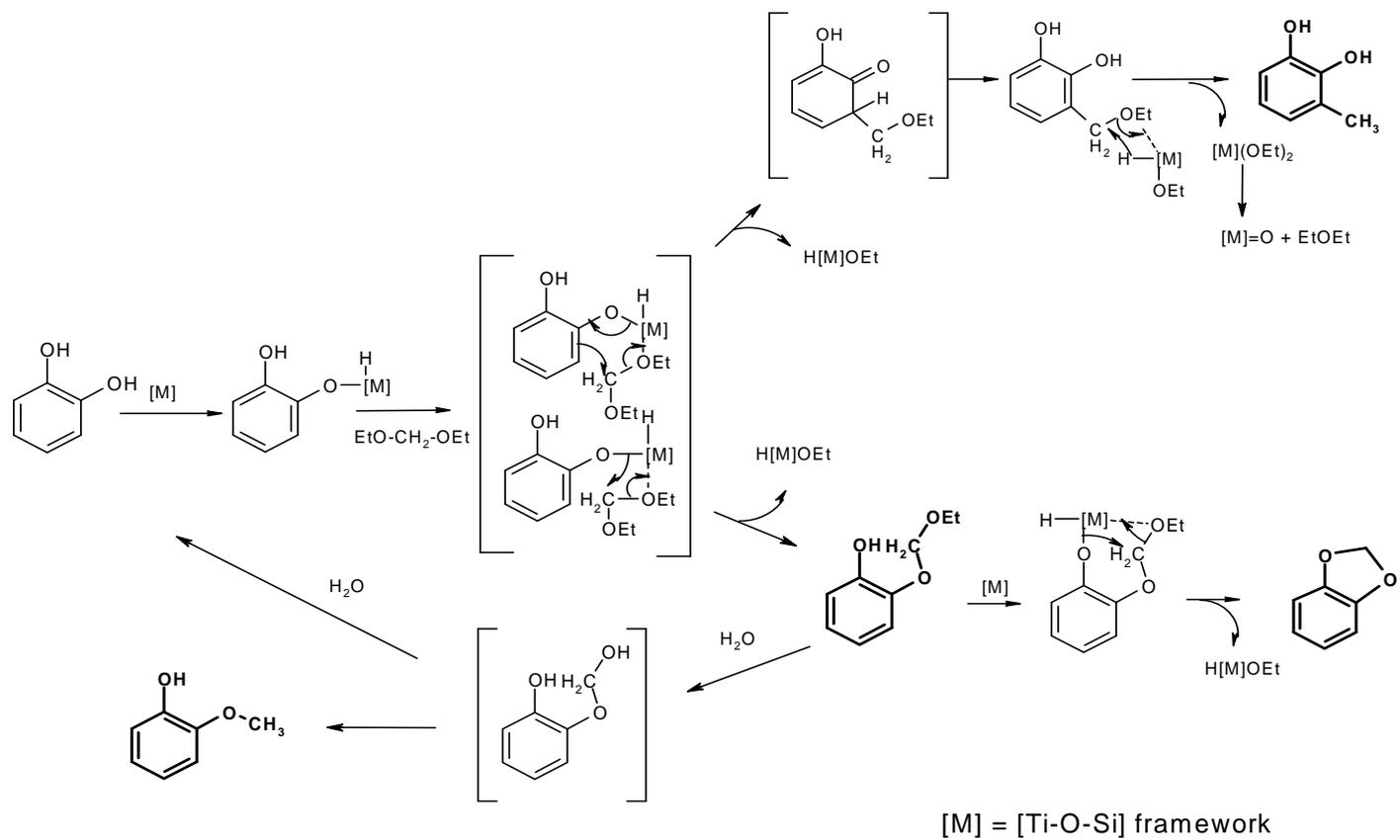


Fig. 5.12. Schema della reazione in fase vapore tra catecolo e dietossimetano [4].

### **5.3.6. Catalizzatori a base di MCM-41**

Le prove effettuate con la titanio silicalite TS-1 indicano la necessità di avere i siti attivi (elementi di transizione) isolati all'interno di un supporto acido debole. Con il catalizzatore di TS-1 sono stati ottenuti valori di selettività molto elevati, vicini al 90 %, anche se la conversione del catecolo rimaneva inferiore al 25 %. Poiché la TS-1 è un catalizzatore microporoso, si può ipotizzare che solo i siti attivi presenti all'esterno dei micropori erano effettivamente coinvolti nella sintesi dell'MDB. Per incrementare i valori di conversione sono stati pertanto sintetizzati alcuni catalizzatori mesoporosi contenenti gli elementi di transizione, per consentire ai reagenti di raggiungere i siti attivi collocati anche all'interno dei pori, incrementando il numero di quelli cataliticamente attivi.

In collaborazione con l'Istituto de Tecnologia Quimica de Valencia (ITQ) sono stati sintetizzati alcuni catalizzatori mesoporosi con struttura esagonale ordinata tipo MCM-41, che presenta mesopori abbastanza larghi da permettere l'ingresso dei reagenti. I catalizzatori sono stati preparati con metodologie note [8-14] modificate in funzione all'eteroatomo impiegato. La sintesi e la caratterizzazione dei catalizzatori verranno descritte in maniera approfondita nel capitolo 7.

Si possono raggruppare in due classi i catalizzatori tipo MCM-41 sintetizzati: in una prima fase sono stati preparati catalizzatori contenenti Si ed un eteroatomo (Ti, Zr o Sn), con la presenza di una acidità di Lewis, direttamente correlata all'eteroatomo presente nella struttura del catalizzatore. Successivamente è stato introdotto all'interno della struttura del catalizzatore, oltre all'eteroatomo, una certa percentuale di Al per conferire ai catalizzatori anche un'acidità di Bronsted, al fine di evidenziare il contributo dei siti acidi di Lewis o di Bronsted all'attività catalitica ed alla

formazione di sottoprodotti. I valori di acidità superficiale sono riportati nella Tabella 5.12, determinati in accordo alla letteratura [15].

Non è stato possibile valutare quantitativa l'acidità superficiale per il campione A per l'assenza dei picchi di riferimento ( $1545\text{ cm}^{-1}$  per i siti di Bronsted e  $1455\text{ cm}^{-1}$  per i siti di Lewis). L'acidità di Bronsted si generava con l'introduzione di atomi di Al all'interno della struttura mesoporosa, mentre quella di Lewis derivava dalla presenza di eteroatomi (Ti, Zr e Sn).

Campione	Rapporto Si/Al (mol/mol)	Rapporto Si/eteroatomo (mol/mol)	Siti di Lewis ( $\mu\text{mol/g cat}$ )	Siti di Bronsted ( $\mu\text{mol/g cat}$ )
<b>A (Si)- MCM-41</b>	-	$\infty$	0	0
<b>B Ti-MCM-41</b>	-	50	146	0
<b>C Ti MCM-41</b>	-	20	390	0
<b>D Sn MCM-41</b>	-	50	152	0
<b>E Sn-MCM-41</b>	-	20	440	0
<b>F Zr-MCM-41</b>	-	50	289	0
<b>H Al-MCM-41</b>	25	$\infty$	0	130
<b>I Al-Ti-MCM-41</b>	50	20	278	37
<b>L Al-Zr-MCM-41</b>	50	20	131	29
<b>M Al-Sn-MCM-41</b>	50	35	273	34
<b>TS-1</b>	-	20	410	0

Tabella 5.12. Concentrazione dei siti acidi di Lewis e di Bronsted, valutati dopo evacuazione del la piridina a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  sotto vuoto [15] .

La Tabella 5.13 (dove per confronto sono riportati anche i risultati ottenuti con il catalizzatore TS-1) riporta i risultati della sintesi dell'MDB ottenuti con i catalizzatori MCM-41 contenenti eteroatomi, provati a  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$

## Capitolo 5. Sintesi del metilenediossibenzene (MDB)

ed alimentando i reagenti con un rapporto molare catecolo/dietossimetano = 1/1. E' evidente come il catalizzatore contenente solo Si promuovesse principalmente il primo stadio della reazione, in quanto il prodotto principale risultava l'intermedio, il 2-EMP, con selettività in MDB inferiore al 15 %. I catalizzatori con un rapporto molare Si/eteroatomo = 50 presentavano attività catalitiche paragonabili a quella del catalizzatore con solo Si, indicando come una quantità di metallo troppo ridotta non fosse in grado di indurre significative variazioni nell'attività catalitica, nonostante i cambiamenti riscontrati nelle proprietà chimico-fisiche. D'altra parte, i catalizzatori con rapporto molare Si/eteroatomo = 20 presentavano rilevanti differenze di attività catalitica con un incremento della ciclizzazione dell'intermedio di reazione, raggiungendo selettività superiori al 60 % in MDB. In particolare, si osservi l'elevata attività del campione **E**, con un rapporto Si/Sn = 20 che corrisponde ad una quantità di Sn pari al 9,0 % in peso espresso come SnO<sub>2</sub> nel framework. Con questo campione sono stati ottenuti valori di resa in MDB confrontabili a quelli precedentemente ottenuti con la TS-1, ma con selettività leggermente inferiori in quanto era presente anche una certa quantità dell'intermedio.

Come riportato in tabella 5.13, l'incorporazione dell'Al nella struttura induce la formazione di siti acidi di Bronsted, oltre a quelli di Lewis già presenti. La formazione di 3-MC che si osserva solo con i catalizzatori contenenti Al suggerisce che le reazioni parassite di C-alchilazione siano favorite dalla presenza di un'acidità di Bronsted. Inoltre, la presenza di Al influisce negativamente sulla selettività, mentre i valori di conversione rimangono pressoché costanti.

Campione	Conversione catecolo (%)	Rese (%)			Selettività MDB (%)
		MDB	2-EMP	3-MC	
<b>A (Si)- MCM-41</b>	14,1	2,0	11,9	-	14,2
<b>B Ti-MCM-41</b>	15,1	7,1	6,7	-	47,0
<b>C Ti-MCM-41</b>	26,9	14,1	10,3	-	52,4
<b>D Sn MCM-41</b>	15,9	2,1	13,3	-	13,2
<b>E Sn MCM-41</b>	29,3	19,0	6,1	0,2	64,8
<b>F Zr MCM-41</b>	18,1	10,9	6,7	-	60,2
<b>H Al-MCM-41</b>	16,6	5,6	7,1	2,9	33,7
<b>I Al-Ti- MCM-41</b>	27,5	11,9	9,7	3,7	43,3
<b>L Al-Zr- MCM-41</b>	25,0	8,0	11,7	3,8	32,0
<b>M Al-Sn- MCM-41</b>	33,4	16,4	9,3	3,4	49,0
TS-1	21,0	18,7	1,2	0,1	89,0

Tabella 5.13. Attività catalitica a 350 °C per i catalizzatori tipo MCM-41 nella sintesi di MDB per reazione in fase vapore tra catecolo e dietossimetano (per confronto sono riportati i valori ottenuti con TS-1; rapporto molare catecolo/dietossimetano = 1/1). \* Valori di resa e selettività sono stati calcolati in riferimento al catecolo alimentato.

### 5.3.7. Stabilità e rigenerabilità dei catalizzatori più promettenti: TS-1 e Sn-MCM-41 (E)

Un parametro molto importante per un processo che operi in fase gas continuo è la stabilità del catalizzatore nel tempo, così come la possibilità dello stesso di essere rigenerato e riutilizzato. Dai dati ottenuti i catalizzatori più promettenti erano la TS-1 ed il campione Sn-MCM-41 (E). Pertanto si è

indagata la stabilità in una prova catalitica di 8 h, l'origine della disattivazione e la possibilità di rigenerazione.

Nella figura 5.13 sono riportati gli andamenti catalitici per il catalizzatore TS-1: dopo 5 h di reazione questo catalizzatore presentava una significativa diminuzione di attività catalitica, imputabile principalmente alla deposizione di sottoprodotti pesanti che ricoprivano i siti attivi, derivanti probabilmente dalla condensazione del catecolo.

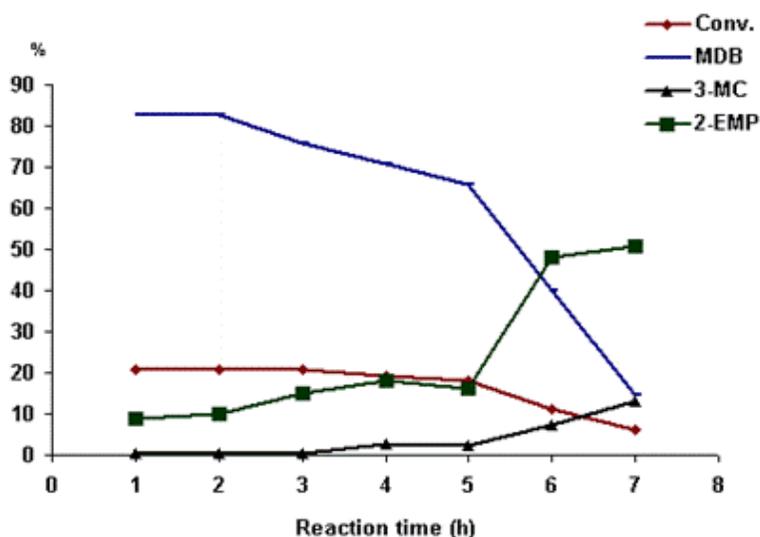


Fig. 5.13. Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo per il catalizzatore TS-1 ( $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , catecolo/dietossimetano = 1/1,  $\tau = 7\text{ s}$ )

Il campione E (Fig. 5.14) presentava un comportamento simile per quel che riguardava la perdita progressiva di attività catalitica, anche se la disattivazione risultava molto meno veloce rispetto a quanto osservato per la Ti-silicalite. Inoltre, mentre con la TS-1 la selettività diminuisce progressivamente nel tempo, con il campione E la selettività in MDB rimaneva pressoché costante per tutta la durata della prova catalitica.

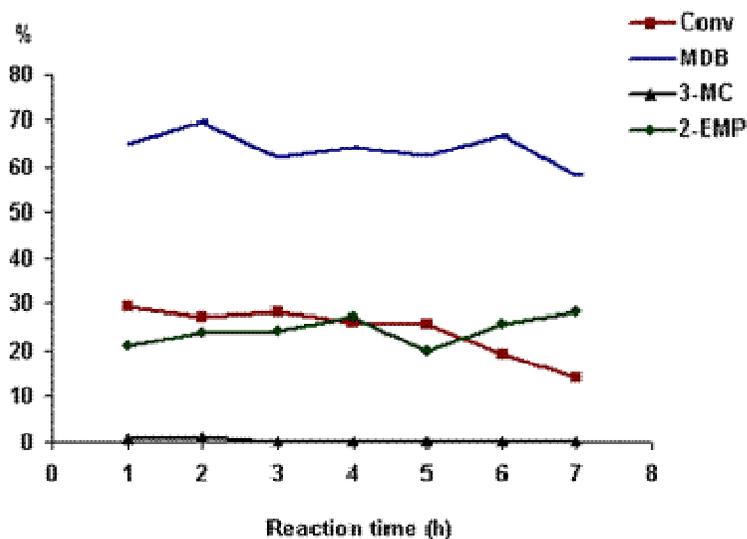


Fig. 5.14. Andamento della conversione e delle selettività in funzione del tempo di reazione per il catalizzatore Sn-MCM-41 (E) ( $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , catecolo/dietossimetano = 1/1,  $\tau = 7\text{ s}$ ).

Per poter definire una temperatura di rigenerazione, il catalizzatore esausto TS-1 è stato sottoposto ad una analisi termogravimetrica (TGA) in programmata di temperatura (Fig. 5.15), che ha evidenziato due perdite di peso: il primo picco a circa  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  deriva probabilmente da reagenti e/o prodotti rimasti adsorbiti sulla superficie del catalizzatore (il catecolo infatti ha una temperatura di ebollizione di  $240\text{-}250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Il secondo picco, molto più importante, si colloca intorno a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mentre al di sopra di questa temperatura non sono presenti altri picchi fino a  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Questo indica che con una calcinazione in aria a  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  per 4 h si possono eliminare completamente i prodotti pesanti di condensazione dalla superficie catalitica. L'area superficiale dopo rigenerazione risultava di  $450\text{ m}^2/\text{g}$ , il 15 % circa inferiore rispetto al valore del catalizzatore TS-1 originale ( $530\text{ m}^2/\text{g}$ ).

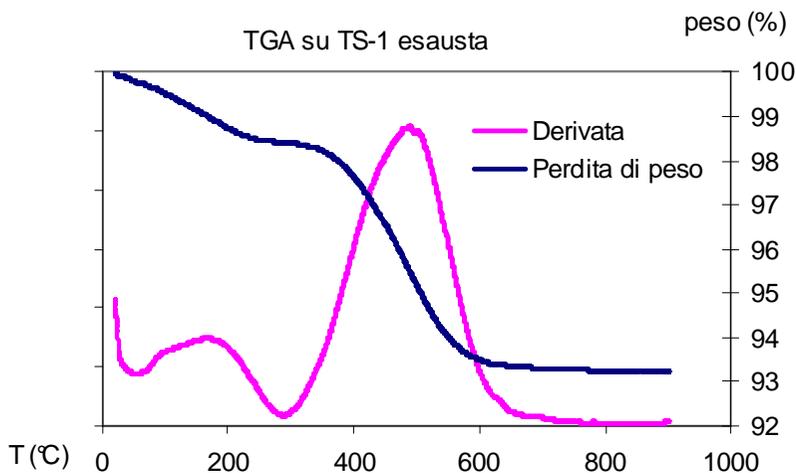


Fig. 5.15 Analisi termogravimetrica in aria del catalizzatore TS-1 scaricato dopo 8 h di reazione.

Il catalizzatore è stato quindi provato nuovamente dopo la rigenerazione ed i risultati sono riportati nella Tabella 5.14 che mostra inferiori a quelle ottenute con il catalizzatore fresco così come la stabilità nel tempo, in quanto già dopo 3 h l'attività catalitica tende a diminuire.

Tempo (h)	Conversione catecolo (%)	Rese (%)			Selettività MDB (%)
		MDB	2-EMP	3-MC	
1	17,0	13,4	2,8	0,4	78,8
2	17,0	11,4	3,1	1,0	67,1
3	18,1	12,0	4,1	1,0	66,3
4	13,1	6,9	3,2	1,5	52,7
5	4,5	2,0	1,9	0,4	44,4

Tabella 5.14. Conversione, rese e selettività del catalizzatore TS-1 dopo rigenerazione a 550 °C per 4 h nella sintesi in fase vapore di MDB (T = 350 °C; catecolo/dietossimetano = 1/1;  $\tau = 7$  s)

Le stesse considerazioni possono essere fatte per il catalizzatore Sn-MCM-41 E (Tabella 5.15), che dopo rigenerazione presentava un piccolo calo di attività catalitica, che però risultava maggiormente stabile nel tempo rispetto a quanto osservato con il catalizzatore TS-1.

Tempo (h)	Conversione catecolo (%)	Rese (%)			Selettività MDB (%)
		MDB	2-EMP	3-MC	
1	27,3	17,0	5,1	0,6	62,2
2	28,9	18,4	7,0	0,5	63,6
3	26,1	15,6	6,1	1,0	59,7
4	25,1	15,1	6,2	2,0	60,2
5	22,0	14,0	4,2	2,4	63,6

Tabella 5.15. Conversione, rese e selettività del catalizzatore E dopo rigenerazione a 550 °C per 4 h nella sintesi in fase vapore di MDB (T = 350 °C; catecolo/dietossimetano = 1/1;  $\tau = 7$  s)

Sulla base della letteratura [16,17] sono state identificate reazioni che danno luogo alla formazione di H<sub>2</sub> nell'ambiente di reazione, giustificando la presenza del metil-catecolo (Fig. 5.16). Queste reazioni portano anche alla formazione di coke per ulteriore perdita di idrogeno, disattivando il catalizzatore, come precedentemente evidenziato dell'analisi termogravimetrica effettuata sul catalizzatore scaricato.

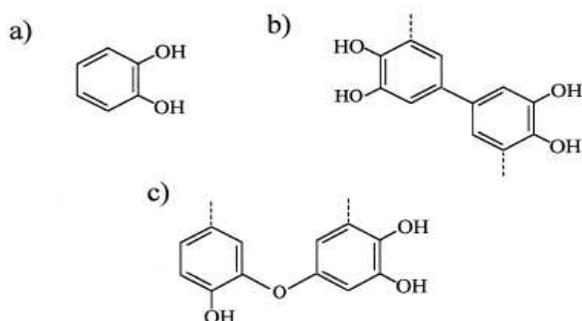


Fig. 5.16. Condensazione del catecolo ad elevata temperatura su catalizzatori di tipo acido [17]

#### 5.4. Conclusioni

La sintesi del metilenediossibenzene (MDB) può essere condotta in maniera efficiente ed eco-compatibile in fase vapore, per reazione tra catecolo ed un acetale della formaldeide, impiegando un catalizzatore che contenga siti acidi deboli e siti redox. Tra i vari acetali della formaldeide studiati, i migliori risultati sono stati ottenuti con il dietossimetano e le reattività dei diversi acetali possono essere correlate con la loro stabilità termica.

La Ti-silicalite (TS-1) ed il catalizzatore mesoporoso Sn-MCM-41 senza alluminio ( $\text{Si/Sn} = 20 \text{ mol/mol}$ ) sono stati identificati come i più attivi e selettivi, indicando il ruolo fondamentale del  $\text{Ti}^{4+}$  o dello  $\text{Sn}^{4+}$  coordinati tetraedricamente. Il campione Sn-MCM-41 ha mostrato una maggiore stabilità catalitica rispetto alla TS-1, mantenendo una elevata attività per circa 6-7 ore.

L'introduzione dell'Al all'interno della struttura della struttura tipo MCM-41 generava la formazione di siti acidi di Bronsted, con un effetto negativo sull'attività catalitica, favorendo reazioni parassite di C-alchilazione

e condensazione del catecolo. La disattivazione del catalizzatore, dovuta principalmente alla deposizione di sottoprodotti pesanti di condensazione del catecolo, favorita dalla presenza di siti acidi di Bronsted, poteva essere parzialmente eliminata per calcinazione a 550 °C per 4 h.

È stato proposto uno schema di reazione nel quale il 2-(etossimetossi)fenolo (2-EMP) è stato ipotizzato come l'intermedio di reazione, come confermato successivamente nella prova catalitica effettuata alimentando l'intermedio puro. Sono state identificate due reazioni parassite con formazione di 3-metil catecolo e di 2-metossifenolo: la prima favorita da siti acidi di Bronsted e la seconda dalla presenza di acqua.

### **5.5. Bibliografia**

- [1] R. Jacquot, J.R. Desmurs, French Patent FR 2,869,033 A1 (2005) a Rhodia Chimie.
- [2] R. Jacquot, J.R. Desmurs, Word Patent 108,385 (2005) A1 a Rhodia Chimie.
- [3] E.M. Miller, U.S. Patent 4,001,282 (1977) a General Electric.
- [4] D. Impalà, O. Piccolo, A. Vaccari, "Catalysis of Organic Reactions", in stampa
- [5] A. Corma, M.T. Navarro, L. Nemeth, M. Renz, Chem. Comm., (2001) 2190
- [6] K.A. Koyano, T. Tatsumi, Micropor. Materials 10 (1997) 259
- [7] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, Angew. Chem., Int. Ed. 45 (2006) 3216.
- [8] A. Corma, M.T. Navarro, L. Nemeth, M. Renz, Chem. Comm., (2001) 2190.
- [9] K.A. Koyano, T. Tatsumi, Micropor. Materials 10 (1997) 259.

*Capitolo 5. Sintesi del metilenediossibenzene (MDB)*

- [10] S. Gontier, A Tuel, *Zeolites*, 15 (1995) 601.
- [11] A. Corma, J. L. Jorda, M. T. Navarro, R. Rey, *Chem. Commun.* 1998, 1899.
- [12] T. Blasco, A. Corma, M.T. Navarro, J. Perez Pariente, *J. Catal.* 156 (1995) 65.
- [13] A. Corma, L.T. Nemeth, M. Renz, S. Valencia, *Nature* 412 (2001) 423.
- [14] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem., Int. Ed.* 45 (2006) 3216.
- [15] C. A. Emeis, *J. Catal.* 141 (1993) 347.
- [16] S. Sanchez-Cortes, O. Francioso, J.V. Garcia-Ramos, C. Ciavatta, C. Gessa, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Engin. Aspects* 176 (2001) 177.
- [17] D. F. McMillen, R. Malhotra, S. Chang, S. E. Nigenda, *Fuel* 83 (2004) 1455

## CAPITOLO 6

### Tecniche di caratterizzazione dei catalizzatori

#### 6.1 Diffrazione di raggi X

La diffrazione da polveri è una delle più diffuse tecniche di caratterizzazione dei materiali ed è tradizionalmente usata come tecnica di routine per l'analisi quali e quantitativa di fasi cristalline, per la misura accurata dei parametri di cella, per studi di tessitura ed orientazione preferenziale, per l'analisi dell'allargamento dei profili legato alle dimensioni ed alla deformazione interna dei cristalli e per misure di stress residuale. Il campione policristallino ideale consiste di un numero molto elevato di cristalliti aventi orientazione statistica, forma sferica e granulometria controllata con dimensioni di 1-2  $\mu\text{m}$  e comunque minori di 10  $\mu\text{m}$ .

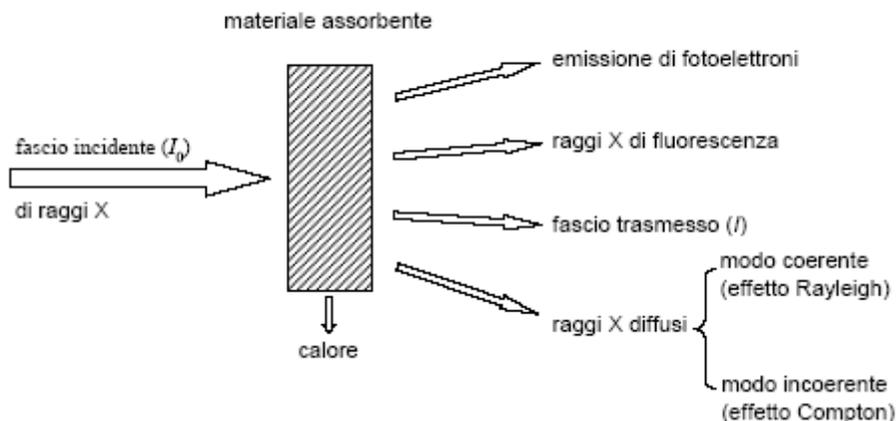


Fig. 6.1. Processo di interazione dei raggi X con la materia.

Le grandezze fisiche coinvolte nel processo (Fig. 6.1) sono:

## *Capitolo 6. Tecniche di caratterizzazione*

- L'intensità, intesa come flusso di particelle per unità di superficie, per unità di tempo.
- L'energia, ricavabile dalla relazione  $E = h\nu$ .
- La direzione del vettore d'onda.

I principali tipi di processi che possono avvenire nel momento in cui un fascio di raggi X entra in contatto con un materiale solido sono:

- 1) Deviazione del fascio incidente senza perdita di energia e quindi senza variazione della lunghezza d'onda della radiazione incidente (effetto Rayleigh, consiste in una diffusione elastica o scattering).
- 2) Deviazione con leggera perdita di energia da parte di alcuni fotoni della radiazione incidente (diffusione inelastica o effetto Compton).
- 3) Parziale assorbimento dei fotoni incidenti da parte degli atomi bersaglio con conseguente aumento della temperatura del materiale e perdita di intensità del fascio trasmesso. Il processo è di adsorbimento e ne derivano l'effetto fotoelettrico e la fluorescenza X.

Nel caso dei raggi X la diffusione elastica avviene quasi interamente ad opera degli elettroni. La diffrazione dei raggi X considera l'interferenza tra onde e si fonda quindi sul processo di diffusione elastica coerente, nel quale esiste una precisa relazione di fase fra la radiazione incidente e quella diffusa. Nell'effetto Compton, trascurabile per gli atomi pesanti ed i solidi, e per le altre radiazioni emesse durante l'interazione raggi X-materia non esiste questa rigorosa relazione, per cui si parla complessivamente di radiazione incoerente. La presenza di radiazione incoerente è una delle componenti del disturbo di fondo in un esperimento di diffrazione dei raggi X.

Le condizioni per la diffrazione sono ricavabili considerando la riflessione da piani reticolari infinitamente estesi: se un fascio di raggi X

paralleli e monocromatici, di lunghezza d'onda  $\lambda$ , incide su un piano reticolare (Fig. 6.2), si potrà verificare una interferenza costruttiva solo per  $\theta_1$  (angolo di incidenza) uguale a  $\theta_2$  (angolo di riflessione).

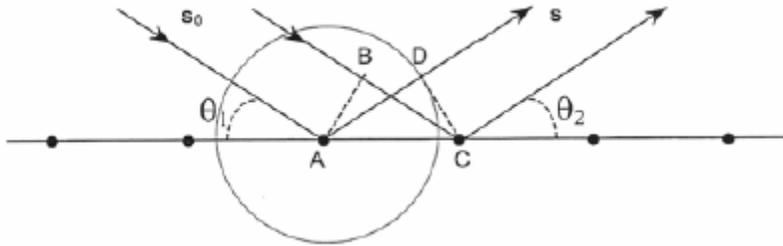


Fig. 6.2. Fascio di raggi X incidente su un piano reticolare.

I cristalli sono relativamente trasparenti ai raggi X, per cui la riflessione avviene anche sulla successione di piani reticolari sottostanti al primo (Fig. 6.3).

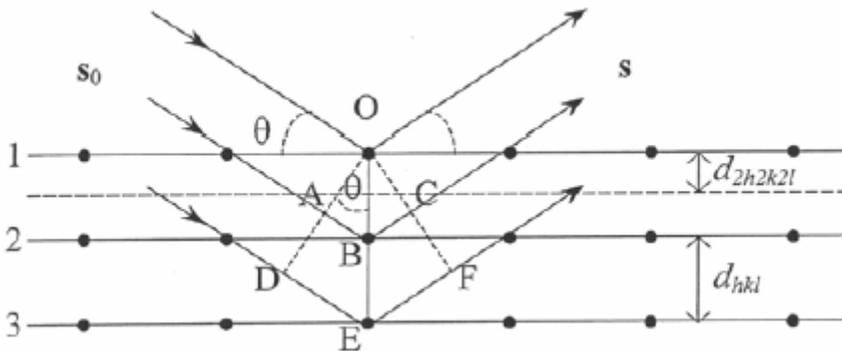


Fig. 6.3. Riflessione di raggi X da una serie di piani reticolari paralleli.

Si ha interferenza costruttiva solo se la differenza di cammino ottico fra i raggi riflessi è uguale ad un numero intero  $n$  di lunghezze d'onda:  $AB + BC = n\lambda$  dal piano 2;  $DE + EF = n\lambda$  dal piano 3, ecc. con semplici

considerazioni matematiche applicate alle espressioni precedenti, si ottiene l'equazione di Bragg nella sua forma più classica:

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

nella quale  $n$  è un numero intero ed è detto ordine di diffrazione. Il limite di risoluzione deriva dalla considerazione che  $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$  da cui discende  $\sin \theta \leq 1$  e quindi  $d \geq \lambda/2$  che è appunto il limite di risoluzione.

I dati raccolti tramite un moderno diffrattometro automatico si presentano come una lista di valori di intensità in funzione del valore dell'angolo di diffrazione ( $2\theta_i$ ). In generale, da un profilo di diffrazione di polveri si possono ottenere quattro gruppi di informazioni:

- A) Posizione del picco di diffrazione
- B) Funzioni di forma del picco
- C) Intensità del picco
- D) Fondo sottostante ai picchi

A) La posizione dei picchi dipende unicamente dalla cella elementare del materiale in esame, a meno di errori sistematici strumentali (posizione del "2theta-zero", ecc.), aberrazioni di profilo (spostamenti del campione, trasparenza, assorbimento, ecc.) o effetti di microstruttura (difetti planari, strain, ecc.). La determinazione delle costanti di cella con elevata precisione è una delle principali applicazioni della diffrazione di polveri e necessita che le posizioni dei picchi siano misurate con accuratezza. Su questo dato si basa anche l'uso della diffrazione ai fini diagnostici per il riconoscimento di una fase pura o presente in una miscela policristallina.

B) I riflessi in un cristallo ideale, cioè perfetto ed infinito, sono rappresentabili da funzioni "delta di Dirac" per cui l'intensità diffratta è diversa da zero solo al valore di  $2\theta$  che soddisfa l'equazione di Bragg per un

determinato valore di  $d$ . Nei cristalli reali questa condizione non si verifica in quanto un cristallo ha dimensioni finite, con un allargamento dei nodi di diffrazione del reticolo. L'allargamento del profilo viene comunemente quantificato misurando la larghezza a metà altezza del picco. La finezza dei cristalli costituisce quindi una causa di allargamento del picco di diffrazione, ma non è l'unica; possiamo suddividere le cause di allargamento del picco in due gruppi:

- Effetti legati alla tecnica di misura (dispersione della  $\lambda$  del fascio incidente, caratteristiche intrinseche del diffrattometro, aberrazioni di profilo).
- Caratteristiche microstrutturali del campione (dimensione e deformazione interna dei cristallini).

Ai due tipi di contributi sono associate distinte componenti della funzione di profilo, che è descrivibile come un prodotto di convoluzione delle due componenti. La conseguenza dell'allargamento del profilo di diffrazione è che l'informazione su  $d$  e  $I$  (intensità integrata) per un certo riflesso è distribuita su più punti e che nel caso di sovrapposizione di riflessi adiacenti, uno stesso punto può contenere informazioni di più riflessi.

C) L'intensità diffratta di ciascun riflesso in un campione policristallino è quella che si ottiene dall'integrazione dell'area di ciascun picco, tenuto conto della funzione di profilo e sottraendo il contributo del fondo; tuttavia, per picchi sovrapposti è necessario ricorrere ad una modellazione di profilo. Una approssimazione, seppur grossolana, dell'intensità associata a ciascun picco viene comunemente estratta come valore massimo dei conteggi al corrispondente valore di  $2\theta$  Bragg. Le intensità diffratte da ciascuna fase in un campione polifasico sono

proporzionali alla frazione di quella fase e questo permette di utilizzare la diffrazione da polveri anche per analisi quantitative modali.

D) L'intensità del fondo è la parte meno interessante di uno spettro di diffrazione e gli strumenti sono progettati per ridurne l'entità ed esaltare il rapporto picco/fondo. Anche per il fondo è possibile riconoscere due contributi:

- Fondo strumentale: deriva da radiazioni spurie in un fascio approssimativamente monocromatico, dal portacampione, dal rumore elettronico del rivelatore, ecc.
- Fondo dal campione: deriva dagli altri processi (oltre la diffusione elastica) coinvolti nella interazione dei raggi X con la materia o da altre specifiche caratteristiche del campione come ordinamento a corto raggio e clustering.

L'identificazione del campione si basa sia sulla misura delle posizioni che su quella delle intensità dei picchi. Se ne ricava un elenco di posizioni angolari ( $2\theta$ ) dei picchi e delle corrispondenti intensità relative (I), ottenute normalizzando a 100 rispetto al picco più intenso. Successivamente, nota la lunghezza d'onda dei raggi X incidenti, i valori angolari vengono convertiti tramite l'equazione di Bragg in valori delle distanze interplanari (d). L'elenco (d, I) così ottenuto viene confrontato con un database identificando il composto o il minerale.

La determinazione della cella elementare riguarda una fase incognita della quale non sono disponibili le informazioni sul database. In questo caso sono necessari i valori delle distanze interplanari misurate con estrema accuratezza: per ottenere questa accuratezza è necessario aggiungere al campione uno standard interno. Il passo successivo è quello della autoindicizzazione che permette contemporaneamente di ricavare i parametri

di cella, determinare il gruppo spaziale ed assegnare gli indici di Miller ai vari riflessi.

La microstruttura si deduce dalla funzione di forma del profilo. Come ricordato, il campione contribuisce all'allargamento del profilo in due modi:

a) Dimensioni dei cristalli: il picco di diffrazione si allarga al diminuire dei domini di diffrazione coerente all'interno dei singoli grani.

b) Microstrain: legato a deformazioni reticolari che si riflettono in variazioni locali della distanza interplanare media  $d$ . Queste variazioni sono conseguenza di deformazioni cristalline non uniformi indotte da sforzi esterni, difetti reticolari o fluttuazioni locali di composizione per effetto di sostituzioni isomorfe.

La determinazione di valori accurati delle dimensioni dei cristalli e delle deformazioni reticolari è una operazione non immediata, anche perché entrambe le due componenti possono coesistere nello stesso campione. I metodi utilizzati si basano sulla analisi Fourier dei singoli profili oppure sulla creazione di modelli di profilo con opportune funzioni analitiche (per esempio Rietveld).

## **6.2 Desorbimento in programmata di temperatura (TPD)**

La tecnica del TPD consiste nell'adsorbimento di una sostanza in fase gassosa sulla superficie di un catalizzatore poroso e nella successiva osservazione dei prodotti che lasciano la superficie in funzione della temperatura in un programma di riscaldamento impostato. La tecnica in considerazione può essere utilizzata per studiare il processo di catalisi eterogenea da diversi punti di vista:

- Misure di area superficiale

## *Capitolo 6. Tecniche di caratterizzazione*

- Caratterizzazione del catalizzatore
- Studio delle differenze nel catalizzatore dovute alla procedura di preparazione, composizione, dispersione del metallo, ecc..
- Determinazione delle energie di legame, stato delle molecole adsorbite e studio del meccanismo della reazione.

Il grado di copertura iniziale dell'adsorbato, la temperatura di adsorbimento e la velocità di riscaldamento nel desorbimento sono variabili facilmente controllate in un'analisi TPD. Alcune delle informazioni che si possono ottenere e quindi alcuni dei vantaggi dell'analisi TPD sono:

- Determinazione diretta dell'attività specifica [1]: la concentrazione dei siti attivi e la loro attività specifica sono fondamentali per la comprensione della reazione catalitica [2].

- Quantità di ogni prodotto formato durante la reazione, direttamente collegata all'area sottostante la curva caratteristica.

- Misurata della temperatura alla quale ogni sostanza desorbe, con informazioni dettagliate sul meccanismo di reazione.

- Determinazione della composizione superficiale delle specie adsorbite.

- Misura della superficie disponibile per l'adsorbimento dei reagenti.

- L'ordine del desorbimento, dall'analisi della forma della curva o dalla variazione del grado di ricoprimento iniziale.

- Determinazione dell'energia di attivazione dell'adsorbimento dalla temperatura del picco, dalla forma della curva, dal grado di copertura iniziale o dalla variazione della velocità di riscaldamento.

Questa tecnica è sensibile alle proprietà del catalizzatore, pertanto il risultato cambia in funzione della quantità di catalizzatore, della procedura di preparazione, del supporto se presente, ecc..

Gli svantaggi della tecnica derivano sia da considerazioni di base che da problemi sperimentali, come, per esempio, l'interconversione delle specie adsorbite durante il desorbimento, l'esistenza di parametri cinetici legati al grado di copertura, la presenza di legami multipli e processi diffusionali, che rendono difficile la misura diretta dei parametri cinetici. Da un punto di vista sperimentale, il problema può essere la non corrispondenza fra le condizioni sperimentali e quelle di reazione, la sensibilità dell'analisi alla presenza di impurità nei gas utilizzati.

Nella catalisi eterogenea, la reattività del sistema dipende essenzialmente dal numero di siti catalitici disponibili per l'adsorbimento dei reagenti. Per le reazioni acido catalizzate, un fattore importante è la quantità specifica di siti acidi: per la determinazione di questo parametro viene utilizzata la tecnica TPD. Il numero di siti acidi si ricava dall'area sottesa alla curva caratteristica del catalizzatore. Effettuando la deconvoluzione della curva, mediante un software specifico, è possibile ottenere le quantità relative dei siti acidi deboli, di media forza e forti. La limitazione della tecnica di analisi TPD, per quanto riguarda la sua applicazione su catalizzatori solidi acidi, è il fatto che con essa non si riesca a discriminare fra siti acidi di diversa natura (Lewis e Brønsted) per cui, per ottenere questa informazione, è necessario applicare altre tecniche analitiche.

### **6.3 Spettroscopia infrarossa**

Tecniche classiche di analisi come ad esempio metodi di titolazione, determinazione di isoterme di adsorbimento e misure calorimetriche, impiegate nella caratterizzazione di proprietà acide e basiche di materiali solidi, non permettono la discriminazione fra siti di diversa natura. Le zeoliti espongono simultaneamente, sulla loro superficie sia siti acidi di Brønsted

che di Lewis, la cui densità relativa dipende dallo stato di idratazione del materiale nelle particolari condizioni nelle quali viene analizzato. La discriminazione fra i tipi di sito e la caratterizzazione delle loro proprietà individuali si può ottenere analizzando la natura dell'interazione fra il materiale e particolari molecole sonda. La spettroscopia infrarossa dà informazioni molto utili nello studio delle interazioni intermolecolari e risulta essere un metodo di analisi accurato per l'interpretazione delle interazioni acido-base sulle superfici solide [3]. Tale tecnica permette la discriminazione dei vari tipi di siti in seguito agli effetti indotti dalle interazioni acido-base sia sulla parte di spettro attribuibile alla molecola sonda adsorbita che su quella legata a gruppi superficiali, come i gruppi ossidrilici. Essa può anche determinare la densità dei centri acidi di un certo tipo a condizione che sia possibile misurare le integrazioni dei picchi relativi ai differenti modi vibrazionali [4].

I criteri per la selezione delle molecole sonda sono stati riportati da Paukshtis e Yurchenko [5], Knözinger [6], e Lercher et al. [7]. I criteri riportati di seguito [6] sono un'importante guida per la scelta di una o più molecole sonda, in quanto una singola la molecola sonda potrebbe non soddisfarli pienamente e simultaneamente tutti:

a) Lo spettro indotto dall'interazione fra la molecola sonda basica e un sito acido deve permettere un'analisi inequivocabile della stessa interazione intermolecolare. In particolare, nello spettro deve essere possibile una discriminazione fra siti protici e aprotici. Questa analisi si potrebbe basare su variazioni delle caratteristiche vibrazionali intramolecolari della molecola sonda che differiscono a seconda del tipo di sito al quale è legata, e/o alle perturbazioni di gruppi acidi superficiali come gli oscillatori O-H.

b) La molecola sonda deve interagire selettivamente con i siti acidi poiché, altrimenti, potrebbe formare diversi tipi di complessi superficiali; con

la sovrapposizione degli spettri vibrazionali e conseguente complicazione nell'assegnazione delle bande.

c) Lo spostamento delle frequenze indotto dall'interazione acido-base deve essere maggiore della larghezza della banda vibrazionale, per ottenere accurate misurazioni degli spostamenti, che sono correlati alla forza dell'interazione fra la molecola sonda di forza basica stabilita e la superficie acida. La forza dell'interazione può essere considerata una misura della forza acida dei siti sulla superficie del catalizzatore. Sebbene con questo approccio non sia possibile esprimere la forza acida dei centri catalitici in termini di quantità ben definite, (per esempio pKa), la tecnica permette di stabilire una scala relativa di acidità.

d) I coefficienti di estinzione dei modi vibrazionali caratteristici, devono essere elevati per ottenere una significativa sensibilità di analisi anche per materiali con bassa area superficiale. Essi devono inoltre essere sperimentalmente verificabili (per esempio con misure volumetriche, gravimetriche e spettroscopiche simultanee) per poter determinare la densità dei centri catalitici superficiali oppure la quantità relativa di centri di tipo e forza diversi.

e) Le molecole sonda devono avere una forza acida appropriata in modo da indurre un'interazione acido-base ottimale; inoltre esse devono possedere elevata specificità, per poter discriminare fra siti dello stesso tipo, ma di forza acida differente.

f) La dimensione delle molecole sonda deve essere la più piccola possibile, in quanto il sito catalitico può essere localizzato in un poro stretto o in cavità accessibili solo attraverso canali o finestre di piccole dimensioni. Inoltre, un sito acido, più precisamente un sito acido aprotico di Lewis, può essere localizzato in una vacanza di ossigeno e potrebbe facilmente risultare stericamente impedito. Infine, una molecola sonda grande potrebbe essere

adsorbita su un sito superficiale e bloccare stericamente l'ingresso di un'altra molecola sonda su un sito vicinale.

g) La reattività delle molecole sonda alle temperature e pressioni di analisi, deve essere bassa per evitare qualunque trasformazione chimica sulla superficie del catalizzatore e permettere solo le interazioni associative di tipo acido-base. La formazione di composti sulla superficie catalitica legata a trasformazioni chimiche, modificherebbe le proprietà acido-basiche intrinseche del materiale catalitico originario.

### 6.3.1 Molecole sonda basiche e loro proprietà: piridina e derivati

La piridina è una base più debole dell'ammoniaca riferendosi ai valori di pKa misurati in fase liquida, mentre in fase gas essa è più basica in quanto viene protonata più facilmente e lo ione piridinio è termicamente più stabile dello ione ammonio [8]. Le dimensioni della molecola possono dare origine a fenomeni di impedimento sterico nelle interazioni intermolecolari. La molecola di piridina a contatto con un substrato acido, è in grado di coordinarsi con siti aprotici, di protonarsi su gruppi acidi formando lo ione piridinio  $\text{Py-H}^+$  e di formare legami a idrogeno con gruppi acidi meno forti. Lo spettro infrarosso della piridina coordinata è diverso da quello dello ione piridinio e da quello relativo alla piridina legata mediante un legame a idrogeno al substrato. Nell'analisi infrarossa la posizione dei picchi d'interesse relativi alla piridina è:

- $1440\text{ cm}^{-1}$  relativo alla piridina legata mediante legame a idrogeno.
- $1455\text{ cm}^{-1}$  relativo alla piridina coordinata con siti aprotici (acidi di Lewis).
- $1545\text{ cm}^{-1}$  relativo al catione piridinio che si forma sui siti acidi di Brönsted.

Inoltre, nel caso di piridina legata mediante un legame a idrogeno, si verifica anche lo spostamento del picco legato allo stretching del gruppo O-H della superficie, la cui entità è direttamente proporzionale all'energia del legame. I picchi dovuti alle vibrazioni dell'anello piridinico sono due, uno dei quali (dovuto alla vibrazione 8a, nel caso di piridina coordinata) si sposta verso frequenze vibrazionali tanto più alte quanto più elevata è l'energia di coordinazione. Si ipotizza che, sempre nel caso di piridina coordinata, la posizione del picco dovuto alla vibrazione 8a dipenda anche dal numero di coordinazione del metallo centrale, rendendo possibile per esempio la discriminazione nell'allumina tra cationi  $Al^{3+}$  in siti tetraedrici ed ottaedrici [9]. La sostituzione sulla piridina con gruppi alchilici in posizione 2, 4 e 6 incrementa la forza basica per effetto induttivo; tuttavia, nell'ultimo caso bisogna considerare anche l'effetto derivante dalla schermatura del doppietto elettronico sull'azoto, che rende più difficoltosa la coordinazione con il substrato acido [10].

#### **6.4 Determinazione dell'area superficiale e della porosimetria**

L'area superficiale è uno dei parametri più importanti fra le caratteristiche delle particelle di catalizzatore e viene determinata indipendentemente dal tipo di superficie. La misurazione si basa sul principio dell'adsorbimento fisico che si verifica quando una molecola, urtando la superficie del catalizzatore, trasferisce energia traslazionale al solido rimanendo adsorbita, senza essere respinta elasticamente e senza formare legami. Il processo è esotermico e all'equilibrio, quindi la quantità adsorbita è funzione della temperatura. Elevate quantità di adsorbato vengono adsorbite a temperature vicine al suo punto di ebollizione, che nel caso dell'azoto è 77 K.

## Capitolo 6. Tecniche di caratterizzazione

L'equazione BET serve per calcolare il volume del monostato ed il modello è stato sviluppato facendo le seguenti assunzioni:

- a) Il calore di adsorbimento del primo strato è costante.
- b) Il calore di adsorbimento degli strati successivi è uguale al calore di condensazione.
- c) La molecola adsorbita può agire come nuova superficie di adsorbimento.
- d) Le interazioni laterali delle molecole adsorbite sono trascurabili.

L'area superficiale ( $A_s$ ) del solido viene determinata utilizzando la seguente equazione:

$$A_s = (V_m / 22414) N_A \sigma$$

dove:  $V_m$  è il volume di gas corrispondente ad un adsorbimento monostato,  $N_A$  è il numero di Avogadro e  $\sigma$  è la sezione della molecola di azoto.

L'equazione BET completa per il calcolo del volume del monostato ( $V_m$ ) ha la seguente forma:

$$V_{ads} = V_m \cdot \frac{c \cdot p/p_s}{1 - p/p_s} \cdot \frac{1 - (n+1)(p/p_s)^n + n(p/p_s)^{n+1}}{1 + (c-1)(p/p_s) - c(p/p_s)^{n+1}}$$

In questa equazione  $n$  è il numero di strati,  $c$  è il coefficiente di interazione adsorbente/adsorbato (che tiene conto della forza di interazione fra superficie e gas),  $V$  è il volume di adsorbimento e  $p_s$  è la pressione di saturazione dell'azoto. È possibile però effettuare due diverse semplificazioni. Con la prima si considera  $n$  tendente a infinito e in questo modo si ottiene un'equazione a due parametri:

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

che forma linearizzata diventa:

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

Nell'altra semplificazione, detta di Langmuir, si considera  $n$  uguale a uno e si ottiene un'equazione a un parametro, tipica del chemiadsorbimento:

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

Il risultato diretto di un'analisi basata sul metodo BET è un'isoterma caratteristica per ogni tipo di materiale, nel quale è riportato il volume adsorbito contro il rapporto  $p/p_s$ . La presenza sull'asse delle ascisse di questo rapporto, permette di ottenere dei risultati meno dipendenti dalla temperatura in quanto anche  $p_s$  dipende dalla temperatura del bagno termostato e quindi dalla pressione esterna. Il limite del metodo BET, che deriva dalle semplificazioni precedentemente esposte, è un intervallo di applicabilità limitato:

$$0.05 < p/p_s < 0.35$$

La porosità (volume totale e distribuzione) è stata ottenuta sfruttando l'isoterma di desorbimento del un modello tipo BJH.

### 6.5 Analisi termogravimetrica (TGA)

La tecnica consiste nella misura della variazione nel tempo del peso di un campione sottoposto a una scansione programmata di temperatura in atmosfera controllata, registrando in continuo le variazioni in funzione della temperatura stessa (o del tempo) che derivano dallo sviluppo o dall'assorbimento di gas. L'analisi termica in programmata di temperatura è stata utilizzata per individuare e valutare qualitativamente e quantitativamente la presenza di prodotti pesanti di condensazione sul catalizzatore al termine delle prove catalitiche. La strumentazione utilizzata è stata una termobilancia TA Instrument TGA 2050 con le seguenti impostazioni:

- Quantità di campione: circa 20 mg
- Atmosfera: aria
- Portacampione: crogiolo di Pt
- Programmata di temperatura: da 25 °C a 1000 °C con rampa di riscaldamento di 10 °C/min, seguita da isoterma a 1000 °C per 10 min.

### 6.6 Bibliografia

- [1] R. D. Gonzalez, H. Miura, *Ibid.* 77 (1982) 338
- [2] M. C. Kung, W. H. Cheng, H. H. Kung, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 1737.
- [3] H. P. Boehm, H. Knözinger, *Catalysis-Science and Technology*; Vol. 4, Springer-Verlag, Berlin, 1983, p. 39.
- [4] H. Knözinger in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (G. Erti, H. Knözinger, J. Weitkamp, Ed.s) Vol. 2.
- [5] E. A. Paukshtis, E. N. Yurchenko, *Russ. Chem. Rev.* 52 (1983) 42.

- [6] H. Knözinger, *Elementary Reaction Steps in Heterogeneous Catalysis* (R. V. Joyner, R. A. van Santen Ed.s), Kluwer, Dordrecht 1993, p. 267.
- [7] J. A. Lercher, C. Gründling, G. Eder-Mirth, *Catal. Today* 27 (1996) 353.
- [8] D. J. Prillo, R. J. Gorte, W. E. Farneth, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 12441.
- [9] C. Morterra, G. Cerrato, *Langmuir* 6 (1990) 1810.
- [10] H. Knözinger, H. Stolz, B. Bunsenges, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 1055.



## CAPITOLO 7

### Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori

#### 7.1 Catalizzatori per l'ossidazione con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Nella reazione di ossidazione in fase liquida con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sono stati impiegati catalizzatori eterogenei sia commerciali che preparati in laboratorio. I catalizzatori commerciali DT-51, ossido di titanio, DT-52, ossido misto di titanio e tungsteno, DT-58, ossido misto di titanio tungsteno e silice, sono stati forniti da Millennium Chemicals insieme ai dati relativi all'area superficiale ed al volume dei pori. L'acidità superficiale è stata invece determinata mediante analisi per desorbimento di NH<sub>3</sub> in programmata di temperatura (TPD). Dalla Tabella 7.1 si può notare come la presenza del tungsteno comporti un aumento rilevante dell'acidità, mentre la dimensione media dei pori diminuisce leggermente.

CAT	Composizione	Area superficiale (m <sup>2</sup> /g)	Volume dei pori (cm <sup>3</sup> /g)	Dimensione dei pori (nm)	Acidità (μmolNH <sub>3</sub> /gcat)
DT51	TiO <sub>2</sub>	76,8	0,297	15,47	325
DT52	TiO <sub>2</sub> :WO <sub>3</sub> = 91:9	104,3	0,345	13,25	485
DT58	TiO <sub>2</sub> :WO <sub>3</sub> :SiO <sub>2</sub> = 81:9:10	125,7	0,409	13,02	360

Tabella 7.1. Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori commerciali DT-51, DT-52 e DT-58.

## **7.2 Catalizzatori per l'ossidazione di Oppenauer**

I catalizzatori di zirconia utilizzati nella sintesi dell'eliotropina tramite reazione di Oppenauer erano catalizzatori commerciali e sono stati forniti da Millennium Catalysts (campioni ZHSA e HWA-ZHSA) e MELChemicals (campione XZO 632/03). Tutti questi catalizzatori sono stati utilizzati senza alcun tipo di pre-trattamento.

Sono state studiate le variazioni di area superficiale in funzione della temperatura di calcinazione per il catalizzatore XZO 632/03 (Fig. 7.1) per spiegare le differenze di reattività molto marcate tra i catalizzatori freschi ed i catalizzatori rigenerati. Si nota come l'area superficiale diminuisca in maniera lineare rispetto alla temperatura, con ulteriori cambiamenti che interessano la struttura cristallina della zirconia al di sopra dei 500 °C. La zirconia amorfa idrossilata in superficie è presente per temperature di calcinazione fino a 500 °C, temperatura alla quale si osserva un cambiamento della struttura da amorfa idrossilata a tetragonale [1], evidenziando il ruolo fondamentale dei gruppi idrossilici superficiali nella reazione probabilmente nella stabilizzazione dell'intermedio di reazione a 6 membri [2]. Al di sopra dei 700 °C si forma anche la fase monoclina, mentre al di sopra dei 900 °C la zirconia si presenta esclusivamente come monoclina.

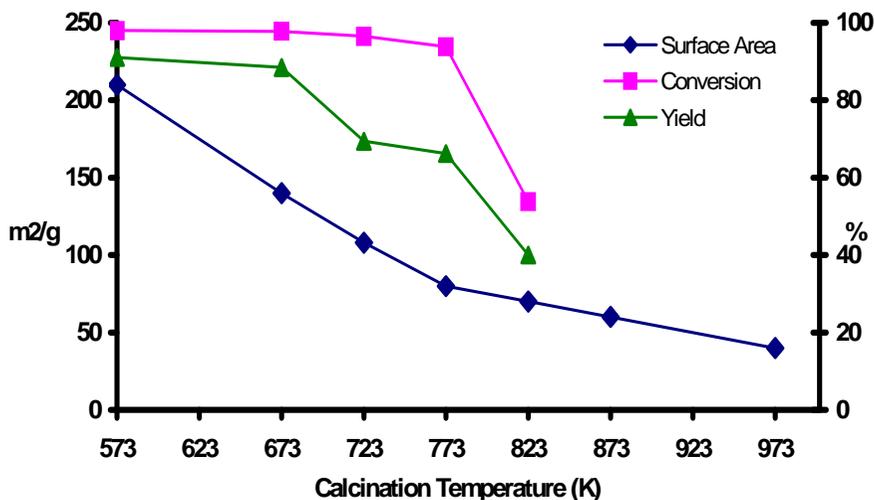


Fig. 7.1. Area superficiale ed attività catalitica nella reazione di ossidazione di Oppenauer dell'alcol piperonilico con paraformaldeide commerciale in funzione della temperatura di calcinazione del catalizzatore a base di zirconia XZO 632/03 [Cat = 25 % p/p, tempo di reazione = 2 h]

Possiamo quindi schematizzare i cambiamenti strutturali e le transizioni di fase dei catalizzatori a base di zirconia come riportato nello schema seguente (Fig. 7.2), in relazione alla temperatura di calcinazione. Queste variazioni sono correlate alle proprietà catalitiche dei campioni:

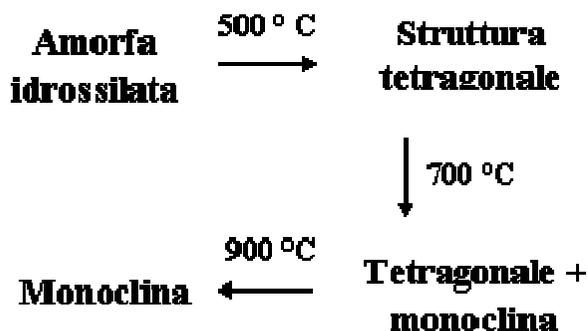


Fig. 7.2. Transizioni di fase dell'ossido di zirconio in funzione della temperatura di calcinazione.

### 7.1.2. Titanio-silicalite-1 (TS-1)

La titanio silicalite negli ultimi anni ha attratto un notevole interesse di coloro che si occupano di reazioni di ossidazione per le sue caratteristiche peculiari di reattività nelle reazioni di ossidazione con  $H_2O_2$ . Le peculiari proprietà del titanio all'interno della struttura della TS-1 risultano molto efficaci nell'attivazione dell' $H_2O_2$  promuovendo la rottura omolitica del legame  $O-O$ , che rappresenta il primo stadio nell'ossidazione, che in questo caso avviene per via radicalica (Fig. 7.3) [3-5]. Il titanio infatti ha una coordinazione tetraedrica e sulla superficie presenta lacune di coordinazione che lo rendono disponibile alla coordinazione contemporanea del substrato e dell'ossidante.

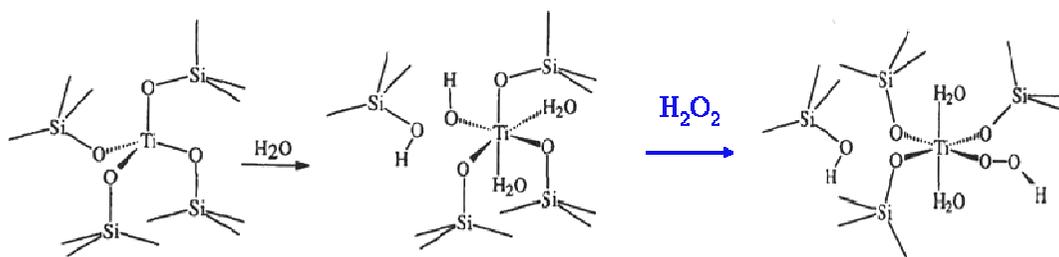


Fig. 7.3. Struttura del titanio all'interno della TS-1 e meccanismo di attivazione dell' $H_2O_2$ .

La sintesi della TS-1 è stata effettuata seguendo le metodologie riportate in letteratura, sviluppate e perfezionate a partire dal primo brevetto pubblicato dall'Enichem nel 1983 [6-11]. La sintesi è stata condotta utilizzando una silice amorfa ed il tetrabutyl-orto-titanato (TBOT), utilizzando il tetrapropilammonio-idrossido (TPA-OH) in acqua deionizzata come templante e la *n*-butilammina (NBA) per aggiustare il pH del gel prima del trattamento idrotermale. Il gel è stato preparato con la seguente composizione molare:



dove  $x$  è tale da ottenere una quantità di titanio (espresso come  $\text{TiO}_2$ ) nel catalizzatore finale pari al 3,45 % p/p, quantità vicina al massimo consentito per evitare la segregazione di ossido di titanio, anatase e/o rutilo, che andrebbe a compromettere l'attività catalitica. Il gel è stato omogeneizzato a temperatura ambiente sotto agitazione ed è stato poi posto all'interno di una autoclave rivestita internamente di teflon, effettuando la cristallizzazione a 180 °C per 72 h in condizioni statiche. Il gel risultante è stato lavato con acqua distillata ed asciugato per una notte a 100 °C, eliminando il template per calcinazione a 500 °C per 6 h. Il catalizzatore risultante presentava un'area superficiale pari a 530  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .

### **7.3 Catalizzatori impiegati nella sintesi dell'MDB**

Nella sintesi in fase vapore dell'MDB sono stati studiati catalizzatori solidi con una doppia funzionalità sia commerciali che sintetizzati in laboratorio, costituiti da un supporto dalle proprietà acide e da metalli di transizione che conferivano deboli proprietà redox. In questa sezione verranno descritti i metodi di sintesi e le proprietà dei catalizzatori che hanno mostrato le migliori prestazioni catalitiche, quali la titanio-silicalite, TS-1 commerciale, e catalizzatori tipo MCM-41 contenenti eteroatomi all'interno della struttura mesoporosa.

#### **7.3.1 TS-1**

La titanio silicalite preparata come descritto nel paragrafo precedente, presenta un rapporto molare  $\text{Si/Ti} = 20 \text{ mol/mol}$ . Lo spettro XRD (Fig. 7.4.) e l'analisi FT-IR (Fig. 7.5) confermano l'ottenimento di TS-1 pura, con la tipica struttura microporosa tipo MFI [6-11]. L'evidenza della presenza degli atomi di titanio all'interno della TS-1 è rappresentata dalla banda IR a 960

$\text{cm}^{-1}$ , considerata come una “impronta digitale” di atomi di titanio tetraedricamente coordinati all’interno della struttura [12].

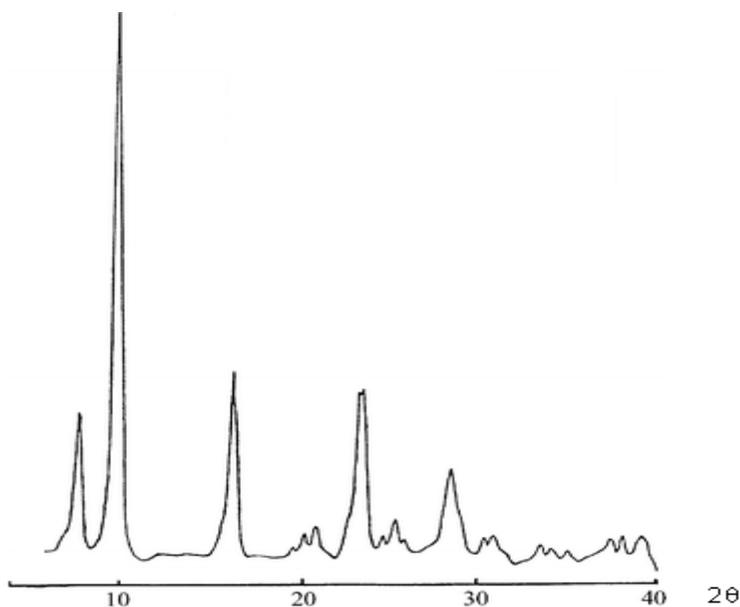


Fig. 7.4. Spettro di diffrazione RX della TS-1.

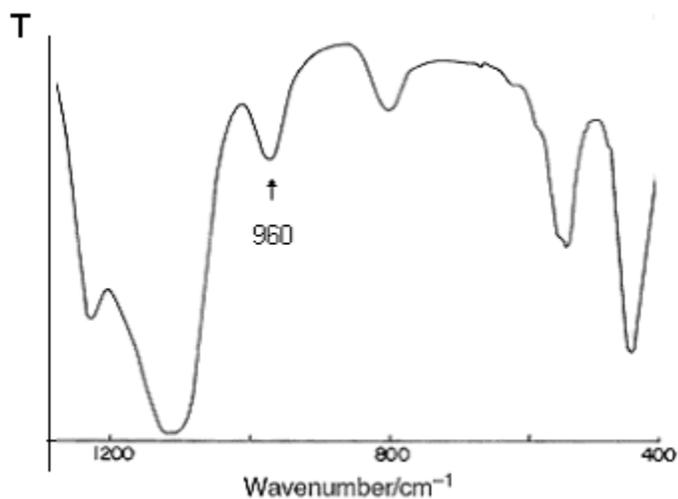


Fig. 7.5. Spettro FT-IR della TS-1 nella regione 1200 - 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Nella figura 7.6 è riportato lo spettro FT-IR registrato a 30, 100 e 150 °C del catalizzatore TS-1 dopo adsorbimento di piridina a 30 °C, che mostra

la presenza di siti acidi deboli di Lewis [13,14], confermata dal totale desorbimento a 150 °C della piridina adsorbita dalla superficie del catalizzatore. Un'analisi quantitativa dell'acidità effettuata in accordo ad una metodologia riportata in letteratura [13,14] ha portato a determinare un valore di 410  $\mu\text{mol/g}$  di catalizzatore.

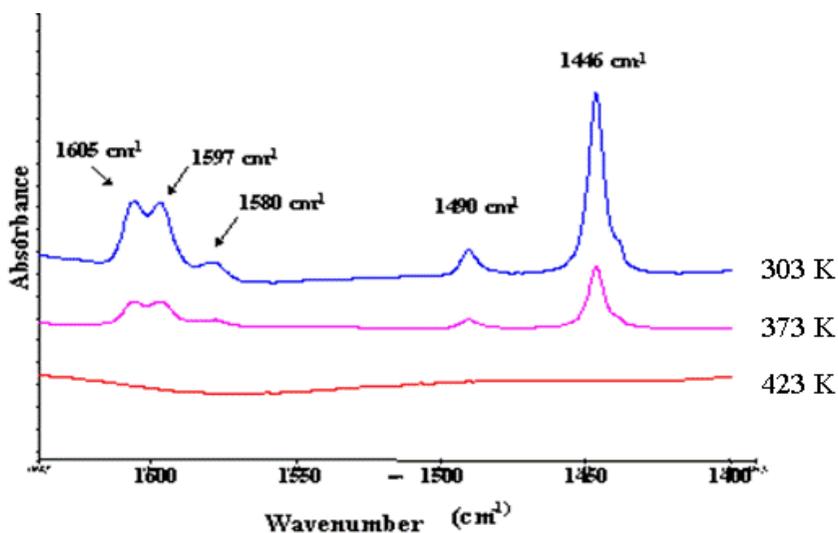


Fig. 7.6. Spettro FT-IR del catalizzatore TS-1 dopo adsorbimento di piridina e successive evacuazione a temperature crescenti.

L'analisi termogravimetrica è stata condotta con una termobilancia TGA 2050 della TA Instrument, in flusso di aria e con una rampa di riscaldamento di 10 °C/min. E' stata studiata la perdita di peso in aria che subisce il catalizzatore scaricato dopo reazione di 8 h per valutare quantitativamente e qualitativamente i sottoprodotti pesanti depositati sulla superficie catalitica, principale causa di disattivazione del catalizzatore. Nel profilo termogravimetrico riportato in figura 7.7, si notano due picchi principali: il primo, intorno a 200 °C, può essere attribuito a reagenti e/o prodotti adsorbiti sul catalizzatore, mentre il secondo e più importante picco a 500 °C può essere attribuito alla combustione dei sottoprodotti pesanti legati

alla condensazione del catecolo, principale causa di disattivazione del catalizzatore. Sulla base di questa analisi la TS-1 è stata rigenerata a 500 °C per 4 h, presentando un piccolo decremento di area superficiale: 450 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> contro 530 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> per TS-1.

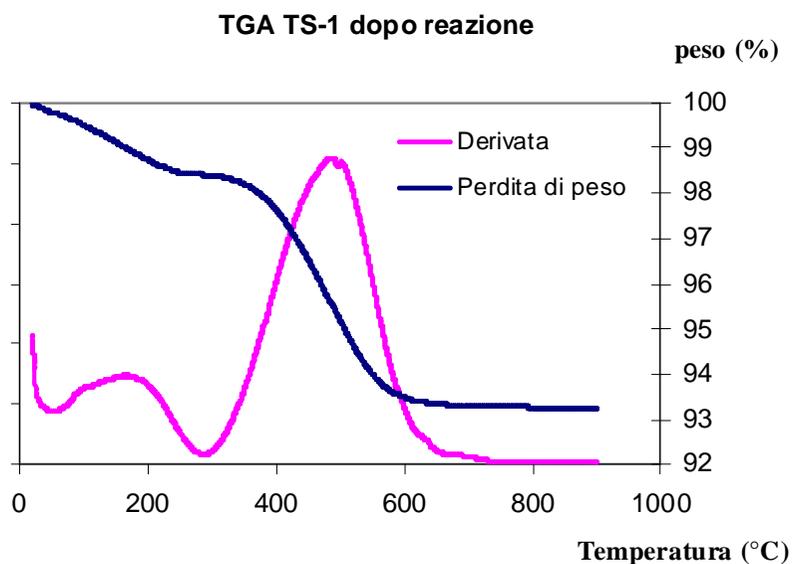


Fig. 7.7. Profilo TGA del catalizzatore TS-1 dopo reazione.

### 7.3.2 Catalizzatori MCM-41

Dalla letteratura è noto che catalizzatori eterogenei con struttura tipo MCM-41, drogati con eteroatomi, sono molto efficaci nelle reazioni di alchilazione sia in fase liquida che in fase gas [15-20]. Questi catalizzatori presentano una struttura ordinata mesoporosa, con pori di forma esagonale e valori di area superficiale che possono superare i 1000 m<sup>2</sup>/g. In particolare, questi materiali sono stati impiegati in reazioni di alchilazione di substrati aromatici in quanto possedendo dimensioni dei pori comprese tra i 20 e 60 Å, offrono la possibilità al substrato di entrare all'interno dei mesopori e interagire con i siti attivi presenti nella struttura, al contrario dei catalizzatori

microporosi nei quali solo i siti attivi presenti sulla superficie esterna ai pori sono attivi nella reazione (come per esempio nel caso della TS-1 [21]).

In questo lavoro di tesi sono stati preparati alcuni campioni contenenti eteroatomi quali Ti, Zr, Sn e Al con diversi rapporti Si/Metallo seguendo metodologie riportate in letteratura [22-28]. Sono stati utilizzati Ti, Zr e Sn, in grado di conferire acidità di Lewis alla struttura e presentando deboli proprietà redox [29-44]. La preparazione di campioni contenenti Al è stata effettuata per investigare l'influenza delle proprietà acide di Lewis e di Brönsted sull'andamento della reazione di *O*-alchilazione del catecolo in fase vapore nella sintesi dell'MDB.

L'introduzione di eteroatomi all'interno della struttura mesoporosa comporta notevoli variazioni delle proprietà chimico-fisiche rispetto al campione contenente soltanto silicio.

Tutti i catalizzatori investigati sono stati caratterizzati per diffrazione a raggi X e porosimetria. Inoltre per i campioni più interessanti dal punto di vista catalitico è stata eseguita l'analisi delle proprietà acide superficiali mediante assorbimento di piridina sotto vuoto ed analisi FT-IR, distinguendo così i siti acidi di Lewis da quelli di tipo Bronsted.

Le preparazioni sono state condotte per via idrotermale diretta, utilizzando la silice amorfa Aerosil 200 ed una soluzione acquosa di idrossido di tetrametilammonio (TMA-OH), in soluzione al 25 % (p/p) contenente una concentrazione inferiore ai 5 ppm di K e/o Na come mineralizzante. Come templante è stato utilizzato esadecil-trimetil-ammonio bromuro (CTA-Br). Le procedure di sintesi utilizzate erano diverse in funzione dell'eteroatomo introdotto nella struttura mesoporosa; inoltre, per i campioni contenenti Sn è stato necessario utilizzare oltre al CTA-Br anche l'esadecil-trimetil-ammonio idrossido (CTA-OH), preparato per scambio ionico in soluzione acquosa di CTA-Br utilizzando una resina tipo Amberlite.

## Capitolo 7. Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori

L'utilizzo di CTA-OH serviva a mantenere costante il pH della soluzione dopo l'aggiunta di  $\text{SnCl}_4$  [25].

I campioni contenenti Ti sono stati sintetizzati preparando inizialmente una soluzione omogenea di CTA-Br e TMA-OH in acqua deionizzata a 40 °C, alla quale sono stati quindi aggiunti la silice amorfa ed il  $\text{Ti}(\text{EtOH})_4$ . Il gel risultante (I) è stato posto all'interno di un autoclave ricoperta internamente di teflon per la cristallizzazione, condotta in condizioni statiche per 48 h a 100 °C.

I campioni contenenti Zr sono stati preparati con la medesima procedura introducendo  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  al posto del Ti  $(\text{EtOH})_4$ . Il gel risultante (II) è stato posto all'interno di un autoclave ricoperta internamente di teflon per la cristallizzazione, condotta in condizioni statiche per 24 h a 135 °C.

I campioni contenenti Sn sono stati preparati con la medesima procedura introducendo  $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  al posto del Ti  $(\text{EtOH})_4$ . Il gel risultante (III) è stato posto all'interno di un autoclave ricoperta internamente di teflon per la cristallizzazione, condotta in condizioni statiche per 24 h a 135 °C. Le composizioni molari dei gel sottoposti a sintesi idrotermale sono le seguenti:



È stato inoltre preparato un campione di riferimento costituito dalla sola silice, seguendo la procedura e la composizione del gel (I) con  $x = 0$ . Per i campioni contenenti Al (oltre a Ti, Sn e Zr) la sintesi è stata condotta come

riportato precedentemente per i campioni privi di Al, aggiungendo l'appropriata quantità di  $\text{Al}(\text{OH})_3$  assieme alla fonte di Ti, Sn o Zr.

Dopo la cristallizzazione tutti i campioni sono stati filtrati, lavati con abbondante acqua distillata e asciugati a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  per 24 h. Prima di effettuare le prove catalitiche è stato rimosso il template per calcinazione a  $540\text{ }^\circ\text{C}$  per 1 h, sotto flusso di  $\text{N}_2$  ( $150\text{ mL min}^{-1}$ ), seguito da un trattamento in aria ( $150\text{ mL min}^{-1}$ ) per 6 h alla stessa temperatura.

L'analisi di diffrazione a raggi-X (XRD) è stata effettuata con un diffrattometro Philips X'pert operante a 40 kV, 35 mA e con una radiazione incidente  $\text{Cu-K}_\alpha$  ( $\lambda = 0.15118\text{ nm}$ ), operando nell'intervallo di  $2\theta$  da  $1^\circ$  a  $20^\circ$ . Gli spettri di diffrazione RX mostrano un riflesso caratteristico più intenso ad un valore inferiore e due riflessi meno intensi ad angoli più elevati, che corrispondono rispettivamente ai piani 100, 110 e 200 [29,30]. Anche il campione contenente Sn e Al presenta un profilo ben risolto, con lo spostamento del picco principale ad un angolo più elevato, a conferma dell'incorporazione degli ioni di  $\text{Al}^{3+}$  all'interno della struttura. In nessun caso si è notata la presenza di fasi ossidiche segregate (Fig. 7.8), evidenziando l'efficacia della metodologia di preparazione.

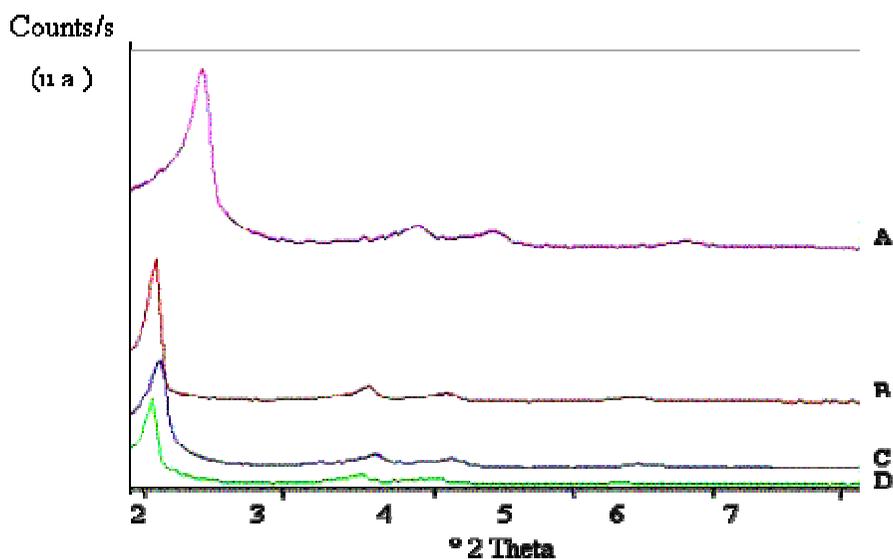


Fig. 7.8. Profili di diffrazione XRD per i campioni A) Al-Sn-MCM-41, B) Ti-MCM-41, C) Sn-MCM-41, D) Zr-MCM-41

Lo studio dell'area superficiale e della porosimetria è stato condotto per adsorbimento fisico di  $N_2$  a 77 K con lo strumento Micromeritics AUTOCHEM 2910, evacuando i campioni sotto vuoto a 100 °C per 1 h per l'acqua adsorbita sulla superficie ed all'interno dei pori. Nella tabella 7.2 sono riportati i valori di composizione, area superficiale e porosità per tutti i campioni investigati. preparati con due differenti rapporti molari tra Si / eteroatomo.

Si evidenzia un cambiamento significativo della porosità delegato all'introduzione di un eteroatomo nella struttura mesoporosa, passando il volume dei pori da  $0.16 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  per il campione con solo Si ad un intervallo 0.6-0.8  $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$  per i campioni contenenti eteroatomi. L'area superficiale non mostra invece significative differenze, mentre la dimensione media dei pori risulta leggermente incrementata. I campioni contenenti Al mostrano caratteristiche chimico-fisiche simili a quelle degli analoghi preparati senza alluminio. Sulla base dei risultati di figura 7.7, alcuni campioni dopo reazione sono stati anche

*Capitolo 7. Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori*

in questo caso rigenerati per calcinazione a 500 °C, osservando ancora un debole decremento di area superficiale (680 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> rispetto 775 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> per il campione E Sn-MCM-41).

Campione	Rapporto Si/Al (mol/mol)	Rapporto Si/metallo (mol/mol)	Volume pori (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Dimensione media dei pori (Å)	Area superficiale (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
A (Si)-MCM-41	∞	∞	0,16	28	798
B Ti-MCM-41	∞	50	0,77	39	683
C Ti-MCM-41	∞	20	0,79	35	857
D Sn-MCM-41	∞	50	0,60	34	750
E Sn-MCM-41	∞	20	0,64	32	775
F Zr-MCM-41	∞	50	0,70	36	790
G Zr-MCM-41	∞	20	0,74	38	768
L Al-MCM-41	25	∞	0,51	58	922
M Al-Ti-MCM-41	50	20	0,70	45	790
N Al-Zr-MCM-41	50	20	0,69	39	840
O Al-Sn-MCM-41	50	35	0,61	38	695
TS-1	∞	20	0,53	6	530

Tabella 7.2. Composizione e caratteristiche chimico-fisiche di tutti i catalizzatori mesoporosi preparati.

L'acidità superficiale dei catalizzatori è stata determinata tramite l'adsorbimento chimico di piridina e successiva analisi spettroscopica FT-IR utilizzando uno spettrometro Perkin-Elmer 1750. Una pasticca autosupportata di catalizzatore puro è stata sottoposta a degasaggio per trattamento termico a 400 °C a 10<sup>-4</sup> Pa. L'adsorbimento di piridina è stato eseguito a 30 °C,

registrando poi lo spettro FT-IR a differenti temperature. Questa metodologia di analisi permette di distinguere qualitativamente i siti acidi di Lewis e di Bronsted [14], così come di valutare la quantità dei due tipi di siti [15]. È noto come la piridina possa interagire attraverso la coppia di elettroni dell'azoto con i siti acidi, dando luogo a bande di assorbimento caratteristiche. Informazioni sulla forza acida dei siti acidi si possono essere ricavare dalla temperatura di desorbimento

In figura 7.9 viene riportato lo spettro FT-IR del campione Sn-MCM-41 ( $\text{SnO}_2 = 9,0$  p/p %), registrato dopo desorbimento a 30, 100, 150, 200, 250 e 300 °C. Tutti i campioni analizzati mostrano le bande relative alla piridina legata alla superficie tramite legami ad idrogeno, presenti a 1447 and 1599  $\text{cm}^{-1}$  [33-38]. Queste erano le uniche bande presenti per il campione A, costituito da silice pura, e diminuivano rapidamente dopo evacuazione a temperature superiori ai 100 °C.

Come riportato in letteratura, la formazione di addotti derivanti dal legame della piridina con siti acidi di Lewis è evidenziato dalle tipiche bande IR a 1445–1460, 1575–1580 and 1600– 1620  $\text{cm}^{-1}$  [33-41]. Come osservabile in figura 7.9, il campione Sn-MCM-41 mostra una intensa banda di assorbimento a 1608  $\text{cm}^{-1}$  della piridina legata ai siti acidi di Lewis [33-40], con intensità proporzionalmente alla quantità di Sn (così come di Ti, qui non riportata) incorporato all'interno della struttura del catalizzatore. Anche la banda a 1450  $\text{cm}^{-1}$  può essere assegnata ai siti acidi di Lewis e tramite misura dell'area di questa banda di assorbimento si può valutare in maniera quantitativa l'acidità di Lewis (Tabella 7.3). Questa banda è presente per tutti i campioni contenenti Sn, Ti o Zr, e può essere attribuita alla presenza di atomi di  $\text{Ti}^{4+}$  o  $\text{Sn}^{4+}$  tetraedrici coordinativamente insaturi esposti sulla superficie. Inoltre, è chiaramente visibile a 1490  $\text{cm}^{-1}$  la banda di vibrazione della piridina associata a entrambi i siti acidi di Lewis e di Bronsted.

La figura 7.10 riporta lo spettro FT-IR del campione Al-Sn-MCM-41 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.7 \text{ wt.}\%$ ,  $\text{SnO}_2 = 5.0 \text{ wt.}\%$ ) registrato a 30, 100, 150, 200, 250 e 300 °C. L'acidità dei campioni MCM-41 contenenti Al dipende direttamente dalla sua quantità, come già riportato da diversi autori [34,42-44]. I siti acidi di Bronsted sono ioni  $\text{Al}^{3+}$  tetraedricamente coordinati, in aggiunta a quanto osservato per i campioni senza Al, la presenza dei siti di Bronsted è confermata dalla banda di assorbimento  $1545 \text{ cm}^{-1}$ .

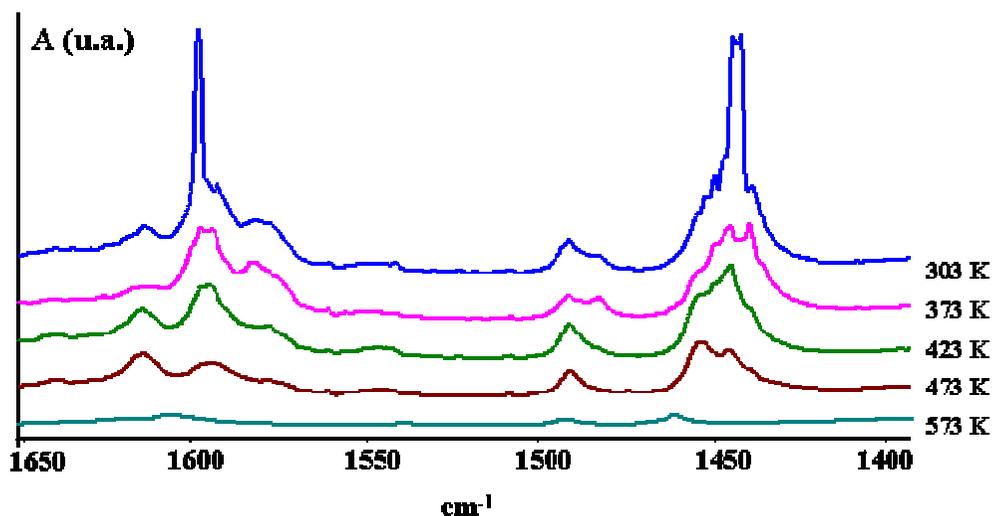


Fig. 7.9. Spettro FT-IR della piridina adsorbita sul campione Sn-MCM-41 (rapporto molare Si/Sn = 20), dopo evacuazione a 30, 100, 150, 200, 300 °C.

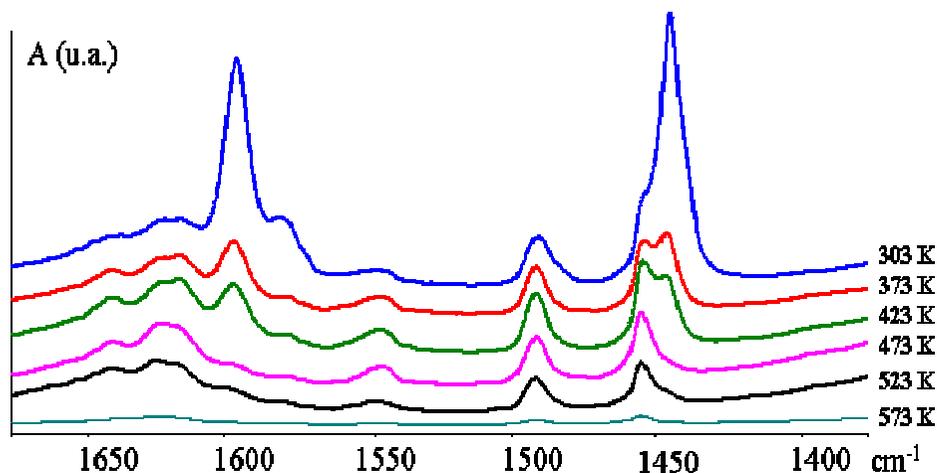


Fig. 7.10. Spettro FT-IR della piridina adsorbita sul campione Al-Sn-MCM-41 (rapporto molare Si/Al = 50 e Si/Sn = 35) dopo evacuazione a 30, 100, 150, 200, 250, 300 °C.

Campione	Rapporto Si/Al (mol/mol)	Rapporto Si/eteroatomo (mol/mol)	Concentrazione [L] ( $\mu\text{mol/g cat}$ )	Concentrazione [B] ( $\mu\text{mol/g cat}$ )
A (Si)- MCM-41	-	$\infty$	0	0
B Ti-MCM-41	-	50	146	0
C Ti MCM-41	-	20	390	0
D Sn MCM-41	-	50	152	0
E Sn-MCM-41	-	20	440	0
G Zr-MCM-41	-	20	289	0
L Al-MCM-41	25	$\infty$	0	130
M Al-Ti-MCM-41	50	20	278	37
N Al-Zr-MCM-41	50	20	131	29
O Al-Sn-MCM-41	50	35	273	34
TS-1	-	20	410	0

Tabella 7.3. Concentrazione dei siti acidi di Lewis [L] e di Bronsted [B], valutata dopo desorbimento di piridina a 100 °C sotto vuoto.

Per il campione privo di eteroatomi A il valore di acidità superficiale non è stato calcolato a causa dell'assenza delle bande di riferimento ( $1545\text{ cm}^{-1}$  per siti Bronsted e  $1455$  per quelli di tipo Lewis); in questo campione l'unica banda presente era infatti quella della piridina legata con legami ad idrogeno. Pertanto, si può affermare che l'acidità di Bronsted deriva dalla presenza di ioni  $\text{Al}^{3+}$  all'interno della struttura, mentre l'acidità di Lewis deriva dalla coordinazione della piridina con eteroatomi (Sn, Ti o Zr). È importante notare come l'acidità della TS-1 risulti maggiore rispetto al campione Ti-MCM-41 contenente la medesima quantità di titanio (Tabella 7.3).

#### **7.4 Bibliografia**

1. [www.zrchem.com/downloads.htm](http://www.zrchem.com/downloads.htm)
2. A. Corma, M. E. Domine, S. Valencia, *J. Catal.* 215 (2003) 294.
3. M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Luque, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, J.F. Urbano. *Appl. Catal. A* 216 (2001) 560.
4. N.N. Trukhan, V.N. Romannikov, E.A. Paukshtis, A.N. Shmakov, O.A. Kholdeeva, *J. Catal.* 202 (2001) 110.
5. L. J. Davies, P. McMorn, D. Bethell, P C. Bulman, F King, F E. Hancock, G J. Hutchings, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 165 (2001) 243
6. M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, U.S. Patent 4,410,501 (1983) a Enichem.
7. U. Bellussi, A. Esposito, M. Clerici, U. Romano, US Patent 4,701,428 (1987) a Enichem Sintesi.
8. X. Wang, X. Guo, *Catal. Today*, 51 (1999) 177.
9. J. P. Catinat, M. Stebelle, U.S. Patent 6,169,050 (2001) a Solvay.
10. H. Liu, G. Lu, Y. Guo, Y. Guo, *Appl. Catal. A* 293 (2005) 153

## *Capitolo 7. Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori*

11. <http://www.iza-structure.org>
12. <http://www.polimerieuropa.it/it/pdf/TS-1.pdf>.
13. J. Dakta, A. M. Turek, J. M. Jehng, I. E. Wachs, *J. Catal.* 135 (1992) 186.
14. C. A. Emeis, *J. Catal.* 141 (1993) 347.
15. T. Yokoi, P. Wu, T. Tatsumi, *Catal. Commun.* 4 (2003) 11.
16. K. Rajasekar, A. Pandurangan, *Catal. Commun.* 8 (2007) 635.
17. J. Huang, L. Xing, H. Wang, G. Li, S. Wu, T. Wu, Q. Kan, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 259 (2006) 84.
18. A. Vinu, M. Karthik, M. Miyahara, V. Murugesan, K. Ariga, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 230 (2005) 151.
19. P. Selvam, S. E. Dapurkar, *Catal. Today* 96 (2004) 135.
20. K. Shanmugapriya, M. Palanichamy, V.V. Balasubramanian, V. Murugesan, *Micropor. Mesopor. Mater.* 95 (2006) 272.
21. R. Luque, J. M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, A. A. Romero, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 269 (2007) 190.
22. A. Corma, M.T. Navarro, L. Nemeth, M. Renz, *Chem. Comm.*, (2001) 2190.
23. K.A. Koyano, T. Tatsumi, *Micropor. Materials* 10 (1997) 259.
24. S. Gontier, A Tuel, *Zeolites*, 15 (1995) 601.
25. A. Corma, J. L. Jorda, M. T. Navarro, R. Rey, *Chem. Commun.* (1998) 1899.
26. T. Blasco, A. Corma, M.T. Navarro, J. Perez Pariente, *J. Catal.* 156 (1995) 65
27. A. Corma, L.T. Nemeth, M. Renz, S. Valencia, *Nature* 412 (2001) 423.
28. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3216.

29. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Ruth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. Higgins, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
30. Z. Luan, C. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 1018.
31. E. P Parry, *J. Catal.* 2 (1963) 371.
32. C. A. Emeis, *J. Catal.* 141 (1993) 347.
33. M.A. Zanjanchi, M Vaziri, *Materials Chemistry and Physics*, 110 (2008) 61.
34. D. Trong On, S. Nguyen, V. Hulea, E. Dumitriu, S. Kaliaguine, *Micropor. Mesopor. Mater.* 57 (2003) 169.
35. D. Srinivas, R. Srivastava, P. Ratnasamy, *Catal. Today* 96 (2004) 127.
36. B. Chakraborty, B. Viswanathan, *Catal. Today* 49 (1999) 253.
37. A. Sakthivel, S. Dapurkar, N. Gupta, S. Kulshreshtha, P. Selvam, *Micropor. Mesopor. Mater.* 65 (2003) 177.
38. T. Conesa, J. Hidalgo, R. Luque, J. Campelo, A. Romero, *Appl. Catal. A*: 299 (2006) 224.
39. C. Otero Arean, M. Rodriguez Delgado, V. Montouillout, J. Lavalley, C. Fernandez, J. Cuart Pascual, J. Parra, *Micropor. Mesopor. Mater.* 67 (2004) 259.
40. L. Cedenõ, D. Hernandez, T. Klimova, J. Ramirez, *Appl. Catal. A* 241 (2003) 39.
41. G. Turnes Palomino, J. Cuart Pascual, M. Rodriguez Delgado, J. Bernardo Parra, C. Otero Arean, *Mater. Chem. Phys.* 85 (2004) 145.
42. L. Chen, L. Noreña, J. Navarrete, J. Wang, *Mater. Chem. Phys.* 97 (2–3) (2006) 236.
43. H. Kosslick, G. Lischke, G. Walther, W. Storek, A. Martin, R. Fricke, *Micropor. Mater.* 9 (1997) 13.

*Capitolo 7. Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori*

44. A. Infantes-Molina, J. Merida-Robles, P. Maireles-Torres, E. Finocchio, G. Busca, E. Rodriguez-Castellon, J.L.G. Fierro, A. Jimenez-Lopez, *Micropor. Mesopor. Mater.* 75 (2004) 23.

## CAPITOLO 8

### Conclusioni

L'ossidazione con  $H_2O_2$  con catalizzatori solidi ed in assenza di solvente ha mostrato alcuni problemi, primo fra tutti quello della selettività: si formano infatti sottoprodotti derivanti da reazioni parassite che interessano sia il l'alcol di partenza che l'aldeide. Questi sottoprodotti risultano eliminabili solo lavorando a  $T < 50$  °C, per evitare l'oligomerizzazione del reagente, e per tempi di reazione inferiori ai 60 min, per ridurre le reazioni secondarie che interessano l'aldeide come l'ossidazione ad acido carbossilico, con conseguente possibilità di esterificazione, o l'idrolisi di un gruppo metossilico.

L'ossidazione di Oppenauer dell'alcol piperonilico (PA) a piperonaldeide (HEL) utilizzando paraformaldeide come elettrone-accettore rappresenta un interessante esempio di processo industriale economico ed eco-compatibile, in grado di superare i problemi di sicurezza derivanti da una ossidazione in aria.

Con questa strategia è possibile ottenere rese nel prodotto desiderato superiori al 90 % operando in condizioni blande di reazione e sicure, utilizzando sia catalizzatori omogenei che eterogenei. È stato trovato che il catalizzatore omogeneo Al iso-propilossido è il più attivo e selettivo, permettendo di raggiungere elevati valori di resa e selettività in HEL dopo soli 15 minuti di reazione. Tuttavia questo catalizzatore presenta rilevanti problemi economici, impiantistici ed ambientali.

Risultati molto interessanti sono stati ottenuti impiegando catalizzatori eterogenei quali ossidi misti Mg/Al e catalizzatori di zirconia

amorfa, anche se il tempo di reazione richiesto era decisamente maggiore rispetto all'impiego di un catalizzatore omogeneo.

I catalizzatori di zirconia amorfa sono risultati i più attivi, necessitando di sole 2 h di reazione per raggiungere rese superiori al 90,0 % nel prodotto desiderato, e mantenendo una performance catalitiche accettabili per più di 40 h di time-on-stream. Tuttavia questi catalizzatori non possono essere riutilizzati poiché durante la rigenerazione per calcinazione a 600 °C andavano incontro ad una modifica strutturale irreversibile che ne compromette irreversibilmente l'attività catalitica in maniera sostanziale. Durante la calcinazione infatti si ha un cambiamento della fase solida che passa da amorfa in cui sono presenti gruppi idrossilici superficiali ad una fase tetragonale cristallina, con rimozione irreversibile dei gruppi –OH superficiali, che evidentemente rivestono un ruolo fondamentale nell'attività catalitica di questa classe di catalizzatori.

Gli ossidi misti ottenuti per calcinazione di idrotalciti commerciali Mg/Al hanno mostrato attività catalitica simile a quella ottenuta con i catalizzatori di zirconia, richiedendo però un tempo di reazione decisamente maggiore (6 h rispetto a 2 h ). Questo è dovuto alla presenza di una reazione parassita tipo Tishchenko mista tra una molecola di formaldeide ed una di HEL che avviene nelle stesse condizioni di reazione, con formazione di formazione del piperonil-formiato.

Gli ossidi misti Mg/Al mantengono una attività catalitica accettabile per sole 20 h di time-on-stream, decisamente meno rispetto alla zirconia amorfa. Tuttavia, contrariamente a questi ultimi, il catalizzatore esausto può essere efficacemente rigenerato tramite calcinazione a 600 °C per 6 h, recuperando quasi completamente l'attività originaria, con un piccolo decremento di selettività.

Il processo di ossidazione tramite reazione di Oppenauer con formaldeide può essere applicato ad una vasta gamma di alcoli benzilici contenenti gruppi elettron-donatori, i quali hanno un effetto attivante sia per effetto induttivo (metile) sia mesomerico (metossi). Al contrario, la presenza di gruppi elettron-attrattori, come il cloro, comportano una diminuzione della resa nell'aldeide corrispondente, favorendo la sua ossidazione successiva ad acido carbossilico.

La sintesi del metilenediossibenzene (MDB) può essere condotta in maniera efficiente ed eco-compatibile in fase vapore, attraverso la reazione tra il catecolo ed un acetale della formaldeide impiegando un catalizzatore che contenga siti acidi deboli e siti redox.

Tra i vari acetali della formaldeide studiati, i migliori risultati sono stati ottenuti con il dietossimetano e le reattività dei diversi acetali possono essere correlate con la loro stabilità termica.

La Ti-silicalite (TS-1) ed il catalizzatore mesoporoso Sn-MCM-41 senza alluminio (Si/Sn = 20 mol/mol) sono stati identificati come i più attivi e selettivi catalizzatori, indicando il ruolo fondamentale del  $Ti^{4+}$  o dello  $Sn^{4+}$  coordinati tetraedricamente. Il campione Sn-MCM-41 ha mostrato una maggiore stabilità catalitica rispetto alla TS-1, mantenendo una elevata attività catalitica per 6-7 ore.

L'introduzione dell'Al all'interno della struttura della struttura di tipo MCM-41 genera la formazione di siti acidi di Bronsted, i quali hanno un effetto negativo sull'attività catalitica favorendo reazioni parassite di C-alchilazione e condensazione del catecolo.

La disattivazione del catalizzatore è dovuta principalmente alla deposizione di sottoprodotti pesanti di condensazione del catecolo, favoriti dalla presenza di acidità di Bronsted. Tuttavia l'attività catalitica può essere recuperata parzialmente tramite calcinazione a 500 °C per 4 h.

## *Capitolo 8 . Conclusioni*

È stato proposto uno schema di reazione in cui il 2-(etossimetossi)fenolo (2-EMP) è stato identificato quale intermedio di reazione, come è stato confermato dal test catalitico effettuato alimentando l'intermedio puro. Due reazioni parassite sono state identificate con formazione del 3-metil catecolo e del 2-metossifenolo: la prima favorita da siti acidi di Bronsted, mentre la seconda è favorita dalla presenza di acqua.

## **CAPITOLO 9**

### **Elenco dei lavori**

#### **9.1 Pubblicazioni**

- 1) “The use of sol-gel catalysts doped with cinchonidine in the enantioselective hydrogenation of (E) 2-methyl-2-butenoic acid” *Catalysis Letters* – 125, Vol. 3-4 (2008) 243-249.
- 2) “Oppenauer oxidation by paraformaldehyde of piperonyl alcohol to Heliotropin” *Catalysis Today* 140 (2009) 112–116.
- 3) “One pot gas-phase synthesis of methylenedioxybenzene (MDB)” *Catalysis of Organic Reaction*, M.L. Prunier Eds. CRC Press, Boca Raton, ISBN-13: 978-1-4200-7076-7 (2009) 345-355

#### **9.2 Comunicazioni ai congressi**

- 1) “Key factors in the enantioselective hydrogenation of tiglic acid” Presentazione orale e poster a “First international school on applied catalysis and IX Italian seminary on catalysis 2007” Giovinazzo (BA) 3-9 Giugno 2007.
- 2) “Oppenauer oxidation by paraformaldehyde of piperonyl alcohol to Heliotropin” Presentazione orale al congresso CAFC-8, Verbania (VB) 16-20 Settembre 2007.

*Capitolo 9. Elenco dei lavori*

3) “Synthesis of Heliotropin by Vilsmeier-Haack formylation of 1,2-methylenedioxybenzene” Presentazione poster al congresso CAFC-8, Verbania, 16-20 Settembre 2007.

4) “One pot gas-phase synthesis of methylenedioxybenzene (MDB)” Presentazione orale al congresso ORCS 2008, Richmond Virginia (USA) 30 Marzo - 4 Aprile 2008.

5) “New industrial way for the synthesis of Heliotropin” Presentazione poster nel XVII Congresso nazionale della chimica industriale, Genova (GE) 30 Giugno – 3 Luglio 2008.

6) “Vapour phase synthesis of methylenedioxybenzene” Presentazione poster nel XVII Congresso nazionale della chimica industriale, Genova (GE) 30 Giugno – 3 Luglio 2008.

**“NACS young scientist award” in occasione della presentazione orale:**  
“One pot gas phase synthesis of methylenedioxybenzene (MDB)” ORCS 2008 (Organic Reactions Catalysis Society), Richmond Virginia (USA) 30 Marzo - 4 Aprile 2008.

## **DOTTORATO DI RICERCA IN CHIMICA INDUSTRIALE**

**XXI Ciclo - 2006-2008**

Presentazione dell'attività svolta dal **Dr Dario Franco Impalà**  
**“Nuovi processi catalitici a minor impatto ambientale per la  
sintesi di intermedi e/o prodotti di chimica fine”**

Il Dr Dario Franco Impalà, laureato nel 2005 in Chimica Industriale presso la Facoltà di Chimica Industriale dell'ALMA MATER STUDIORUM - Università di Bologna, ha svolto la propria attività di Tesi di Dottorato presso il Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali dell'Ateneo di Bologna (DCIM), usufruendo di una borsa di studio del MIUR, nell'ambito del Progetto Giovani. Il Dr Impalà ha dimostrato un significativo impegno in tutto il triennio, con uno spiccato interesse per l'attività di ricerca ed un'eccellente preparazione scientifica. Il Dr Impalà ha evidenziato ottime capacità intellettuali e di autonomia, assieme ad un'elevata predisposizione all'inserimento ed alla collaborazione con altri gruppi scientifici, sia accademici che industriali.

Nel corso del triennio 2006-2008 il Dr Impalà ha affrontato in maniera approfondita lo sviluppo di nuovi catalizzatori eterogenei e dei relativi processi per la sintesi di intermedi e/o prodotti di chimica fine. Proseguendo dapprima il lavoro della precedente Tesi di Dottorato, sulla base di un'analisi della letteratura brevettuale e fondamentale, il candidato ha sviluppato una sistematica attività di ricerca nella sviluppo di nuovi processi di elevato interesse economico ed a maggiore compatibilità ambientale per un settore strategico come la sintesi di intermedi e/o prodotti di chimica fine.

Da un punto di vista strettamente cronologico, è possibile suddividere l'attività di ricerca nei seguenti punti:

- 1) Sviluppo di catalizzatori originali per l'idrogenazione enantioselettiva dell'acido tiglico, attraverso la definizione della composizione e dei parametri reazionali nella sintesi sol-gel di catalizzatori a base di Pd.
- 2) Sintesi diretta di eliotropina per formilazione (reazione di Vilsmeier-Haak) dell'1,2-metilenediossibenzene (MDB).
- 3) Produzione industriale di eliotropina per ossidazione con formaldeide (reazione di Oppenauer) dell'acido piperonilico.
- 4) Sintesi diretta in fase vapore di MDB partendo da guaiacolo e vari esteri della formaldeide, con definizione del ruolo dei principali parametri di reazione.
- 5) Sviluppo di nuovi catalizzatori strutturati per la sintesi diretta in fase vapore di MDB partendo da guaiacolo e vari esteri della formaldeide, quali efficienti sostituti della TS-1 (coperta da vincoli brevettuali) (in collaborazione con l'Università di Valencia E)

Durante il triennio il Dr Impalà ha acquisito una notevole competenza nella preparazione di catalizzatori eterogenei e nello studio delle interazioni substrato/fase attiva, nonché nella progettazione ed esecuzione di prove catalitiche incluse le relative analisi mediante GC e GC-MS. Ha inoltre conseguito una notevole esperienza in numerose tecniche di caratterizzazione chimico-fisica (XRD, area superficiale BET e porosità, chemi-adsorbimento di H<sub>2</sub>, TPD/TPO/TPR, TG/DTA, ecc.) e nell'acquisizione ed elaborazione dei dati sperimentali.

Testimonianze dell'attività e delle capacità del candidato sono: 3

pubblicazioni a stampa internazionali, 1 in preparazione e 6 comunicazioni a Congressi Nazionali ed Internazionali (in parte presentate personalmente). La mole e la varietà del lavoro scientifico svolto e le oggettive testimonianze raccolte attestano l'impegno e le capacità del Dr Impalà. Sulla base delle valutazioni espresse e dei risultati conseguiti, si formula una valutazione **molto positiva** dell'attività e della capacità intellettuale e di autonomia propositiva del candidato.

*Bologna 14.12.2008*

**Prof Angelo Vaccari**