

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

---

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE

DIPARTIMENTO DI CHIMICA INDUSTRIALE E DEI MATERIALI

*Nuovi processi catalitici di tipo acido-base  
a basso impatto ambientale*

TESI DI DOTTORATO DI RICERCA

**Presentata da:**  
Dott. Mattia Ardizzi

**Coordinatore:**  
Chiar.mo Prof. Luigi Angiolini

**Relatore:**  
Prof. Fabrizio Cavani

Dottorato di Ricerca in Chimica Industriale  
Settore CHIM/04

---

XIX Ciclo

---



## **PAROLE CHIAVE**

*Acilazione*

*Alchilazione*

*Catalisi acido-base*

*Zeoliti*

*Green chemistry*



# 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 – Composti aromatici	12
2.3 – Fenolo	13
2.3.1 – Proprietà chimico fisiche	13
2.3.2 – Tossicologia	14
2.3.3 – Produzione	15
2.3.3.1 – Produzione di fenolo da cumene	15
2.3.3.2 – Metodi di sintesi alternativi	17
2.3.3.3 – Utilizzi	18
2.3.4 – Impiego del catecolo	20
2.4 – Il catecolo	20
2.4.1 – Proprietà chimico fisiche	20
2.4.2 – Reattività	21
2.4.3 – Produzione industriale	22
2.4.3.1 – Idrolisi del 2-clorofenolo	22
2.4.3.2 – Idrossilazione del fenolo	23
2.3.3.3 – Altri processi	26
2.3.4 – Impieghi del catecolo	26
2.4.5 – Tossicologia	29
2.4.6 – Aspetti economici	29
2.5 – Resorcinolo	30
2.5.1 – Caratteristiche chimico fisiche	30
2.5.2 – Produzione del resorcinolo	30
2.5.3 – Utilizzi commerciali del resorcinolo e suoi derivati.	31
2.6 – Eteri fenolici	32

## INDICE

2.6.1 – Proprietà chimiche e metodi di preparazione	32
2.6.2 – Fenil-eteri rappresentativi	33
2.7 – Guaiacolo	35
2.7.1 – Caratteristiche chimico-fisiche	35
2.7.2 – Produzione industriale	36
2.7.2.1 – Produzione via Dimetilsolfato (DMS)	36
2.7.2.2 – Produzione via Dimetilcarbonato (DMC)	37
2.7.2.3 – Possibili processi alternativi	39
2.7.3 – Utilizzi principali del guaiacolo	39
2.8 – Acido benzoico	41
2.8.1 – Caratteristiche chimico fisiche	41
2.8.2 – Tossicologia	41
2.8.3 – Produzione di acido benzoico	42
2.8.4 – Utilizzi commerciali dell'acido benzoico e suoi derivati	43
2.9 – Bibliografia	45
<b>Capitolo 3 – Catalisi acida e sua applicazione a livello industriale</b>	<b>47</b>
3.1 – Introduzione	47
3.2 – Silico-alluminati e alluminio fosfati amorfi	51
3.3 – Silico-alluminati amorfi mesoporosi	54
3.4 – Zeoliti	56
3.4.1 – Natura dei siti acidi nelle zeoliti; influenza della composizione chimica sul numero e la forza dei siti acidi	57
3.4.2 – Struttura	61
3.4.3 – Classificazione	64
3.4.4 – Influenza degli effetti strutturali	64
3.4.5 – Canali e cavità	65
3.4.6 – Nomenclatura	66
3.4.7 – Parametri	67
3.4.8 – Proprietà	68

3.4.9 – Sintesi delle zeoliti	72
3.4.10 – Zeoliti come catalizzatori per reazioni con idrocarburi	74
3.5 – Ossidi metallici solfatati	80
3.5.1 – Reazioni di idrocarburi su ossidi superacidi ed ossidi solfatati	83
3.6 – Eteropoliacidi	84
3.7 – Materiali polimerici	88
3.8 – Nuove tecnologie con catalizzatori acidi	89
3.9 – Fosfati come catalizzatori	93
3.9.1 – Preparazione dei solidi fosfati	96
3.9.2 – Applicazioni catalitiche	97
3.10 – Bibliografia	102
<b>Capitolo 4 - Reazione di alchilazione di fenoli con alcoli, in catalisi eterogenea</b>	<b>105</b>
4.1 – Catalizzatori acidi	105
4.1.1 – $\gamma$ Allumina	109
4.1.2 – Nafion H	110
4.1.3 – Silica Allumina	110
4.1.4 – Acido solforico supportato su Kieselguhr	111
4.1.5 – Ossidi misti di metalli di transizione	123
4.2 – Catalizzatori basici	129
4.3 – Zeoliti / Materiali zeolitici	134
4.4 – Conclusioni	148
4.5 – Bibliografia	150
<b>Capitolo 5 - Sintesi dei metilenbenzodiossoli</b>	<b>153</b>
5.1 – Introduzione	153
5.2 – Alchilazione del fenolo	157
5.2.1 – Ossido misto Mg/Fe	158
5.2.2 – Catalizzatori acidi	161

## INDICE

5.2.2.1 – Catalizzatori acidi di Brønsted	161
5.2.2.2 – Catalizzatore acido di Lewis	168
5.2.3 – Alchilazione del fenolo con metilformiato	173
5.2.4 – Confronto tra catalisi acida e basica	176
5.3 – Il Catecolo	178
5.3.1 – Alchilazione del catecolo con metanolo	179
5.3.1.1 – Prove in autoclave	179
5.3.1.2 – Prove in fase gas	181
5.3.2 – Alchilazione del catecolo con metilformiato	191
5.3.2.1 – Catalisi basica	191
5.3.2.2 – Catalisi acida	192
5.3.3 – Reazione di chiusura dell'anello	193
5.3.3.1 – Prove in fase liquida	195
5.3.3.2 – Prove in fase gas	198
5.3.4 – Alchilazione del metilendiossibenzene	205
5.4 – Bibliografia	206
<b>Capitolo 6 - Reazione di acilazione</b>	<b>207</b>
6.1 – Acilazione	207
6.1.1 – Agente acilante	209
6.1.2 – Solvente	211
6.1.3 – Effetto dei sostituenti sulla molecola acilata	213
6.2 – Problemi legati all' $\text{AlCl}_3$	214
6.3 – Esempi industriali di acilazione	216
6.4 – Produzione del 2,4-diidrossibenzofenone	219
6.4.1 – Processi industriali odierni	220
6.4.2 – Produzione del 2,4-diidrossibenzofenone in fase eterogenea	221
6.4.3 – Riarrangiamento di Fries	223
6.5 – Bibliografia	227



<b>Capitolo 7 - Tecniche di caratterizzazione dei catalizzatori</b>	<b>231</b>
7.1 – Diffrazione di raggi X	231
7.1.1 – Interazione dei raggi X con la materia	231
7.1.2 – Equazione di Bragg	233
7.1.3 – Quantità osservabili su uno spettro di diffrazione	234
7.1.3.1 – Posizioni dei picchi	235
7.1.3.2 – Funzioni di profilo dei picchi	235
7.1.3.3 – Intensità dei picchi	236
7.1.3.4 – Intensità del fondo	237
7.1.4 – Informazioni deducibili da uno spettro di diffrazione	237
7.2 – Desorbimento in programmata di temperatura (TPD)	239
7.2.1 – Vantaggi e svantaggi	239
7.2.2 – Applicazione del TPD su catalizzatori acidi	241
7.3 – Spettroscopia infrarossa	242
7.3.1 – Criteri di selezione delle molecole sonda	243
7.3.2 – Molecole sonda basiche e loro proprietà: piridina e derivati	245
7.4 – Porosimetria	247
7.4.1 – Metodo BET	247
7.5 – Bibliografia	250
<b>Capitolo 8 - Caratterizzazione dei catalizzatori</b>	<b>251</b>
8.1 – Introduzione	251
8.2 – Analisi XRD	252
8.3 – Determinazione dell'acidità	254
8.4 – Determinazione della forza dei siti acidi	257
8.5 – Porosità	268
8.6 – Determinazione dell'idrofilicità dei catalizzatori	270
8.7 – Determinazione dell'idrofilicità dei catalizzatori mediante adsorbimento simultaneo di acqua ed esano	272

## INDICE

8.8 – Adsorbimento simultaneo di acido benzoico, resorcinolo e resorcinolo monobenzoato	276
<b>Capitolo 9 - Acilazione di resorcinolo in presenza di solventi</b>	<b>281</b>
9.1 – Introduzione	281
9.2 – Effetto della velocità di agitazione	281
9.3 – Effetto della quantità di catalizzatore	283
9.4 – Effetto del rapporto tra i reagenti	284
9.5 – Effetto del solvente e della temperatura di reazione	286
9.6 – Determinazione del meccanismo di reazione	290
9.7 – Effetto del rapporto Si/Al della zeolite HBeta nella reazione di benzoilazione	297
9.8 – Correlazione tra reattività e caratteristiche dei diversi catalizzatori	301
9.9 – Conclusioni	308
9.10 – Bibliografia	309
<b>Capitolo 10 - Acilazione di fenoli</b>	<b>311</b>
10.1 – Introduzione	311
10.2 – Determinazione dello schema di reazione	312
10.3 – Effetto del rapporto Si/Al	320
10.4 – Reattività catalitica	325
10.5 – Differenze morfologiche dei catalizzatori	331
10.6 – Differenze di acidità dei catalizzatori	331
10.7 – Prove di reattività da fenilbenzoato	332
10.8 – Resorcinolo e Catecolo	335
10.8.1 – Resorcinolo	335
10.8.2 – Resorcinolo monobenzoato	339
10.8.3 – Catecolo	341
10.8.4 – Catecolo monobenzoato	345
10.9 – Bibliografia	346

**Capitolo 11 - Conclusioni**

347



## CAPITOLO 1

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

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

Accanto a quella serie di metodologie atte a introdurre azioni correttive ai processi già esistenti per mezzo di interventi che vadano a ridurre il volume di rifiuti liquidi, solidi e gassosi da smaltire 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'. 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 rinnovato interesse dell'industria chimica verso quella che viene conosciuta come 'chimica verde'. 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 al contorno in cui 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 distinzione non è tra una chimica pulita ed una sporca, ma fra una produzione chimica più economica che sfrutta vie di sintesi nuove ed un'altra penalizzata dagli alti costi ambientali, energetici e di materie prime. La pressione dell'opinione pubblica, i sempre più ristretti regolamenti internazionali e la disponibilità di nuove tecnologie e nuove risorse ha quindi portato negli ultimi anni l'industria chimica allo sviluppo di un forte interesse verso quella tipologia di conoscenze che rendono possibile realizzare processi chimici che risultino 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 stati riassunti in sette linee guida:

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

L'industria chimica ha compiuto notevoli progressi verso la realizzazione di tecnologie più pulite. Il bisogno di misure di riduzione dei reflui è particolarmente sentito nel campo della chimica fine, dove viene prodotta una quantità di rifiuti dell'ordine di 100 volte quella prodotta dalla chimica degli intermedi a parità di produttività. Nel campo della 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 non sono necessariamente rigenerabili e portano alla produzione di voluminosi flussi

di reflui pericolosi, il cui smaltimento si va facendo sempre più oneroso a causa di regolamenti di ordine ambientale sempre più restrittivi. Uno dei metodi più efficienti per l'eliminazione dei reflui è la sostituzione dei processi stechiometrici con stadi di reazioni catalitiche, ed in particolare catalitiche eterogenee.

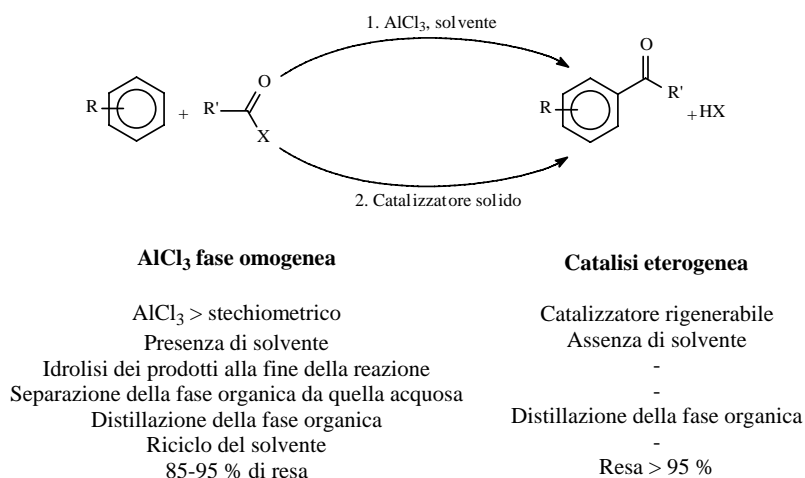
Il ruolo della catalisi eterogenea in questo contesto riguarda diversi aspetti che vanno da un miglioramento delle selettività, ad una riduzione del numero di stadi di processo, dalla semplificazione dei problemi di smaltimento dei rifiuti all'utilizzo di nuove vie di sintesi con materie prime meno care e rinnovabili. La catalisi eterogenea è considerata uno degli strumenti più efficaci per realizzare processi più puliti 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 solido per sostituire processi stechiometrici o catalitici omogenei:

- la loro facile separazione dalla zona di reazione;
- la maggiore adattabilità a processi continui, più affidabili per la qualità del prodotto e per la loro sicurezza;
- l'eliminazione dei problemi di corrosione;
- le minori quantità di scarichi liquidi da trattare e di sali da eliminare;
- la minore contaminazione dei prodotti.

Le problematiche incontrate nei processi di funzionalizzazione dei substrati aromatici sono ben conosciute. Il primo esempio è la reazione di acilazione ottenuta per reazione con alluminio cloruro (figura 1.1):

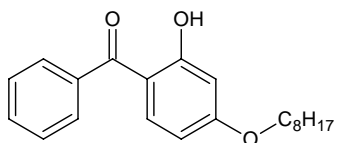
I vantaggi forniti dall'utilizzo della catalisi eterogenea sono sia in termini di ridotta produzione di reflui sia in termini di semplicità di processo, che si traduce in minori costi di produzione e di investimento.

L'idea originale dell'utilizzo di un catalizzatore eterogeneo per la reazione di acilazione è stata applicata a diversi substrati organici come fenolo, resorcinolo e catecolo, ed in parallelo a questo filone di ricerca sono in fase di studio e di sviluppo industriale altri progetti per la messa a punto di applicazioni riguardanti le reazioni di idrossimetilazione, idrossilazione e nitratura in fase liquida o gassosa.



*Figura 1.1 reazione di acilazione*

Un esempio che illustra i problemi affrontati dall'industria della chimica fine è quello della produzione del 2-idrossi-4-ottilossibenzofenone (figura 1.2):

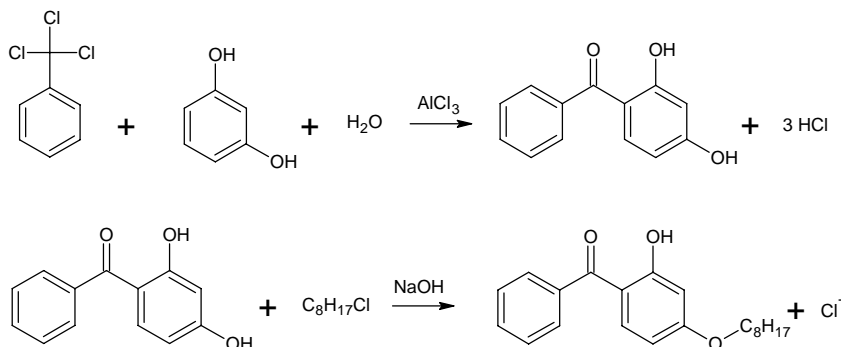


*Figura 1.2 struttura del 2-idrossi-4-ottilossibenzofenone*

Questa molecola, utilizzata come UV-adsorber, viene sintetizzata attualmente tramite un processo ad elevato impatto ambientale basata sulla acilazione di Friedel-Crafts e sulla sintesi degli eteri di Williamson (figura 1.3).



Queste due reazioni portano alla co-produzione di un elevato numero di sali e acido cloridrico che devono essere controllati e smaltiti.



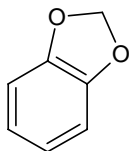
*Figura 1.3 Sinetsi attuale del 2-idrossi-4-ottilossibenzofenone*

Il primo step di reazione prevede la reazione tra triclorometilbenzene e resorcinolo per formare il 2,4-diidrossibenzofenone. Successivamente questa molecola viene fatta reagire in ambiente basico con 1-clorooctano per dare la formazione del composto do interesse. Il problema principale di questa metodologia è la coproduzione di acido cloridrico e la formazione di sali di alluminio che devono essere in qualche modo smaltiti.

Anche se in questo processo i valori di rese e selettività sono molto elevate si può pensare di migliorare il processo usando una catalisi eterogenea e composto ossigenati al posto dei reagenti alogenati, in questo modo si diminuirebbe in maniera consistente la formazione di reflui inquinanti in uscita dal processo.

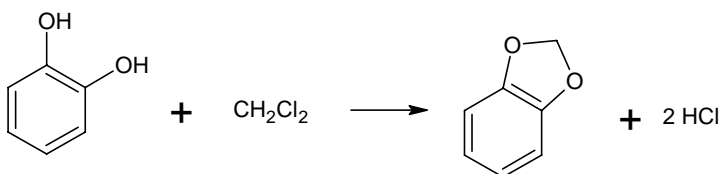
La differenza maggiore tra i due processi è però nel cambiamento dello schema di reazione in quanto usando composto ossigenati si ha la formazione dell'estere come prodotto primario che successivamente traspone secondo la reazione di Fries per dare la formazione del prodotto acilato.

Un secondo esempio che illustra i problemi affrontati dall'industria della chimica fine è quello della produzione del metilendioossibenzene (MDB) (figura 1.4) e dei suoi derivati. Il metilendioossibenzene è un intermedio molto usato nelle industrie farmaceutiche e nella sintesi del piperonale, il quale rappresenta un importante componente per gli insetticidi naturali (piretrine).



*Figura 1.4 Struttura del metilendioossibenzene*

I metodi industriali di preparazione del metilendioossibenzene prevedono l'utilizzo di agenti alchilanti clorurati in quanto estremamente reattivi, permettono quindi la sintesi di questi composti in scala industriale (figura 1.5).



*Figura 1.5 sintesi del metilendioossibenzene*

Anche in questo caso è possibile pensare di abbassare l'impatto ambientale del processo utilizzando reagenti ossigenati in luogo di quelli alogenati

In questo contesto si inserisce questo lavoro di ricerca sperimentale condotto allo scopo di approfondire le conoscenze, ed eventualmente produrre nuove tecnologie, in merito alla funzionalizzazione di composti aromatici di interesse industriale tramite processi condotti in catalisi eterogenea.

## CAPITOLO 2

### La catalisi eterogenea nella Chimica Fine

#### 2.1. Introduzione

Per chimica fine si intende la chimica ad alto valore aggiunto, ovvero quella delle reazioni meno facili o anche della costruzione di molecole particolari, con gruppi funzionali in numero o posizione inusuali. Queste molecole possono essere utili di per sé e/o, come accade nella maggior parte dei casi, costituire intermedi chiave per sostanze pregiate, prodotte anche in volumi modesti. La caratteristica principale della chimica fine (o delle “specialità chimiche”) risiede proprio 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 waste (solventi, sottoprodotti di reazione, ecc..), che a loro volta richiedono elaborati trattamenti di purificazione e costi di smaltimento (Tabella 2.1.).

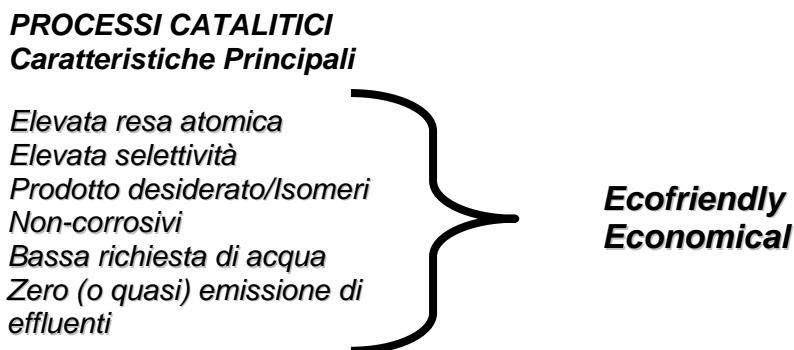
*Tabella 2.1.* [1]

<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	$10^6$ - $10^8$

La grande quantità di prodotti indesiderati ottenuti nell'industria della chimica fine, sono generalmente dovuti a :

- Impiego di grandi quantità di solventi (per le reazioni e per 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 poi determinano la formazione di waste di natura salina)
- Purificazione durante i processi multistadio
- Gruppi funzionali non utilizzati nella reazione (concetto di utilizzazione degli atomi, ovvero porzione della molecola reagente impiegata per la produzione della molecola obbiettivo).

I catalizzatori consentono di realizzare trasformazioni estremamente selettive privilegiando solitamente una sola reazione, anche se termodinamicamente sfavorita, rispetto alle possibili concorrenti. L'impiego di catalizzatori eterogenei può migliorare sensibilmente "l'economia degli atomi" svolgendo una funzione molto significativa, soprattutto quando i normali metodi della chimica tradizionale si rivelano scarsamente efficienti o poco selettivi, può mettere a disposizione del ricercatore delle vere e proprie scorciatoie che permettono di semplificare sostanzialmente il processo e di ridurre significativamente i costi, partendo da materie prime più semplici, meno costose o maggiormente disponibili ed eliminando i sottoprodotti di difficile smaltimento (Figura 2.1.).



*Figura 2.1. Caratteristiche principali dei processi catalitici*

Attualmente il 97% dell'impiego complessivo dei catalizzatori è rivolto al settore delle "commodities", ovvero alla grandi industrie chimiche, inorganica ed organica, tutta la petrolchimica e la chimica del gas naturale, tutta la chimica dei polimeri, elastomeri, fibre, ecc.; solo il 3 % dei catalizzatori trovano impiego nel settore dei FINE CHEMICALS. D'altra parte questo 3% produce il 20% dei profitti di tutta la chimica [2] come conseguenza dell'alto valore aggiunto dei prodotti dell'industria della chimica fine (Figura 2.2.).

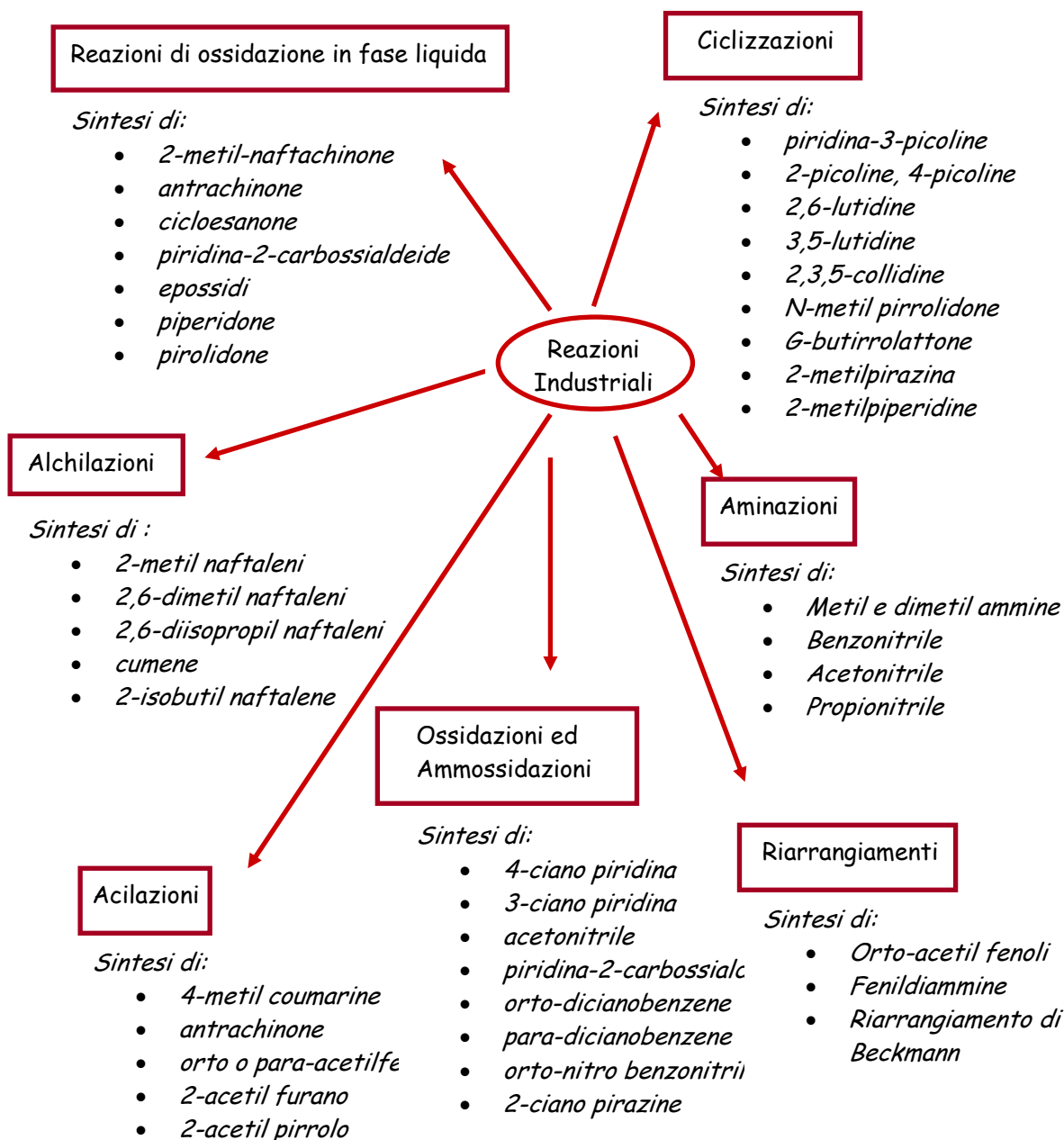
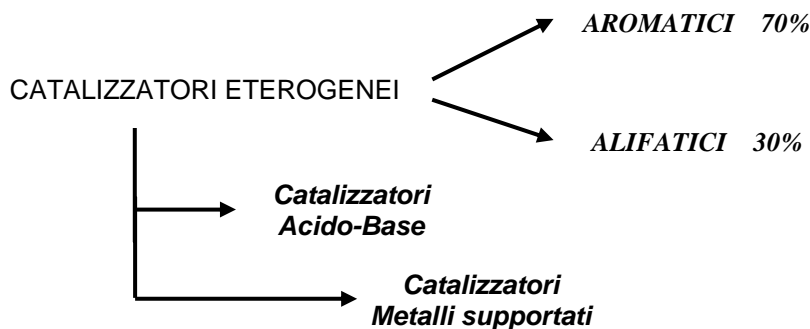


Figura 2.2. Processi catalitici nell'ambito della Chimica Fine

L'attuale tendenza è di un continuo crescente maggior impiego della catalisi eterogenea nel settore della chimica fine come conseguenza di una serie di azioni intraprese dai singoli paesi, e quindi realizzate dalle varie industrie, tese a sviluppare una sensibilità diffusa per la salvaguardia dell'ambiente (emissioni tendenti a zero).

Va infatti sottolineato che il concetto di "chimica sostenibile" sta determinando un cambiamento del concetto di efficienza di processo da una visione classica (che teneva in considerazione esclusivamente aspetti legati alla produttività) verso una visione che porta a considerare, nella validità di un processo, i costi da sostenere per eliminare i waste ed evitare l'uso di reagenti chimici tossici e/o pericolosi: questo ha portato, le industrie chimiche, ad affiancare agli usuali parametri di gestione aziendale, criteri di "gestione ambientale". Se associato a questo importantissimo aspetto, si aggiungono anche fattori come la richiesta, da parte dell'industria di chimica fine, di elevata selettività nei prodotti di interesse (anche per reazioni termodinamicamente sfavorite), e la possibilità di raggiungere una serie di vantaggi economici che vanno dalla riduzione o eliminazione dei sottoprodotti alla riduzione dei consumi energetici, risulta facile comprendere l'attuale tendenza verso la eterogeneizzazione dei processi industriali.

La maggior parte delle potenziali (o attuali) applicazioni di catalizzatori eterogenei nell'ambito dell'industria chimica è nel settore dei targets aromatici (la trasformazione di substrati aromatici in effetti richiede l'impiego di reagenti estremamente reattivi e spesso tossici e nocivi, quindi un'alternativa eco-compatibile ed economicamente conveniente risulta facilmente comprensibile) come evidenziato anche nello schema sotto (figura 2.3.).



**Figura 2.3.** Applicazione della catalisi eterogenea

D'altra parte i composti prodotti dall'industria della chimica fine sono in buona parte rappresentati da sostanze di origine aromatica; in questo quadro, poi un ruolo particolare ruolo è rivestito dai derivati dei composti fenolici. I fenoli, infatti costituiscono degli importantissimi building block per "la salute", per l'agrochimica, per la produzione di polimeri ad elevate performance, ecc...

## 2.2. Composti aromatici

I tre principali impieghi dei fenoli possono essere riassunti come:

1. Produzione di resine fenolo-formaldeide (PF) che consumano almeno un terzo della domanda totale di fenoli

2. La produzione di bisfenolo A (BPA), che assorbe circa il 25 % della domanda di fenolo ed è attualmente in continua crescita per via dell'importanza strategica rivestita da questo prodotto nella sintesi delle resine epossidiche, e di speciali prodotti come ad esempio gli HPSTs e ritardanti di fiamma alogenati.

3. La produzione di caprolattame attraverso la riduzione di fenolo a cicloesano.

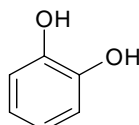
Piccole quantità di fenoli sono poi consumati anche per la produzione di:

- Anilina
- Acidi salicilico e p-idrossibenzoico
- Fenolftaleina e numerosi altri fine chemicals
- Alchilfenoli, tra i quali i più rilevanti sono 2,6-dimetilxilenoli (building block per la produzione di PPE) e gli alchil-fenoli usati ampiamente come disinfettanti o come fragranze.

Tra i composti aromatici prodotti dai fine chemicals una categoria molto importante è rappresentata dai composti ottenuti dai difenoli (o diidrossibenzene).

Esistono tre diidrossibenzene isomerici, rispettivamente:

- Catecolo, o pirocatecolo  
grado tecnico \$ 1.90, CP \$ 3.60

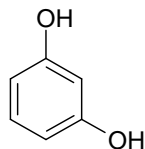




- Resorcinolo

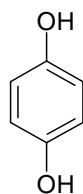
grado tecnico \$ 1.95, USP cristalli \$ 4.26

USP polvere \$ 4.50



- Idrochinone

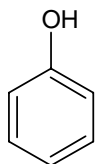
grado tecnico \$ 1.95, grado foto \$ 2.54



## 2.3 Fenolo

### 2.3.1 Proprietà chimico-fisiche

Il fenolo (idrossibenzene) è stato scoperto nel catrame di carbon fossile e, in condizioni ambiente si presenta come un solido cristallino bianco dal caratteristico odore.



Le sue proprietà chimico-fisiche sono riportate in tabella:

Peso molecolare	94,11 g/mol
Punto di fusione	40-42°C
Punto di ebollizione (P atm)	182°C
Densità (21°C)	1,0710 g/cm <sup>3</sup>
Flash point	79°C
Sensibilità	alla luce

### **2.3.2 Tossicologia**

Il fenolo provoca ustioni (R34) ed è tossico per contatto e per ingestione (R24/25). In caso di contatto con gli occhi lavarsi immediatamente ed abbondantemente con acqua, in caso di contatto con la pelle lavarsi immediatamente ed abbondantemente con glicole polietilenico (S28) in caso di incidente o malessere consultare immediatamente il medico (se possibile mostrargli l'etichetta) (S45). Il fenolo è facilmente assorbito attraverso la pelle e colpisce il sistema nervoso centrale. L'intossicazione da fenolo porta alla distruzione dei tessuti delle mucose, della parte superiore del tratto respiratorio, degli occhi e della pelle. L'inalazione può portare a spasmi, infiammazione e edema delle laringi e dei bronchi, polmonite chimica e edema polmonare. L'ingestione può provocare un collasso circolatorio, tachipnea, paralisi, convulsioni, coma, necrosi della bocca, ittero, morte per soffocamento e, qualche volta, per arresto cardiaco.

Questo prodotto non presenta particolari pericolosità legata alla sua reattività in quanto è stabile, non reagisce violentemente con acqua ma produce monossido e biossido di carbonio per combustione o decomposizione.

Evitare la contaminazione con forti agenti ossidanti, acidi forti e basi forti.

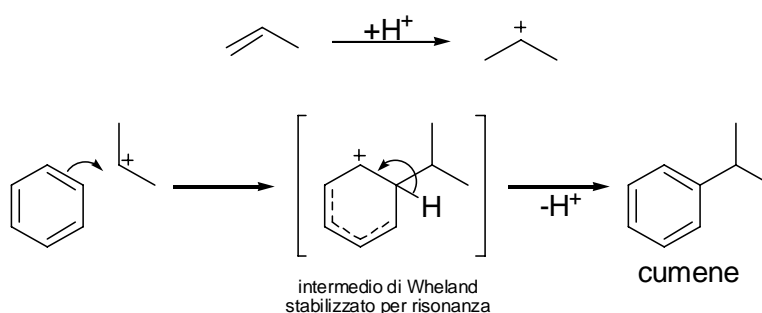
### 2.3.3 Produzione

Il fenolo può essere estratto dal catrame di carbon fossile e, ancora oggi, rimane una importante fonte di fenolo e dei suoi derivati alchilati. La crescente domanda di questo prodotto ha però richiesto vie alternative di sintesi, il primo metodo su larga scala si basava sulla solfonazione del benzene e la successiva fusione alcalina. Altri metodi sono stati sviluppati nella prima metà del ventesimo secolo.

#### 2.3.3.1 Produzione di fenolo da cumene

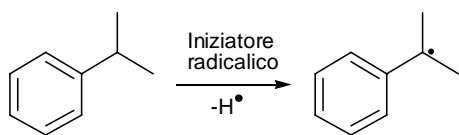
Il consumo di fenolo è andato crescendo a causa della sua importanza come materia prima per la produzione di resine fenoliche come il  $\epsilon$ -caprolattame e il bisfenolo A.

Nell' industria, il fenolo viene convenientemente preparato passando attraverso la formazione di un intermedio, il cumene o isopropilbenzene, partendo da benzene e propilene tramite una normale reazione di sostituzione elettrofila aromatica (in questo caso si tratta di un'alchilazione di Friedel-Crafts) catalizzata da un acido di Lewis quale l'alluminio tricloruro o l'acido fosforico, più economico del precedente e quindi industrialmente preferito; la reazione viene normalmente condotta in fase gassosa, a 250°C e alla pressione di 30 atmosfere. Il meccanismo è il seguente:

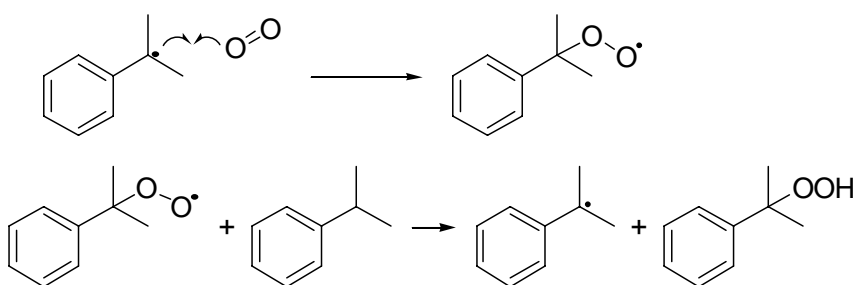


Lo stadio successivo prevede l'ossidazione del cumene da parte dell'ossigeno dell'aria in presenza di quantità catalitiche di iniziatore radicalico (benzoin perossido, ad esempio) ed in condizioni lievemente basiche (i doppietti elettronici sono stati omessi per chiarezza):

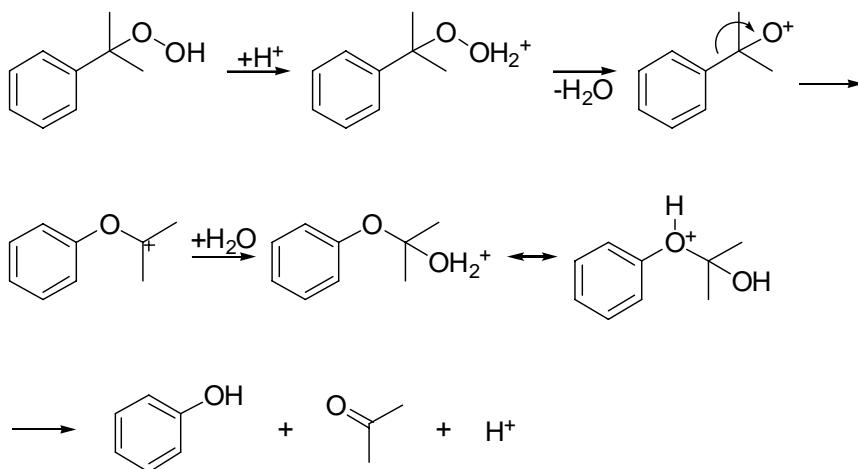
Innesco



Propagazione



Il cumene idroperossido viene quindi idrolizzato in ambiente acido per dare fenolo e acetone, tramite trasposizione dell'intermedio che si forma:



La conversione del cumene passa attraverso la formazione dell'idroperossido; la protonazione e la seguente trasformazione nel gruppo fenilico produce uno ione carbonio che è stabilizzato dall'etere fenilico presente come intermedio. Lo ione

reagisce poi per formare fenolo e acetone. Una reazione secondaria di tipo radicalico porta alla formazione di  $\alpha$ -metilstirene come sottoprodotto.

Questo tipo di processo è stato sviluppato dalla BP Chemicals e dalla Hercules, e modificato successivamente dalla Phenolchemie.

La reazione viene effettuata in due reattori, nel primo, che opera ad una temperatura di 90-100°C ed ad una pressione di 6 bar in aria, si ha la formazione del cumene idroperossido. Per aumentare la resa viene aggiunta una soluzione di soda (il valore di pH è 7-8). La resa finale è del 30% circa. Il cumene non convertito viene separato dall'idroperossido mediante distillazione e l'idroperossido viene concentrato fino al 90%.

La rottura catalitica del legame dell'idroperossido avviene con l'aggiunta del 0.1-2% di acido solforico al 40% alla temperatura di ebollizione della soluzione, la soluzione è raffreddata dall'evaporazione dell'acetone. Per evitare la formazione di sottoprodotti il tempo di contatto deve essere compreso tra 45-60 secondi.

Il prodotto di reazione è neutralizzato da una soluzione diluita di soda o una soluzione di fenolato e, dopo separazione del catalizzatore, la soluzione è separata nei suoi componenti tramite distillazione.

L'acetone grezzo viene distillato come prima frazione e raffinato tramite un lavaggio alcalino seguito da una distillazione per ottenere il prodotto puro. Dal fondo della prima colonna di distillazione viene recuperato il cumene e rimesso nel processo.

Il fenolo grezzo, ottenuto da una apposita colonna di distillazione, viene purificato tramite una distillazione estrattiva con acqua. Dopo la ridistillazione si ottiene fenolo puro al 99.9%

### **2.3.3.2 Metodi di sintesi alternativi**

Il più vecchio processo per la produzione di fenolo è basato sulla solfonazione del benzene. Questa strada è stata scoperta per primo da Faraday, che scoprì che il fenolo può essere ottenuto dall'acido benzensolfonico trattandolo con un fusione alcalina. Wurtz e Kekulé successivamente migliorarono il processo. Le industrie che hanno sviluppato questo processo sono la Monsanto e la Bayer. Il primo passaggio della sintesi è la solfonazione del benzene con acido solforico, generalmente si usa un

eccesso di acidi del 100%. Nel secondo step il prodotto della solfonazione è neutralizzato con idrossido di sodio o solfito di sodio. Il benzene solfonato, in forma solida o come soluzione concentrata, è scaldato con idrossido di sodio a 320-340°C. La soluzione alcalina del fenolato di sodio è neutralizzata con anidride carbonica o, nel processo Monsanto, con biossido di zolfo. Quando l'acqua viene separata per distillazione si ottiene fenolo puro.

I principali svantaggi del processo sono la formazione di una grande quantità di solfito di sodio e le condizioni di reazione, che risultano molto corrosive a causa delle fusioni alcaline. Inoltre il processo è di tipo semicontinuo.

Un altro metodo di sintesi del fenolo è l'ossiclorinazione del benzene seguita da un'idrolisi alcalina. Questo metodo di sintesi è stato scoperto da Dusart e Bardy e sviluppato dalla Raschig. Nel primo passaggio della sintesi il benzene è convertito a clorobenzene facendolo reagire con acido cloridrico in presenza di un catalizzatore a base di rame supportato su allumina, questo passaggio viene effettuato alla temperatura di 275°C. Per limitare i policlorobenzene la conversione di questo step è tenuta bassa, circa al 15%, e si opera in largo eccesso di benzene. Dopo la reazione la miscela viene separata nei suoi componenti, il benzene non convertito viene riciclato al reattore e i policlorobenzene vengono separati per recuperare l'o-/p-diclorobenzene. Nel secondo reattore il clorobenzene è convertito a fenolo utilizzando un catalizzatore a base di fosfato di calcio in presenza di vapore ed alla temperatura di 450-500°C. La conversione per passaggio è del 10-12%, ma riciclando il clorobenzene non convertito si ottengono delle conversioni sul processo del 90-93%.

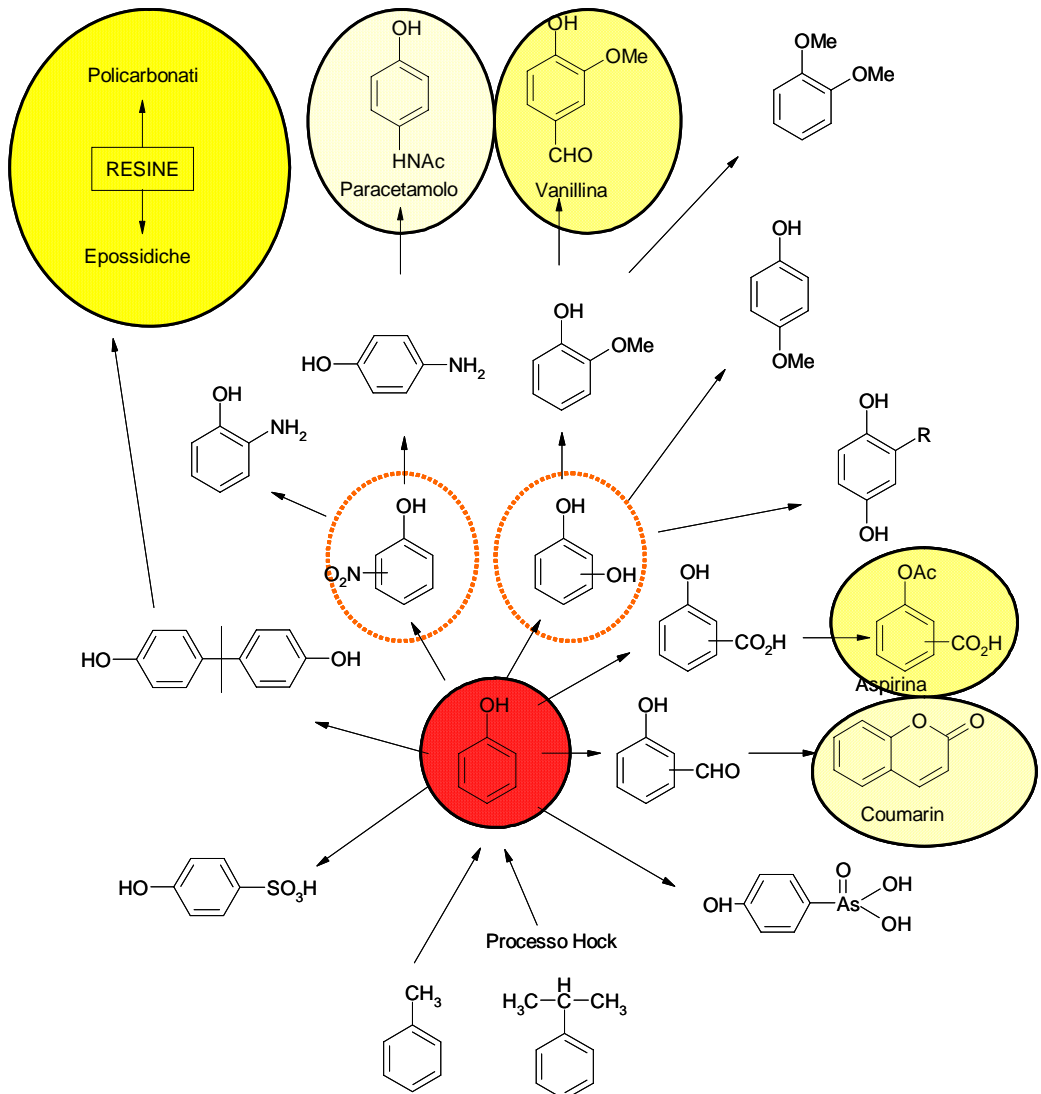
### **2.3.3.3 Utilizzi**

L'importanza del fenolo è dovuta al suo impiego come materia prima, infatti i derivati del fenolo sono usati nei più diversi campi industriali.

Dalla reazione del fenolo con acetone si può ottenere il bis-fenolo A e altri tipi di molecole utilizzate per la sintesi di resine.

Un'altra classe molto importante dei derivati del fenolo sono gli alchilfenoli, tra cui i più importanti commercialmente sono i metilati, i butilati e i fenoli aventi una catena alchilica lunga.

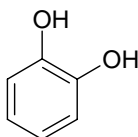
I derivati del fenolo sono usati come intermedi sintetici per la produzione di fragranze alimentari, profumi ma anche nel settore farmaceutico.



*Figura 2.4. Principali prodotti ottenuti dal fenolo*

## 2.4 Il catecolo

Il Catecolo (1,2-diidrossibenzene)



è un composto cristallino con odore tipicamente fenolico [3]. 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 per 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 da distillazioni a secco di tannini, lignina, legno e prodotti bituminosi.

### 2.4.1. Proprietà chimico-fisiche

Il catecolo forma cristalli incolori monoclini. Può essere sciolto facilmente in acqua fredda o tiepida ed in solventi organici idrofilici come etanolo o acetone. Si discioglie più difficilmente in solventi idrofobici quali il benzene od il cloroformio, necessitando infatti di un efficace riscaldamento.

Le proprietà chimico-fisiche del catecolo sono riportate in tabella 2.2.

Il catecolo dà luogo ad una colorazione verde intensa se posto a contatto con una soluzione di  $\text{FeCl}_3$ ; tale colorazione 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 ed è infatti utilizzato come reagente organometallico.

Ha deboli proprietà acide; forma infatti 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 il catecolo ed il Piombo acetato è usata per la sua analisi quantitativa e per la separazione del catecolo



dagli isomeri idrochinone e resorcinolo. E' il più forte riducente tra i tre isomeri benzendiolici tanto che può reagire con una soluzione contenente metalli pesanti facendoli passare allo stato elementare. L'1,2-benzochinone è ottenuto dalla mirata ossidazione del catecolo in presenza di ossido o carbonato di argento.

**Tabella .2.2.** *Proprietà chimico-fisiche del catecolo.*

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 <sub>1</sub>	7.5 x 10 <sup>-10</sup>
K <sub>2</sub>	8.4 x 10 <sup>-13</sup>

#### **2.4.2. Reattività**

Il catecolo partecipa a tutte le tipiche reazioni del fenolo. Può essere infatti alchilato, alogenato, nitrato, carbossillato e sulfonato vista la forte attivazione dell'anello dovuta alla presenza dei due gruppi -OH con effetto mesomero +M.

Reagisce con gli alcoli (in presenza di catalizzatori) e gli acidi (e loro derivati) per dare i rispettivi prodotti eterei ed esterei. Un gruppo funzionale aldeidico può essere introdotto sul nucleo aromatico dalla reazione di Reimer-Tiemman con cloroformio ed alcali, o attraverso l'addizione di acido gliossilico e successiva

decarbossilazione ossidativa. I gruppi idrossilici possono essere facilmente eterificati con i metodi usuali. A causa degli adiacenti gruppi idrossilici può dare ciclizzazioni ad esempio con diclorometano per ottenere metilendioxi-benzene 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.

Forma bis(diidrossifenil)metano dalla reazione di condensazione in presenza di formaldeide, e composti policiclici (es. alizarina) dalla condensazione con anidride ftalica. Può essere determinato direttamente in miscela contenete fenolo e gli altri benzendioli senza separazioni preventive.

### **2.4.3. Produzione industriale**

Il catecolo era prodotto in passato dalla distillazione a bassa temperatura del carbone, processo ormai completamente abbandonato.

I processi ad oggi utilizzati sono due:

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

Questo tipo di processo ha avuto uno sviluppo industriale a partire dal 1973. L'idrolisi viene condotta utilizzando una soluzione acquosa di idrossidi di sodio e bario. Il Bario è recuperato come carbonato e deve essere portato ad idrossido per essere reinserito nel ciclo produttivo. Questo passaggio, che complica ulteriormente il processo, è stato superato attraverso lo sviluppo di processi che utilizzano solo idrossidi alcalini. In questo caso, per esempio, una mole di 2-clorofenolo reagisce con 2.3 moli di idrossido di sodio (sol. acquosa all'8%) in presenza di solfato di rame (II) o ossido di rame (I) a 190 °C per 3 ore in una autoclave di rame. La miscela di reazione viene così neutralizzata con acido solforico. Il prodotto grezzo viene quindi estratto, il solvente recuperato, ed il catecolo viene purificato per distillazione. La conversione del 2-clorofenolo è del 96-99 % mentre la selettività in catecolo è del 81-86 [4].

La sintesi del catecolo tramite idrolisi del o-clorofenolo (\$ 2.00) è stata attualmente abbandonata per motivi economici; potrebbe essere ripresa in considerazione se aumentasse l'interesse nel sottoprodotto principale della reazione (o,o'-diidrossifenil etere).

#### **2.4.3.2. Idrossilazione del fenolo**

L'attuale processo industriale di produzione del catecolo, si realizza conducendo l'ossidazione diretta del fenolo con l'utilizzo di idroperossidi, con l'ottenimento di una miscela degli isomeri orto e para dei rispettivi difenoli. Ad oggi sono in funzione almeno tre grossi impianti di produzione che utilizzano questo tipo di processo; ognuno di essi, coperto da brevetto, differisce dall'altro 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 vista l'elevata sensibilità dei benzendioli formati alle reazioni consecutive di ossidazione.

- Nel processo *Rhone-Poulenc* il fenolo viene fatto reagire con acqua ossigenata al 70% con rapporto molare fenolo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> di 20:1; la reazione è condotta in presenza di acido fosforico e di una quantità catalitica di acido perclorico ad una temperatura di 90°C. Catecolo ed idrochinone sono ottenuti in un rapporto di 3:2 ad una conversione del fenolo del 5 % [5]. La reazione procede attraverso intermedi elettrofilici; l'acido fosforico svolge il ruolo di mascherante rispetto alle tracce di ioni metallici presenti in reazione che darebbero luogo a reazioni secondarie quali la formazione di resorcinolo per via radicalica. L'acido fosforico e perclorico sono rimossi dall'ambiente di reazione attraverso un lavaggio con acqua, dopo il quale la miscela è simultaneamente estratta con etere diisopropilico, distillata e continuamente separata.

- Il processo *Brichima* utilizza composti metallici come catalizzatori (es. piccoli quantitativi di ferrocene e/o sali di cobalto) ed il fenolo viene fatto reagire con una soluzione acquosa di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 60 % a 40°C. La conversione del fenolo è del 10 % circa; catecolo ed idrochinone sono prodotti in un rapporto di 1.5-4.1 [6]. La reazione avviene per via radicalica ed è estremamente veloce.

- Nel processo *Ube Industries* l'idrossilazione diretta del fenolo è condotta attraverso l'utilizzo di perossidi chetonici sintetizzati in situ da

chetoni ed acqua ossigenata in presenza di un catalizzatore acido [7-8]. 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Il perossido formato in situ reagisce rapidamente ed elettrofilicamente con il fenolo; catecolo ed idrochinone sono ottenuti con un rapporto molare di 3:2 con conversione del fenolo del 90%. Per il processo viene usata solo una piccolissima quantità di catalizzatore, cosicchè sono minimizzati in modo rilevante i fenomeni di corrosione; la miscela di reazione può quindi essere distillata senza la rimozione di altre specie disciolte. Il componente chetonico utilizzato viene recuperato nelle fasi di distillazione e riciclato.

- Sono stati brevettati anche processi nei quali l'idrossilazione del fenolo viene condotta in presenza di catalizzatori come ad esempio, acidi forti o

- SO<sub>2</sub> con soluzioni di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> non acquose [9-10]. I peracidi formati in situ dagli acidi carbossilici ed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o sintetizzati per ossidazione con aria di aldeidi, sono utilizzati come agenti ossidrilanti. Nel caso dell'idrossilazione condotta usando acido per acetico (sintetizzato attraverso autoossidazione di acetaldeide), devono essere impiegati reagenti chelanti e fosfati come additivi che aumentano la resa a benzendioli. Ad ogni modo per via dei problemi di separazione dei prodotti, di corrosione degli apparati, il processo via peracidi non è mai stato realizzato industrialmente.

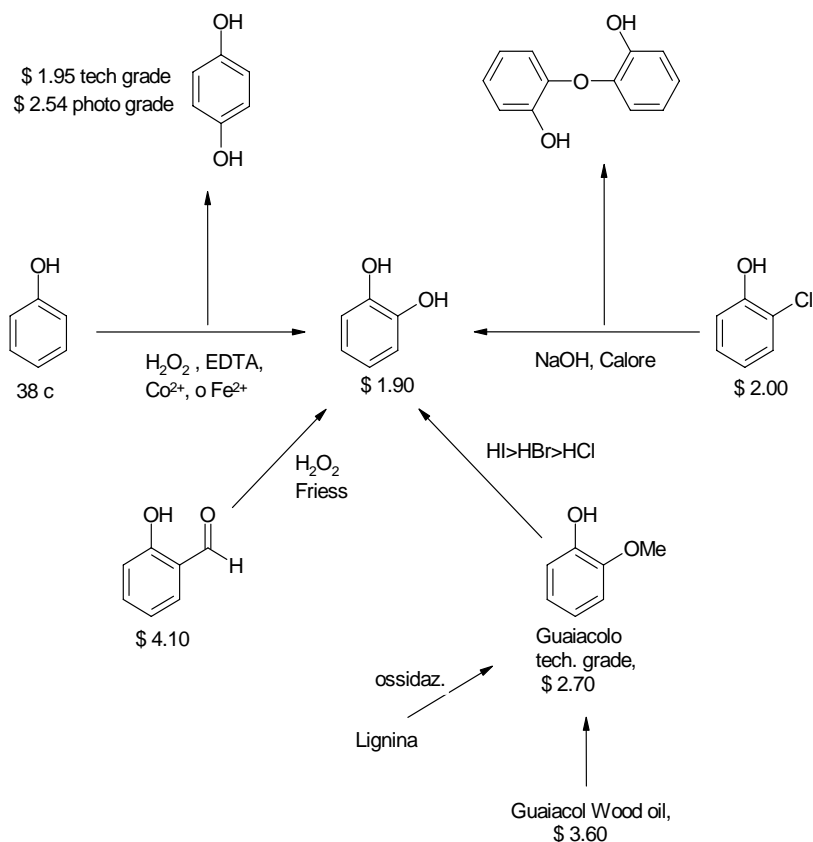


Figura 2.5. Possibili vie di produzione del catecolo

• Il processo *Enichem* [11], più recente, utilizza invece 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 viene perciò utilizzata direttamente ai fini del processo. Catecolo ed idrochinone sono prodotti in uguale quantità.

I metodi di separazione e purificazione utilizzati nei processi appena descritti sono essenzialmente gli stessi. In pratica la miscela di reazione è separata per distillazione in una serie di colonne. L'acqua è rimossa, 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. Altri processi**

Di recente è stato pubblicato un brevetto secondo il quale è possibile ottenere catecolo con una selettività del 90% attraverso la deidrogenazione dell'1,2-cicloesandiolo con un sistema catalitico a base di Pd/Te ad una temperatura di 300°C [12]. Il catecolo è formalmente presentato come l'unico prodotto del processo. Il catecolo può essere preparato dalla salicilaldeide (§ 4.10) attraverso un riarrangiamento degli epossidi di Fries, ma anche in questo caso l'aspetto economico della reazione non è competitivo con la idrossilazione diretta del fenolo. Infine il catecolo può 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 con cloruro di alluminio
3. idrolisi di 2-amminofenoli usando acidi alogenidrici.

### **2.3.4. Impiego del Catecolo**

Gli impieghi del catecolo sono molteplici; nello schema di figura 2.6. ne sono riportati alcuni, tra cui anche quello di interesse per il lavoro di questa tesi. Il catecolo può essere monometilato a GUAIACOLO e dimetilato a veratrolo, convertito a 4-*t*-butilcatecolo (§ 2.32), (impiegato come inibitore nella vinil-polimerizzazione e come antiossidante) che sottoposto alla reazione di Reimer-Tiemann produce la protocatecolaldeide impiegata come intermedio nella sintesi di *d,l*-epinefrina e dopa. Il monoetil etere di catecolo può essere usato per preparare l'etilvanillina o il bourbonal per mezzo di 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 nel campo dello sviluppo fotografico, nella produzione di antiossidanti, o come reattivo analitico. Da esso derivano però molti altri prodotti con larghi utilizzi commerciali: primi fra tutti, appunto, il guaiacolo (2-metossi fenolo) ed il veratrolo (1,2-dimetossi benzene) entrambi ottenibili per O-metilazione. Dal guaiacolo si ottiene infatti 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) derivante dal 2-etossi fenolo (O-etilato del catecolo) non è disponibile in natura ed il suo potere aromatizzante è di 3-4 volte superiore alla vanillina tradizionale. Vi sono anche moltissimi altri prodotti aromatizzanti ottenuti dal catecolo, o suoi derivati, che rivestono un importante ruolo commerciale come fragranze nell'industria dei profumi (es. 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 di polimerizzazione durante la produzione e lo stoccaggio di monomeri facilmente polimerizzabili come stirene e butadiene.

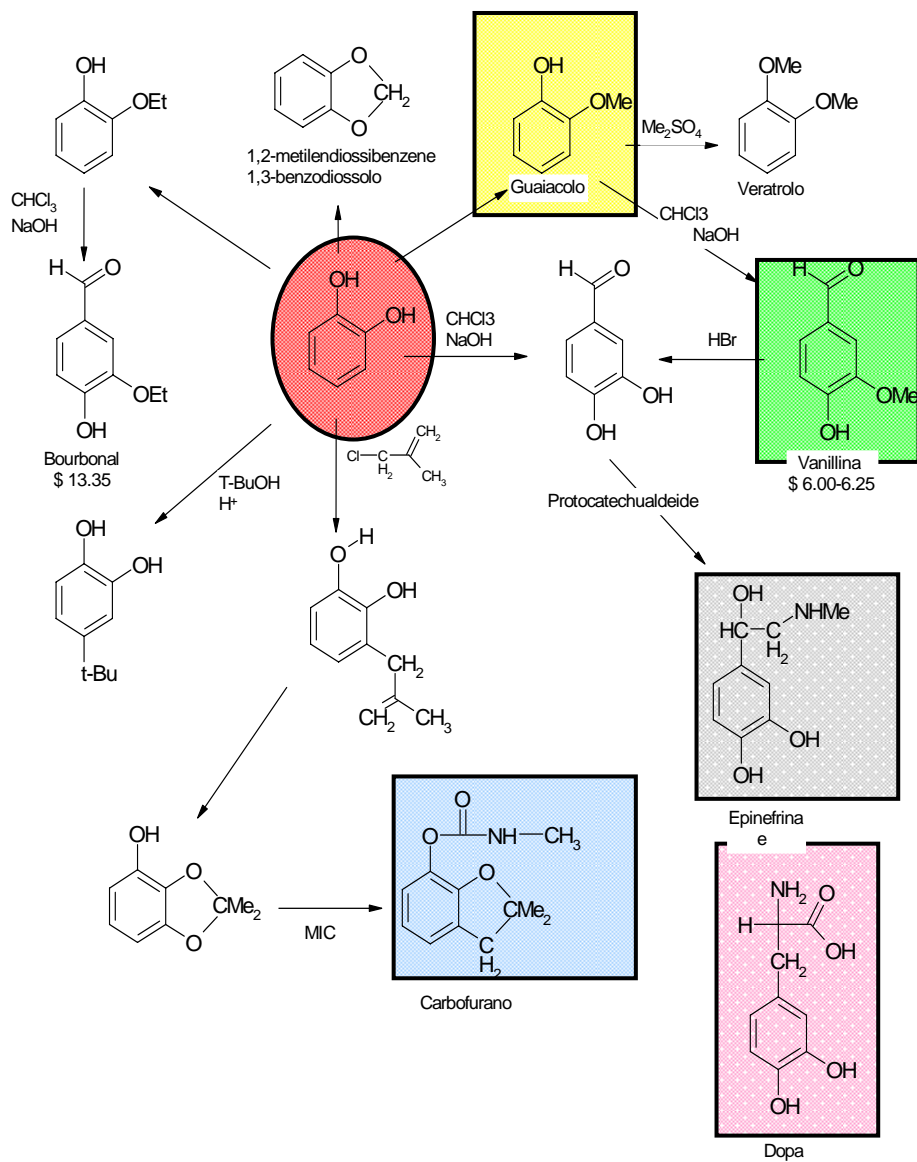


Figura 2.6. Impieghi del Catecolo



### **2.4.5. Tossicologia**

Il catecolo è facilmente assorbito dal tratto gastrointestinale ed attraverso la pelle e 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 tale sostanza induce ad una forte depressione del sistema nervoso centrale ed a ipertensione vascolare accentuata. Provoca, a 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.

*Tabella 2.3. Dati tossicologici del catecolo*

<b>Parametro tossicologico</b>	<b>Valore dichiarato</b>
LD <sub>50</sub> (orale, nel ratto)	3890 mg/Kg
LDL <sub>0</sub> (sottoc., nel ratto)	200 mg/Kg
LD <sub>50</sub> (sottoc., nel topo)	247 mg/Kg
Valore limite di soglia	5 ppm

### **2.4.6. Aspetti economici**

Il consumo di catecolo nel mondo, nel 1990, era stimato 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 [13]. Dal 1990 ad ora 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 rivelato non più sufficiente ed economicamente svantaggioso per soddisfarne la domanda mondiale. Si può infatti affermare che oggi gran parte della produzione di catecolo è ormai orientata in questa direzione, tanto che le maggiori aziende produttrici stanno sviluppando impianti integrati per la sintesi del catecolo, seguiti dalla sua trasformazione a guaiacolo e successiva produzione di

vanillina. Ciò 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.

## **2.5 Resorcinolo**

### **2.5.1 Caratteristiche chimico-fisiche**

Il resorcinolo si presenta, in condizioni di temperatura ambiente e pressione atmosferica, come un solido bianco. Le sue caratteristiche chimico-fisiche sono riportate in tabella:

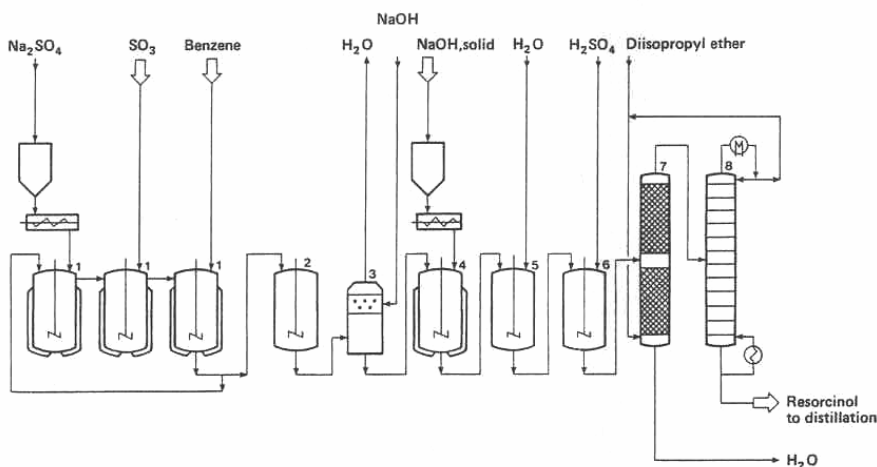
Peso molecolare	110,11 g/mol
Punto di fusione	109112°C
Punto di ebollizione (P 16mm Hg)	178°C
Densità (21°C)	1,0710 g/cm <sup>3</sup>
Flash point	79°C
Sensibilità	alla luce

### **2.5.2. Produzione del resorcinolo**

Il primo processo di produzione del resorcinolo risale al 1868, si deve a Wihelm Körner e consiste in una fusione alcalina di iodofenolo. Attualmente, la produzione industriale è basata sul processo Hoechst in cui si parte dall'acido benzeno-disolfonico e si produce resorcinolo mediante fusione alcalina, oppure si usa m-diisopropilbenzene come materiale di partenza e su di esso si effettua un'ossidazione a resorcinolo analogamente a quanto avviene nel processo di Hock's per la sintesi dei fenoli.

Nel processo di Hoechst (Figura.18) si fanno reagire SO<sub>3</sub> liquida, benzene ed Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, che serve per evitare la crescita di solfoni, a 150°C e si ottiene come prodotto l'acido 1,3 benzendisolfonico il quale è neutralizzato in un essiccatore a letto fluidizzato con soda caustica concentrata. Successivamente si effettua una fusione con

NaOH solido in un reattore riscaldato elettricamente a 350°C da cui si ottiene il sale disodico del resorcinolo disciolto in acqua. Dopo acidificazione con acido solforico, il resorcinolo è estratto dalla fase acquosa con un solvente appropriato, che può essere l'etere diisopropilico, e purificato con una distillazione vacuum.



1 Cascade reactor; 2 Dosing vessel; 3 Fluidized bed dryer; 4 Fusion reactor; 5 Dissolution vessel; 6 Precipitation vessel; 7 Extraction column; 8 Distillation column

*Figura 18. Processo di Hoechst.*

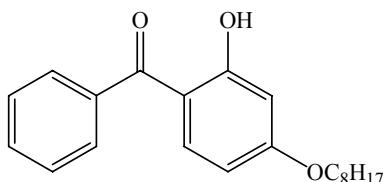
In seguito al vasto utilizzo di reagenti inorganici nel processo di Hoechst, sono stati fatti molti tentativi per sostituirlo con un processo completamente organico. La scissione ossidativa di m- diisopropilbenzene in acetone e resorcinolo non ha trovato grande diffusione per una serie di motivi fra i quali ricordiamo l'elevato numero di sottoprodotti possibili, la bassa velocità di reazione, l'instabilità del diperoossido che si traduce in attenzione speciale alle norme di sicurezza.

### 2.5.3. Utilizzi commerciali del resorcinolo e suoi derivati.

Le resine derivanti dal resorcinolo, ottenute per reazione con la formaldeide, trovano impiego come adesivi speciali nelle industrie che trattano legname. Inoltre è

utilizzato, spesso in combinazione con lattici a base di vinilpiridina, come agente aggregante per stringere cavi di acciaio.

Il resorcinolo è un reagente di base per la reazione che porta alla produzione del 2,4-diidrossibenzofenone da cui si ottiene soprattutto il 2-idrossi-4-octilossibenzofenone (Figura 19) che è una delle più importanti sostanze assorbenti di radiazioni UV, impiegata per stabilizzare film poliolefinici e materiali plastici in generale.



*Figura 19. 2-idrossi-4-octilossibenzofenone.*

## **2.6. Eteri Fenolici**

Gli eteri fenolici sono composti organici di formula generale Ar-O-R dove Ar rappresenta un sostituente o un gruppo fenilico non sostituito e R un gruppo alifatico, sostituito o no, o un gruppo aromatico. La maggior parte degli eteri fenolici ha un odore piacevole, con odori caratteristici. Alcuni eteri fenolici sono importanti intermedi o prodotti finiti dell'industria delle fragranze e degli aromi. Gli eteri fenolici di minor peso molecolare sono generalmente liquidi senza colore insolubili in acqua e solubili in solventi organici.

### **2.6.1. Proprietà Chimiche e metodi di preparazione**

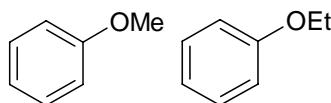
Il legame etereo in questo tipo di composti è molto stabile; il legame carbonio-ossigeno in eteri completamente aromatici (come ad esempio il difenil etere) viene rotto solo in condizioni molto drastiche, come ad esempio con composti alcalini e in condizioni di altissime temperature e pressione. Contrariamente a questo, il legame carbonio-ossigeno nell'anisolo, per esempio, è rotto per trattamento con forti acidi come HI, per formare fenolo e alchil ioduro. Il gruppo metilico stericamente ingombrato può essere rotto selettivamente con  $\text{BCl}_3$ . L'anello fenilico è suscettibile

di reazioni di sostituzioni, incluso idrossilazione, nitratura, alogenazione, e solfonazione. Gli eteri fenolici possono essere alchilati o acilati attraverso reazioni di Friedel-Crafts [14].

Gli eteri fenolici possono essere preparati attraverso reazione di fenoli con alchil o aril alogenuri (preferibilmente cloruri) in mezzo acquoso debolmente basico (sintesi degli eteri di Williamson). Per la preparazione di eteri fenolici con una catena corta come gruppo alchilico, i dialchil solfati sono spesso impiegati come agenti alchilanti. Il secondo gruppo alchilico presente nei monoalchilsolfati può essere convertito ad alte temperature. Un altro metodo per la preparazione degli eteri aromatici-alifatici è l'eterificazione di fenoli con alcoli alifatici in presenza di uno scambiatore ionico acido; (questa reazione è di solito realizzata utilizzando un eccesso di fenolo al fine di evitare la formazione del dialchil etere [15-16].

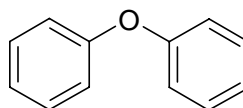
### 2.6.2. Fenil-eteri rappresentativi

- *Fenil metil etere e fenil etil etere;*



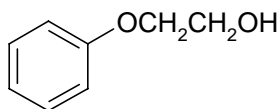
sono entrambe impiegati nella sintesi di molto composti organici, tra cui fragranze e prodotti farmaceutici, oltre che come solventi.

- *Difenil etere;*



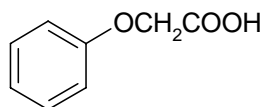
questo composto possiede l'aroma tipico dei gerani, e si forma come sottoprodotto nell'idrolisi ad alta pressione del clorobenzene. Oltre ad essere impiegato nella produzione di fragranze e di molti composti organici, viene anche utilizzato nella produzione di poliesteri ritardanti di fiamma.

- *2-fenossietanolo:*



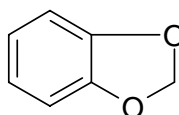
Il 2-fenossietanolo è conosciuto sotto il nome commerciale di Cellosolve come solvente per la cellulosa acetato. Trova largo impiego, oltre che come solvente, nella produzione di plasticizzanti, di fragranze e di farmaceutici. Nel settore dell'industria dei profumi il composto trova ampio spazio come agente fissatore.

- *Acido fenossiacetico;*



questo composto ha il classico odore del miele, ed è ottenuto per reazione tra il fenolo e l'acido cloroacetico in mezzo acquoso basico diluito. L'acido fenossiacetico è un intermedio per fragranze, additivi ed è impiegato come materia di partenza per la sintesi della penicillina V.

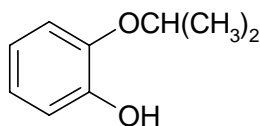
- *1,3-Benzodiossolo;*



questo composto è preparato per reazione tra il catecolo e dialogenometano, per esempio, impiegando soluzioni acquose concentrate in presenza di sali di fosfonio. L'1,3-benzodiossolo è un importante intermedio

nella sintesi organica, in particolare per quanto riguarda la preparazione di alcaloidi.

- *2-Isopropossifenolo;*



ottenuto per monoeterificazione del catecolo con isopropil alogenuri in presenza di sali di metalli alcalini con catalizzatori a trasferimento di fase, impiegato come materiale di partenza per la sintesi del pesticida Propoxur (2-isopropossifenil metilcarbammato).

- 2-metossifenolo (Guaiacolo);

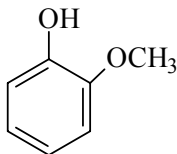
in natura si trova presente in molti oli essenziali e anche in fragranze ed in alcuni cibi.

E' un importante intermedio sintetico nell'industria degli aromi e delle fragranze, oltre che nell'industria farmaceutica.

## 2.7. Guaiacolo

### 2.7.1. Caratteristiche chimico-fisiche

Il Guaiacolo (1-idrossi-2-metossi benzene)



a condizioni ambiente, appare sottoforma di cristalli incolori con un tipico odore fenolico dolciastro. Le sue proprietà chimico-fisiche sono riportate in tabella 2.4.

**Tabella 2.4.** Proprietà chimico-fisiche del guaiacolo

Peso molecolare	124.14 g/mol
Punto di fusione	28°C
Punto di ebollizione (P atm.)	205°C
Densità (21 °C)	1.129 g/ml
Indice di rifrazione	1.5429
Flash point	82 °C
Fraasi di rischio	R 22, R 36/38, S 2, S26
Sensibilità	all'aria, alla luce

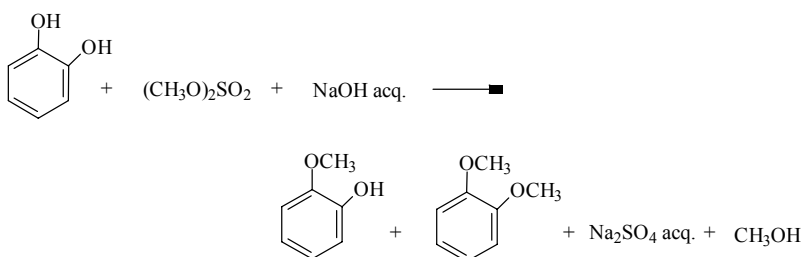
In natura il guaiacolo si trova in molti oli essenziali ed in una grande varietà di prodotti commestibili.

### 2.7.2. Produzione industriale

Il guaiacolo può essere estratto, anche se in quantità ridotta (circa il 5 % del totale), dalla frazione di oli pesanti ottenuta dalla distillazione del catrame vegetale. Il processo di estrazione da tale frazione, che distilla tra i 130 ed i 270°C, è però assai dispendioso: i numerosi fenolderivati copresenti, aventi caratteristiche chimico-fisiche molto simili, rendono difficoltosa la fase di separazione. La frazione più ricca in guaiacolo distilla tra i 200 ed i 210°C [17]. I metodi industriali attualmente in uso per la sintesi del guaiacolo prevedono la mono-alchilazione all'ossigeno del catecolo (1,2-diidrossibenzene); si utilizzano, a tale scopo, reattivi alchilanti come metil-alidi, dimetil solfato o dimetil carbonato. I processi sono condotti in fase liquida con catalisi omogenea. Oggi la ricerca mira allo sviluppo di nuovi processi industriali che operino in fase gas con catalisi eterogenea, con lo scopo di semplificare notevolmente le fasi di produzione e separazione dei prodotti, abbattendo così in modo decisivo i costi di produzione (da notare che scopo del lavoro di tesi è appunto lo studio del processo di sintesi del guaiacolo per metilazione diretta del catecolo con metanolo, in fase gas, con l'utilizzo di opportuni catalizzatori).

#### 2.7.2.1. Produzione via Dimetilsolfato (DMS)

In questo processo di produzione industriale il catecolo viene O-metilato in reattori solitamente discontinui, in fase liquida, con DimetilSolfato  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$  in presenza di NaOH disciolta in acqua.



**Figura 2.7.** Produzione Guaiacolo via DMS

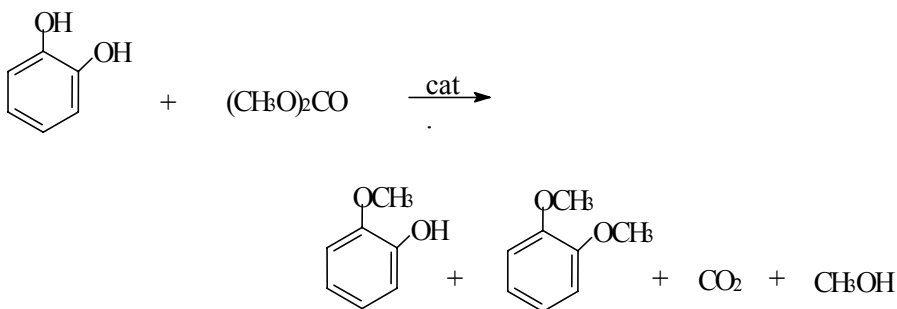


La reazione viene condotta a pressione atmosferica mentre la temperatura, inizialmente tenuta attorno ai 45-50°C giunge verso fine reazione agli 80-85°C. La conversione del catecolo può raggiungere il 98% con una selettività di circa il 70%. I sottoprodotti della reazione sono molteplici e possono essere suddivisi in due gruppi principali: quelli derivanti da reazioni di metilazione parallele o consecutive a quella principale e quelli inevitabilmente ottenuti dalla reazione principale. Del primo gruppo fanno parte il veratrolo (1,2 dimetossi benzene), ottenuto in maggiore quantità, ed i composti ottenuti per metilazione diretta all'anello aromatico (metil catecolo, metil guaiacolo ecc); la loro presenza incide negativamente sui costi di produzione sia per il consumo di materie prime sia per i costi e le difficoltà aggiuntive prodotte nelle fasi di separazione. Essendo sottoprodotti paralleli o consecutivi la loro quantità e distribuzione può essere modificata e controllata variando le condizioni di reazione: per minimizzare ad esempio i consecutivi occorrerebbe lavorare a conversioni più basse ma i costi di separazione e successivo riciclo sono da considerarsi troppo onerosi. Tra i sottoprodotti ottenuti dalla reazione principale abbiamo il solfato di sodio, ottenuto direttamente e stechiometricamente dal DMS dopo reazione. La sua presenza nelle acque di processo comporta ingenti costi in termini di trattamento reflui per giungere al loro scarico in conformità alle normative vigenti. Questo processo ha, come punto di forza, l'estrema reattività del DMS, che permette di lavorare a condizioni di reazione estremamente blande. Il reattivo ha una efficienza di reazione molto buona: si utilizzano, statisticamente, 1.4-1.5 gruppi metilici per molecola.

A suo sfavore va invece la tossicità del DMS, incluso dalle normative in vigore tra le sostanze tossiche, con conseguenti obblighi ed oneri da sopportare, in fatto di sicurezza, durante le operazioni di trasporto, stoccaggio, ed utilizzo. Il processo richiede inoltre una forte diluizione della miscela di reazione utilizzando solventi organici (aumento dei volumi da trattare, reattore ecc.) e l'utilizzo di un largo eccesso di soluzione acquosa alcalina.

### 2.7.2.2. Produzione via Dimetilcarbonato (DMC)

Il reattivo metilante utilizzato per questo processo è appunto il dimetilcarbonato  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$ :



**Figura 2.8.** Produzione Guaiacolo via DMC

Anche in questo caso i reattori utilizzati sono batch discontinui ma le condizioni di reazione adottate sono più drastiche rispetto a quelle impiegate nel processo via DMS: la reazione è condotta a 150-160°C e ad una pressione di circa 13 bar, in presenza di catalizzatori basici. La conversione del processo non viene portata al di sopra del 30% per problemi di selettività, dovuti alle numerose reazioni consecutive di metilazione presenti. Tra i sottoprodotti, formati in bassissime quantità, spicca il veratrolo, ottenuto come consecutivo e di difficile separazione dal guaiacolo. I principali vantaggi che contraddistinguono questo processo da quello via DMS derivano innanzitutto dal fatto che l'agente metilante non è tossico né corrosivo e non richiede dunque accorgimenti ed oneri di sicurezza particolari. Inoltre, dato che i sottoprodotti dovuti dalla reazione principale sono  $\text{CO}_2$  e metanolo, non si hanno effluenti da smaltire o trattare. Il metanolo ottenuto come sottoprodotto da DMC può essere inoltre recuperato ed utilizzato nella stessa sintesi del DMC. I reagenti non convertiti sono facilmente recuperati e riciclati a processo. Gli aspetti che incidono negativamente sul processo sono invece principalmente due: la scarsa reattività del DMC, che porta a condurre la reazione in condizioni più spinte rispetto a quello via DMS, ed il fatto che, per ogni molecola di DMC, un solo metile viene effettivamente utilizzato nella reazione, con bassissima efficienza per passaggio. A tutto ciò si vanno

a sommare gli elevati costi del DMC come del DMS, che vanno ad influire negativamente sull'economia di entrambi i processi.

### **2.7.2.3. Possibili processi alternativi**

Negli ultimi anni, la crescente richiesta del mercato registrata a favore del guaiacolo, soprattutto dovuta al suo crescente impiego nella produzione di vanillina di sintesi, ha determinato una forte spinta verso lo sviluppo di nuovi processi industriali capaci di minimizzare i costi rispetto alle produzioni via DMS e DMC. L'ipotesi oggi più seguita è quella di passare ad un processo in fase gas, in catalisi eterogenea, che permetterebbe di semplificare notevolmente le fasi di separazione e di ridurre i costi di purificazione e smaltimento. Si potrebbero inoltre utilizzare reattivi metilanti disponibili ed a basso costo, come il metanolo o il dimetiletere, risolvendo gran parte degli aspetti che rendono assai onerosi i costi di produzione via DMS e DMC. In questo contesto si inserisce questo lavoro di tesi che ha come oggetto lo studio di un nuovo processo di sintesi del guaiacolo condotto in fase gas, in catalisi eterogenea, per metilazione diretta del catecolo con metanolo.

### **2.7.3. Utilizzi principali del guaiacolo**

Il guaiacolo è uno dei più importanti intermedi sintetici nel settore degli aromatizzanti alimentari e delle fragranze, ma trova anche numerosi impieghi nel campo farmaceutico. Il forte incremento della domanda di guaiacolo degli ultimi anni è però da attribuire soprattutto al suo impiego nella sintesi della vanillina, il cui processo di produzione naturale dalla materia vegetale non è oggi più in grado di soddisfare le richieste del mercato. La disidratazione del guaiacolo e della glicerina produce il guaiacolo gliceril etere, un ingrediente impiegato per la medicazione della tosse. La reazione del guaiacolo con un reagente alchilante porta ai p-allil derivati noti come eugenoli, e l'analoga reazione con il dimetil etere del catecolo, o veratrolo, produce il metil euenolo. Entrambe i derivati allilici subiscono isomerizzazione ai sistemi coniugati di isoeugenolo e metil isoeugenolo rispettivamente. Tutti i derivati C3 degli eteri di catecolo sono usati come fragranze e profumi e sono anche isolati dagli olii essenziali. Per esempio l'eugenolo è isolato da garofani ed olii essenziali di chiodi di garofano, usati in particolare come analgesici dentali. L'ossidazione

dell'isoeugenolo e del metil isoeugenolo con permanganato di potassio produce la vanillina e la veratraldeide rispettivamente. Questi e altri derivati dei precedenti composti sono sottoposti alle convenzionali trasformazioni sintetiche al fine di arrivare alla fine a dei building block per i farmaceutici e per altri prodotti fine chemicals. Altri derivati del guaiacolo noti da tempo in chimica farmaceutica sono la Guafenesina ed il Metacarbamolo; d'altra parte dal veratrolo (il catecolo dieterificato) derivano prodotti molto importanti nel settore farmaceutico come la Metildopa, la Papaverina e il Verapamil.

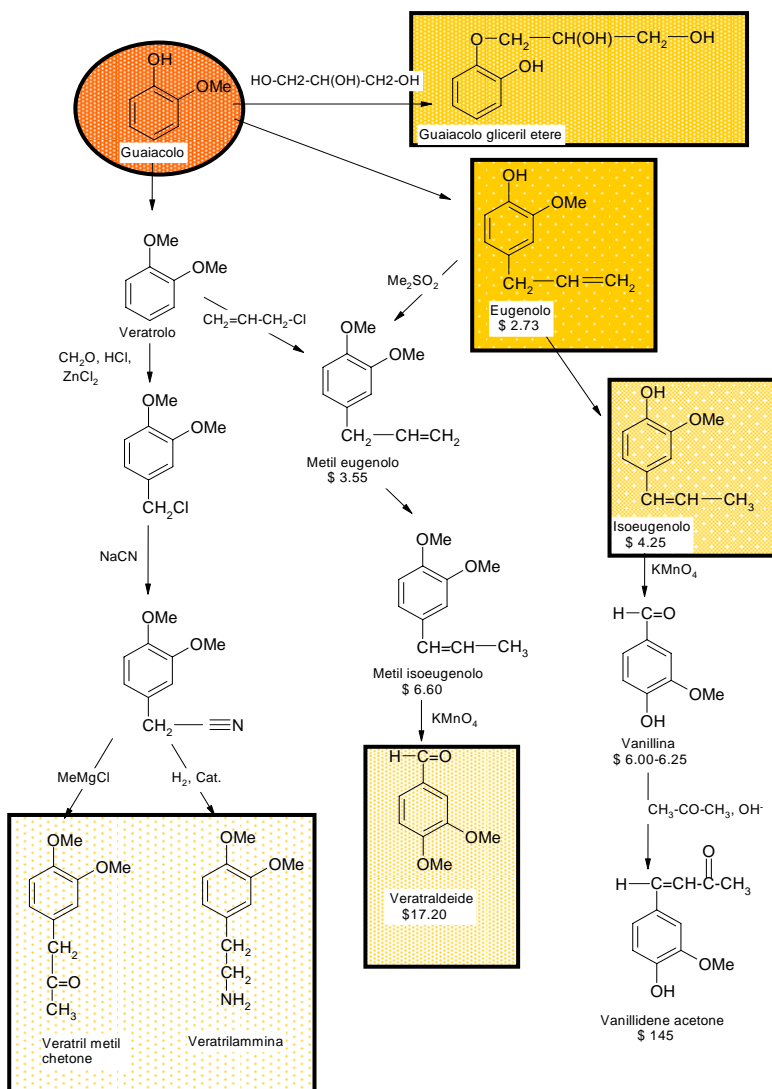
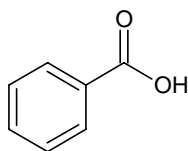


Figura 2.9. Possibili impieghi del Guaiacolo

## 2.8 Acido benzoico

### 2.8.1 Caratteristiche chimico-fisiche

È un solido bianco in forma pulverulenta o granulare. L'acido benzoico è un acido carbossilico aromatico, leggermente solubile in acqua e solubile in etanolo, molto solubile in benzene ed acetone. La sua soluzione acquosa è debolmente acida. Si può trovare naturalmente in alcune piante o resine ed è stato addirittura trovato in alcuni animali.



Le sue proprietà chimico fisiche sono riportate in tabella:

Peso molecolare	122,12 g/mol
Punto fusione	da 121 a 125°C
Punto ebollizione	249°C
Flash point	121°C

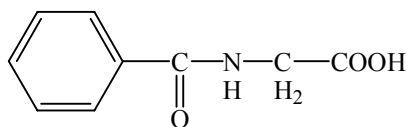
### 2.8.2 Tossicologia

L'acido benzoico è nocivo per ingestione (R:22) ed è un irritante per gli occhi, le vie respiratorie e la pelle (R:36/37/38) . In caso di contatto con gli occhi lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico. La sostanza può essere assorbita nell'organismo per inalazione e per ingestione. L'acido benzoico se inalato provoca tosse e mal di gola quindi bisogna proteggere le vie respiratorie quando lo si usa. A contatto con la cute provoca arrossamenti, sensazione di bruciore e prurito quindi bisogna usare dei guanti protettivi. Se ingerito provoca dolori addominali, nausea e vomito, in questo caso bisogna risciacquare la bocca ed indurre il vomito solo alle persone coscienti e sottoporre all'attenzione di un medico.

### 2.8.3 Produzione di acido benzoico

I derivati del toluene sono ottenuti principalmente attraverso reazioni sul gruppo metilico. È questo il caso dell'acido benzoico, prodotto mediante reazione di ossidazione sul gruppo metilico.

Come è accaduto per molte sostanze organiche, anche l'acido benzoico fu scoperto per la prima volta in una materia prima rinnovabile, chiamata gomma benzoica, da Blaise de Vigenère nel Sedicesimo secolo. Altri studi vennero successivamente compiuti da Carl Wilhelm Scheele nel 1755 su questa materia prima che rimase la principale fonte di acido benzoico medicinale fino a circa la metà del Diciannovesimo secolo. La prima sintesi tecnica dell'acido benzoico, introdotta nel 1863, si basava sul naftalene e presentava l'anidride ftalica come intermedio. Nel 1877, August Wilhelm von Hofmann sintetizzò l'acido benzoico partendo dall'acido ippurico (Figura 15), che è una sostanza presente nelle urine degli erbivori.



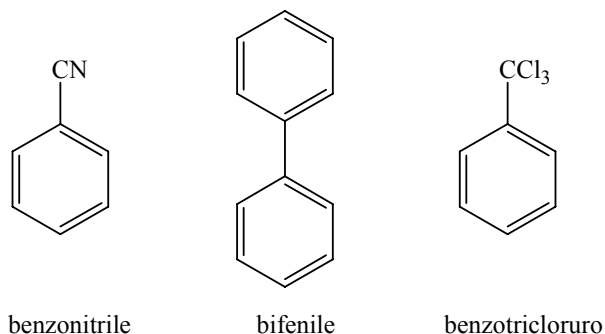
*Figura 15. Acido ippurico.*

La produzione dell'acido benzoico partendo dal naftalene, praticata fino alla fine della seconda guerra mondiale, avviene in un passaggio senza l'isolamento dell'intermedio cioè dell'acido ftalico. L'ossidazione del naftalene è condotta a 340°C con ossido di zinco. In queste condizioni si verifica la decarbossilazione dell'acido ftalico in fase gas. Comunque, la conversione di questa reazione non è completa ed è necessario effettuare una separazione dell'acido benzoico dall'acido ftalico, che è realizzata dissolvendo quest'ultimo in acqua.

Anche la decarbossilazione dell'acido ftalico in fase liquida porta alla produzione di acido benzoico e in questo processo, sviluppato dalla Monsanto, l'anidride ftalica liquida è convertita su ossido di nickel o di rame con introduzione di vapore a 220°C.

Attualmente l'acido benzoico è prodotto su scala commerciale esclusivamente per ossidazione del toluene con aria. Altri processi, come l'idrolisi del benzonitrile

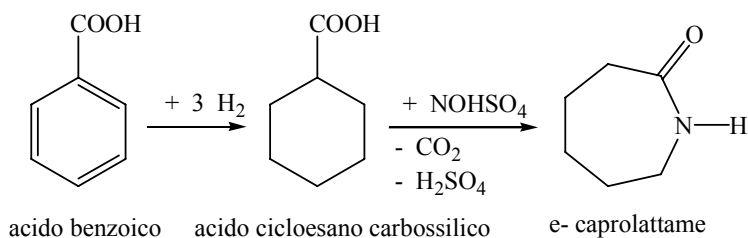
(Figura 16), ossidazione del bifenile (Figura 16), idrolisi del benzotricloruro (Figura 16), non sono utilizzabili su scala industriale in quanto meno efficienti.



*Figura 16. Reagenti per processi alternativi di produzione dell'acido benzoico.*

#### 2.8.4 Utilizzi commerciali dell'acido benzoico e suoi derivati

Il campo principale di applicazione dell'acido benzoico è la produzione del fenolo anche se questo sbocco commerciale ha perso importanza negli ultimi anni. Inoltre l'acido benzoico è utilizzato per la produzione di cloruro di benzoile e sodio benzoato. In Italia l'acido benzoico è anche usato come materia prima per la produzione di  $\epsilon$ - caprolattame, in un processo sviluppato dalla Snia Viscosa (Figura 17) che consiste in un'idrogenazione dell'acido benzoico a 170 °C e 15 bar su un catalizzatore a base di palladio, purificazione dell'acido cicloesano carbossilico per distillazione e successiva reazione con acido nitrosilsolforico per dare  $\epsilon$ - caprolattame.



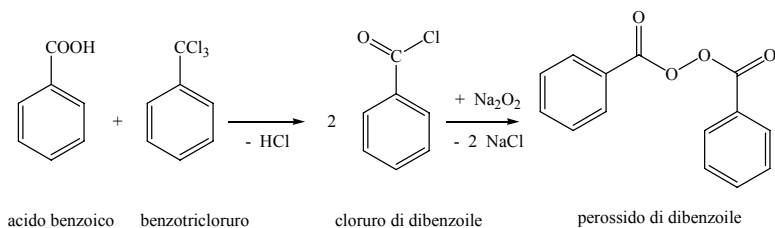
*Figura 17. Processo di produzione di  $\epsilon$ - caprolattame utilizzando acido benzoico come materia prima.*

Il sodio benzoato, ottenuto per neutralizzazione dell'acido benzoico con NaOH, trova impiego nell'industria alimentare come additivo conservante per prodotti come sciroppi e succhi di frutta. Esso viene aggiunto anche negli antigelo a base di glicole per prevenire la corrosione.

Gli esteri dell'acido benzoico, come ad esempio l'1,3-propilenglicole dibenzoato, sono importanti plasticizzanti per i poliuretani.

Il benzoato di benzile è usato principalmente nell'industria del profumo ma, in seguito alle sue proprietà di vaso dilatatore e calmante di convulsioni, è anche utilizzato come componente nella preparazione di medicinali contro l'asma.

Con la reazione fra acido benzoico e il benzotricloruro, si produce cloruro di benzoile che serve principalmente per la produzione di perossido di dibenzoile (Figura 18).



*Figura 18. Reazione fra acido benzoico e benzotricloruro per produrre cloruro di benzoile e successiva reazione per ottenere il perossido di benzoile.*

Il cloruro di benzoile, oltre ad essere usato al pari del perossido di benzoile come iniziatore radicalico nelle reazioni di produzione di materiali plastici (PVC, polietilene, polistirene), è anche un precursore in processi di produzione di agenti protettivi delle piante.

Il cloruro di benzoile è usato come materia prima nella produzione di benzofenone, componente di profumi e inchiostro, per reazione di Friedel-Crafts con benzene



## 2.10. Bibliografia

- [1] R.A.Sheldon, J.Dakka, *Catal.Today*, 19 (1994) 215.
- [2] R.Bader (CIBA-GEIGY), *8<sup>th</sup> Basel Meeting for Chemical Technique*, 1987.
- [3] Ullmann, A19, 342.
- [4] Ube Industries, JP-Kokai, 47 39 039, 1971, (T.Nagaoka et. al.).
- [5] J.Varagnat, *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.*, 15 (1976) 212.
- [6] P.Maggioni, F.Minisci, *Chim.Ind.*, (Milano) 59, (1977), 239.
- [7] Ube Industries, US 4 078 006, 1976, JP-Kokai 50 130 727, 1974, (S.Umemura, N.Takamitu, T.Hamamoto, N.Kuroda).
- [8] T.Hamamoto, N.Kuroda, N.Takamitu, S.Umemura, *Nippon Kagaku Kaishi* (1980), 1850.
- [9] Bayer AG., US 4053 523, 1975, (H.Seifert, H.Waldmann, W.Schwerdtel, W.Swodenk).
- [10] Degussa AG., US 4 618 730, 1984, (K.Drauz, A.Kleemann).
- [11] J.A.Horsely, S.R.Vatcha, F.Trifirò, F.Cavani, *Catalytica Division*, 4193, SO, 1994.
- [12] Mitsubishi Kasei, Co., Ltd., JP-Kokai, 5855 439, 1981 (T.Maki, K.Murayama).
- [13] *Chem.Mark.Rep.*, 7, 33, Maggio 1990
- [14] Ullmann's Encyclopedia of Ind.Chem., Sixth Edition, 1999-Phenol Derivatives.
- [15] G.D.Kharlampovich, V.N.Vinogradora, SU 197613, 1976.
- [16] Bayer AG., DE-052 655 826, 1976 (R.Neumann, H-H Schwarz, K-H. Arnold).
- [17] Borregaard Italia S.p.a., "Promemoria a diffusione interna".



## CAPITOLO 3

### **Catalisi acida eterogenea e sua applicazione a livello industriale.**

#### **3.1. Introduzione**

In numerosi processi industriali di chimica di base e/o petrolchimica, i catalizzatori solidi acidi (essenzialmente zeoliti o argille) hanno ormai stabilmente sostituito i tradizionali catalizzatori omogenei, in funzione della maggiore efficienza e compatibilità ambientale. Esiste inoltre un sempre maggiore interesse per la ricerca e per lo sviluppo di nuovi solidi acidi con specifiche proprietà per un utilizzo nella sintesi di intermedi o prodotti di chimica fine, finalizzato ad ottenere maggiori attività e selettività, associate con una migliore stabilità nel tempo e rigenerabilità. Allo stato attuale i catalizzatori solidi acidi e/o basici costituiscono uno dei settori della catalisi ecologicamente ed economicamente più interessanti. I catalizzatori solidi acidi e basici hanno molti vantaggi rispetto agli acidi liquidi di Bronsted e di Lewis e rispetto alle basi. Essi sono non-corrosivi e compatibili con l'ambiente, presentando pochi problemi di stoccaggio, ed inoltre il loro ripetuto uso così come la loro separazione dai liquidi sono operazioni agevoli ed usuali.

*Tabella 3.1. Caratteristiche dei solidi acidi*

<b>Caratteristiche dei solidi acidi</b>
La forza acida e la distribuzione dei siti può dipendere dalla preparazione
Spesso possono operare a temperature molto più alte (rispetto agli acidi inorganici)
Risultano meno sensibili alla presenza di acqua, alcool, e sostanze analoghe
Shape selectivity caratteristica di alcuni solidi di tipo zeolitico

**Tabella 3.2.** Forza Acida di alcuni acidi tipici

<b>Acidi</b>	<b>H<sub>0</sub> (Funzione Acidità di Hammett)</b>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (100%)	-12
HF (anidro)	-10
Re-Y/ H-ZSM- 5	da -12 a -14
Acidi Lavati Montmorillonite	da -5 a -8
Amberlyst-15	-2

Va sottolineato inoltre che i solidi acidi e basici possono essere usati anche come supporti di catalizzatori quali ad esempio metalli, ossidi, sali, etc. Nei recenti anni sono stati sviluppati catalizzatori e tecnologie innovative quali ad esempio l'ottimizzazione del catalizzatore per il fluid catalytic cracking, i nuovi catalizzatori dewaxing, nuovi solidi acidi [1] per la biodegradazione degli alchil benzeni e gli ossidi metallici solfatati per l'isomerizzazione delle paraffine. I solidi acidi per la tecnologia dell'alchilazione dell'isobutano sono progrediti dallo stadio di semplice ricerca e sviluppo a quello dimostrativo indicando nuove possibili opportunità nel prossimo futuro. Nella tabella 3.3. sono riportati alcune delle più recenti invenzioni nel settore dei catalizzatori acidi:

**Tabella 3.3.** [2] *Importanti invenzioni nell'area dei Solidi Acidi*

<b>Invenzione (catalizzatore o processo)</b>	<b>Compagnia</b>	<b>Anno di commercializzazione</b>
1928 Cracking Catalitico	Houdry Process Co.	1936
1932 Alchilazione	UOP	1938
1935 Isomerizzazione del butano	UOP 1941	
1940 Platforming	UOP	1949
1948 Zeoliti Sintetiche	UCC	1962 per Cracking Catalitico
1949 Sintesi degli eteri usando resine acide a scambio di ioni, e.g. MTBE	Anic-Snamprogetti	1973
1957 Zeoliti acide Y	UCC	1960
1964 ZSM-5	Mobil	1962 MTG isomerizzazione degli xileni
1962 Ossidi metallici solfati	UOP	1997
1968 Catalizzatori con Shape Selectivity	Mobil	CSIRO
1982 Alluminofosfati	UCC/UOP	1992
1997 SAPO-34 per l'MTO	UOP Norsk-Hydro	In progress
Solidi acidi per I-C4 isomerizzazione	Haldor Topsøe UOP	In Progress In Progress

Tra gli innumerevoli processi che impiegano catalisi acida-base si trovano, tra quelli che lavorano i maggiori volumi di prodotti, reazioni quali alchilazioni, isomerizzazioni, deidratazioni e condensazioni, amminazioni, cracking ed eterificazioni, e tra quelli di volumi più ridotti aromatizzazioni, idratazioni, hydrocracking, MTG/MTO, oligomerizzazioni, e polimerizzazioni così come esterificazioni. Si possono contare complessivamente 127 diversi processi (Tabella 3.4.). Tra i catalizzatori più usati troviamo le zeoliti, ossidi, ossidi complessi, argille, enzimi immobilizzati, solfati e carbonati e polisilossani sulfonati. E' importante notare come le zeoliti sono impiegati nel 41% dei processi: tra queste la ZSM-5 plus

high silica pentasil zeoliti è la più impiegata. Va inoltre sottolineato come tra i catalizzatori impiegati industrialmente, almeno 16 sono costituiti da **fosfati**.

**Tabella 3.4.** [3] *Tipi di Catalizzatori acidi-basici*

<b>Catalizzatori</b>	<b>N° di processi</b>
<b>Zeoliti</b>	<b>74</b>
ZSM-5, zeoliti pentasil, e loro modificate,	31
Zeoliti (non specificate) e loro modificate	28
mordeniti,	7
Zeoliti-Y,	4
US-Y,	2
Beta-zeolite	2
<b>Ossidi, Ossidi Complessi</b>	<b>54</b>
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NaOH-Na, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -KOH-K, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HF,	9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BF <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> O, ZrO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> -MgO, ZrO <sub>2</sub> -NaOH,	7
ZrO <sub>2</sub> -KOH, ZrO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NiO,	6
MgO, MgO-TiO <sub>2</sub> , Pd/MgO,	4
SbF <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> , Ta-alcossidi/SiO <sub>2</sub> , Fe-V/SiO <sub>2</sub>	3
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , -WO <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> -H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ,	3
Re-SiO <sub>2</sub> , Re-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub> , Fe, Mn, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub>	2
Metallosilicati	21
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> *nH <sub>2</sub> O	1
Hydrotalcite	1
Altri	3
<b>Fosfati</b>	<b>16</b>
SrHPO <sub>4</sub> , LaHPO <sub>4</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Al-B-fosfati, LaPO <sub>4</sub> , FePO <sub>4</sub> ,	7
Solidi acidi fosforici	4
SAPO-11, SAPO-34	2

Cs-Ba-P-O/SiO <sub>2</sub>	1
Sali di Ba o di Ca fosfati	1
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> *anilina sali/SiO <sub>2</sub>	1
<b>Resine a scambio ionico</b>	<b>16</b>
<b>Solidi Acidi (non specificati)</b>	<b>7</b>
<b>Argille</b>	<b>4</b>
Caolini, argille pillared, bentonite, montmorillonite	4
<b>Enzimi immobilizzati</b>	<b>3</b>
Aspartame, nitrilase, amilase	3
<b>Solfati e Carbonati</b>	<b>3</b>
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> , CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H/SiO <sub>2</sub> , Na/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Polisilossani solfonati	3

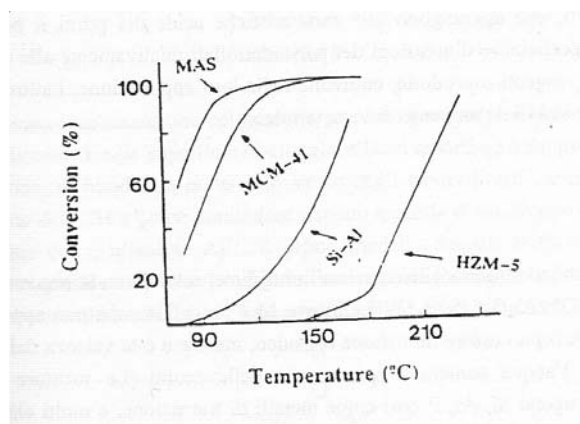
### 3.2. Silico-Alluminati e alluminio fosfati amorfi

Tra i primi catalizzatori solidi acidi commercialmente usati su larga scala troviamo gli acidi alluminosilicati naturali, quali ad esempio le argille. Essi sono tra i primi catalizzatori di cracking impiegati ad esempio nel processo di Houdry [4]. D'altra parte le impurezze di Ferro presenti negli alluminosilicati naturali hanno portato i ricercatori a sintetizzare in laboratorio dei sistemi di alluminosilicati amorfi e silico-allumina, privi di impurezze metalliche. L'acidità di questi materiali può essere spiegata prendendo in considerazione i postulati di Tanabe [5] i) "Il numero di coordinazione di un elemento positivo di un ossido metallico, C1, e quello di un secondo ossido metallico, C2, sono conservati sempre in qualsiasi miscela"; ii) "Il numero di coordinazione di un elemento negativo (ossigeno) di un componente ossido maggiore, è conservato per tutti gli ossigeni in un ossido binario". Quindi, se un atomo di silicio è sostituito da un atomo di Al tetraedrico, una parte di AlO<sub>4</sub> è insoddisfatta da una unità di valenza e questo può essere compensato da un protone [6,7]. I calcoli degli orbitali molecolari sono stati fatti su modelli di cluster di silico-allumina, e questi hanno portato alla conclusione che l'H nel gruppo ossidrilico diventa protonico attraverso la coordinazione dell'Al ad un atomo di ossigeno (O<sub>s</sub>) legato a ponte il Si. La coordinazione dell'atomo di Al all'atomo O<sub>s</sub> corrisponde ad

una interazione acido base di Lewis (ovvero il protone ha una forte tendenza ad essere donato), e la forte interazione tra questi determina la forza acida di Bronsted dell' $O_s$  associato con l'H. Recenti studi di quanto-meccanica hanno stabilito che i siti acidi di Bronsted degli ossidi binari di silice-allumina sono i gruppi ossidrilici legati a ponte e le molecole di acqua coordinate su un atomo di Al trigonale [8]. Dalle considerazioni sopra si può quindi affermare che per massimizzare il numero di siti acidi in questi catalizzatori è necessario preparare campioni di silice-allumina con la massima quantità di Al coordinato tetraedricamente. Per ottenere questo è necessario evitare la formazione di legami Al-O-Al durante la sintesi. Nel caso dei catalizzatori di silice-allumina come catalizzatori solidi acidi solitamente è auspicabile non solo massimizzare il numero dei siti acidi, ma anche la loro accessibilità da parte delle molecole reagenti producendo un materiale con l'appropriata area superficiale e porosità. Questo può essere controllato limitando la concentrazione dei reagenti nella miscela iniziale, il pH di reazione ed il tempo di invecchiamento del gel. Tra i più recenti metodi di sintesi di questi materiali sono stati messi a punto procedure che impiegano degli organoammonio cationi, come ad esempio tetrapropilammonio idrossido, ed esenti da alcali; il materiale viene preparato da un precursore di una zeolite ZSM-5, e presenta un'area superficiale con porosità controllata (analogamente a quella delle zeoliti) tra i 30 ed i 60 Å. Nella preparazione originale tutto l'Al era in coordinazione tetraedrica; ad ogni modo esso cambia, durante la calcinazione, verso una coordinazione ottaedrica. Da questa preparazione si è poi giunti alla sintesi dei setacci molecolari mesoporosi, tra cui gli MCM-41 sono sicuramente i più famosi, costituiti da nanotubi di silice-allumina amorfi; la regolarità della struttura dei pori è stata illustrata attraverso l'immagine del reticolo che mostra una struttura a nido d'ape. Un aspetto molto importante di questi materiali è legato al fatto che scegliendo la giusta lunghezza della catena del surfatante (quelli solitamente impiegati nella sintesi del MCM-41 sono tetrametilammonio e cetiltrimetil- o esadeciltrimetilammonio), aggiungendo organici ausiliari, ed adottando un trattamento post-sintetico adeguato si può controllare la dimensione dei pori tra i 20 ed i 100 Å.

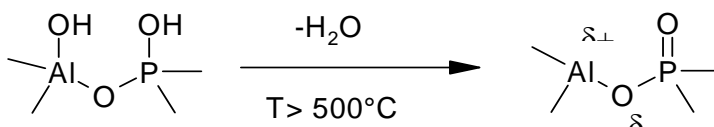
I siliceo-allumina amorfi sono stati usati come catalizzatori per un gran numero di trasformazioni di idrocarburi. In particolare nell'isomerizzazione delle olefine, paraffine, e alchilaromatici; alchilazione degli aromatici con alcoli ed olefine; oligomerizzazione delle olefine; e cracking catalitica (Figura 3.1.).





**Fig.3.1.** Oligomerizzazione di propene su diversi catalizzatori acidi

Gli alluminio fosfati amorfi, sono stati molto meno usati dei silico-alluminati amorfi nelle reazioni di cracking catalitico degli idrocarburi. Questo è dovuto ad una minore forza acida dei primi che limita la loro applicazione a reazioni più semplici. Caratterizzazioni di questi materiali condotte mediante analisi spettroscopiche di ammoniaca adsorbita hanno rivelato che per gli alluminio fosfati (Al/P=1,0) l'acidità è sia di tipo Lewis e Bronsted; i gruppi ossidrilici associati al P sono deboli siti acidi di Bronsted e la loro acidità è aumentata dai legami ad idrogeno ai gruppi Al-OH. L'acidità di Lewis è associata ai siti di Al tricoordinato e/o all'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> segregata quando il campione è riscaldato a temperature superiori ai 500°C.



Il numero dei siti acidi nel materiale finale è controllato dalla composizione chimica (rapporto Al/P) e dall'agente precipitante. Il massimo numero dei siti acidi, così come la maggior forza acida, sono ottenuti in campioni sintetizzati a partire da soluzioni acquose di ammoniaca quando il rapporto Al/P è inferiore ad 1, e più specificatamente attorno a 0,3. Le caratteristiche acide di questi materiali li rende buoni catalizzatori per reazioni di isomerizzazioni di olefine e reazioni di alchilazione di composti aromatici.

La naturale evoluzione di queste due classi di composti (silico-alluminati e alluminio fosfati amorfi) si è avuta attorno agli anni 1950-60 quando furono sintetizzati i relativi composti cristallini, alluminosilicati (zeoliti), alluminofosfati (ALPOS) e silico-allumino-fosfati (SAPOS). Essi sono materiali molto più versatili degli originali composti amorfi, che aggiungono alle caratteristiche acide dei primi il beneficio di elevate aree superficiali e dimensioni dei pori controllati relativamente alle dimensioni delle molecole reagenti o prodotte, coinvolte nella loro applicazione. Inoltre essi sono particolarmente stabili da un punto di vista termico.

### **3.3 Silicoalluminati amorfi mesoporosi**

I cosiddetti silicati amorfi mesoporosi ottenuti tramite tecnica sol-gel non sono altro che il prodotto di un'idrolisi totale o parziale e dalla successiva condensazione e polimerizzazione di un alcossido di silicio. Nel nostro caso il materiale di partenza più semplice è il tetraetossi-silano o tetraetil-ortosilicato (TEOS), che possiede virtualmente quattro funzionalità idrolizzabili in ambiente acquoso per catalisi acida o basica. L'interesse per questo tipo di sintesi è stato fornito dallo studio di metodologie di sintesi di materiali zeolitici. Le zeoliti, infatti, vengono sintetizzate a partire da un gel amorfo analogo a quelli da noi sintetizzati per successivi trattamenti ad elevata temperatura e pressione in presenza di acqua (trattamenti idrotermali). Si ha così una ristrutturazione del gel che si trasforma da materiale amorfo a zeolite cristallina.

I principali parametri di cui tenere conto nella sintesi di questi gel sono:

- rapporto Si/Al:

L'alluminio introduce siti acidi di Lewis e di Bronsted per cui si possono ottenere materiali acidi per semplice aggiunta alla miscela di reazione di un alcossido di alluminio che idrolizza in mezzo acquoso e cogelifica con il silicato;

- percentuale di idrofobicità:

È possibile fornire un certo grado di idrofobicità al catalizzatore introducendo nell'ambiente di reazione un alchil-alcosso-silano. Nel nostro caso è usato il metil-trietossi-silano (MTES), che possiede virtualmente tre funzionalità idrolizzabili ed una non idrolizzabile che viene mantenuta sul solido fornendo una certa idrofobicità al materiale. La cosiddetta percentuale di idrofobicità non è altro che la percentuale di atomi di Si derivanti da MTES rispetto agli atomi di Si totali;

- contenuto di siti basici:

Inoltre è possibile introdurre siti basici sul gel di silice per semplice graffaggio di una base organica ai centri Si-OH presenti sulla superficie oppure per sostituzione di parte dell'alcoossi-silano con un ammino-alcoossi-silano, nel nostro caso 3-amminopropil-trietossi-silano (APTEOS). Questa funzionalità amminica rimane presente nel solido e conferisce basicità al catalizzatore;

- rapporto H<sub>2</sub>O/Si:

Il rapporto acqua/silice è fondamentale per il processo di idrolisi e condensazione dell'alcoossi-silano in quanto si possono avere reagenti più o meno idrolizzati e strutture più o meno ramificate in funzione del quantitativo di acqua presente nell'ambiente di reazione;

- quantità di templante:

La presenza di un templante non è essenziale per la sintesi di un gel. Il cosiddetto templante è di solito un sale di ammonio quaternario che veniva introdotto nelle procedure di sintesi delle zeoliti allo scopo di fornire un centro basico attorno al quale si potesse andare a creare la struttura del gel e quindi andare ad indirizzare la formazione dell'edificio cristallino della futura zeolite. Questo artificio permette infatti di ottenere gel dotati di una porosità più regolare e dettata dalle dimensioni e dal tipo di templante utilizzato. Un templante largamente utilizzato è il tetrapropil-ammonio idrossido (TPA);

- tipo di catalisi

Il processo di gelificazione può chiaramente essere favorito sia da una catalisi di tipo acido che da una di tipo basico. Esistono tuttavia diversi parametri che possono discriminare tra l'opportunità di un processo acido-catalizzato ed uno base-catalizzato. Il più evidente tra questi parametri è senz'altro il tipo di porosità che va costituendosi nel gel sintetizzato: mentre i gel sintetizzati per catalisi acida presentano diametri dei pori tipicamente dell'ordine dei 20 Å, i gel sintetizzati per via basica sono caratterizzati da pori di diametro superiore, tipicamente intorno agli 80 Å. Si deve inoltre osservare che la velocità del processo di gelificazione e il grado di reticolazione del gel sono anch'essi fortemente influenzati dal tipo di catalisi utilizzata. Infine anche il rapporto tra la quantità di catalizzatore acido-base utilizzato e la quantità di Si rappresenta una variabile da tenere in considerazione;

- tempo di invecchiamento del gel

Il passaggio da gel a solido amorfo avviene chiaramente attraverso la perdita di acqua ed al riarrangiamento della struttura del silicato o silicoalluminato. Questa trasformazione è uno dei parametri più critici nella sintesi di un silicato con la tecnica sol-gel visto che un allontanamento troppo rapido delle molecole di acqua porta facilmente ad un collassamento della struttura con un conseguente crollo dell'area superficiale del materiale. Il primo allontanamento dell'acqua inglobata del gel deve quindi essere condotta il più lentamente possibile e viene spesso effettuata a temperatura ambiente secondo un processo denominato invecchiamento del gel;

- tipo di trattamento termico

Oltre alla già citata criticità del processo di allontanamento dell'acqua inglobata nel gel il trattamento termico del gel è delicato anche per l'allontanamento del templante, degli alcoli formati per idrolisi dei reagenti e per la conservazione dei residui alchilici che forniscono basicità e/o idrofobicità al catalizzatore. Una calcinazione in flusso di aria è infatti fondamentale per l'allontanamento del templante, che usualmente viene addizionato in cospicue quantità, mentre è inconciliabile con il mantenimento di funzionalità alchiliche sul materiale. Si deve quindi procedere ad un trattamento termico in flusso di azoto e a temperature leggermente inferiori qualora si avesse a che fare con gel idrofobi o basici, mentre risulterà opportuna una calcinazione in flusso di aria qualora si avesse a che fare con gel idrofili sintetizzati con l'ausilio di un templante.

### **3.4. Zeoliti**

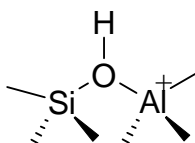
Le zeoliti sono alluminosilicati cristallini tridimensionali con la seguente formula generale;  $xM_{2/n}O \cdot xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot W H_2O$ , dove M è un catione che può appartenere al gruppo IA o IIA o può essere un catione organico, mentre n è la valenza del catione, e W rappresenta l'acqua contenuta nelle cavità delle zeoliti. Le strutture cristalline zeolitiche contengono Si, Al, P così come metalli di transizione, e molti elementi con valenza compresa da I a V, (ad esempio B, Ga, Fe, Cr, Ti, V, Mn, Co, Zn, Cu, etc...) tutti tetraedricamente coordinati; questi materiali sono stati

sintetizzati con generico nome di zeotipi, che includono materiali come  $\text{AlPO}_4$ , SAPO, MeAPO, e MeAPSO di tipo setacci molecolari.

La principale caratteristica delle zeoliti e dei materiali zeotipi è che i building block tetraedrici sono legati attraverso atomi di ossigeno, producendo una struttura tridimensionale, contenente canali e cavità di dimensione molecolari. Il sistema di canali di questi setacci molecolari produce solidi con elevate aree superficiali e volume dei pori, in grado di adsorbire un gran numero di idrocarburi.

### **3.4.1. Natura dei siti acidi nelle zeoliti; influenza della composizione chimica sul numero e la forza dei siti acidi**

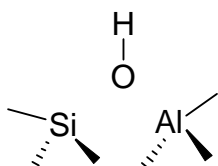
Le strutture zeolitiche contenenti solo silicio tetraedrico dovrebbero essere materiali elettricamente neutri e nessun tipo di acidità si dovrebbe sviluppare sulla superficie. I siti acidi di Bronsted si sviluppano quando  $\text{Si}^{4+}$  è isomorficamente sostituito da un catione metallico trivalente, ad esempio  $\text{Al}^{3+}$ , e una carica negativa è creata nel reticolo, che è compensata da un protone. Il protone è legato all'atomo di ossigeno connesso all'atomo di silicio e di alluminio adiacenti, generando il cosiddetto gruppo ossidrilico a ponte che è poi il responsabile dell'acidità zeolitica di Bronsted. Una prima descrizione della struttura chimica degli ossidrilici a ponte nelle zeoliti è stata proposta dopo attente osservazioni sull'influenza esercitata da ioni di  $\text{Al}^{3+}$  sul gruppo ossidrilico del Si-OH [9].



Modello I

Questa è un'estensione del modello proposto per spiegare la formazione forti siti acidi di Bronsted sulla superficie di alluminosilicati amorfi ed è supportata da due fatti; i) il numero di ossidrilici a ponte è lo stesso degli atomi di  $\text{Al}^{3+}$ , e ii) la frequenza di vibrazione dell'OH a ponte diminuisce rispetto a quella di un gruppo OH di Si-OH

per interazione con l'adiacente  $Al^{3+}$ . Il primo modello dei siti acidi nelle zeoliti viene migliorato considerando che l'ossigeno che supporta l'idrogeno acido è chimicamente legato ad entrambi tra  $Si^{4+}$  e  $Al^{3+}$  essendo quindi un vero "ponte".



Modello II

L'aumento nell'acidità dell'ossidrile a ponte rispetto al silanolo viene spiegata sulla base delle seguenti regole di Gutmann [10], per spiegare l'interazione tra atomi che donano ed accettano coppie elettroniche;

1. La lunghezza del legame vicino ad un sito in cui si hanno interazioni donatore-accettore aumenta quando aumenta la forza di questa interazione.
2. La lunghezza del legame aumenta quando la sua ionicità aumenta
3. La lunghezza dei legami generati in un sito di coordinazione aumenta quando aumenta il numero di coordinazione.

Seguendo queste regole, diventa possibile spiegare alcune delle proprietà dei siti di Bronsted delle zeoliti [11, 12]. Da un lato la coordinazione degli ossigeni a ponte aumenterà la lunghezza del legame O-H nell'ossidrile a ponte rispetto al silanolo terminale, cosa questa che può essere messa in correlazione con la più forte acidità di questi ossidrili a ponte. D'altra parte un aumento dell'elettronegatività nelle vicinanze del gruppo OH indurrà un trasferimento della densità elettronica dall'atomo meno elettronegativo (H) a quello più elettronegativo (O). Quindi, ed in accordo con le regole di Gutman, un aumento della lunghezza del legame OH dovrebbe verificarsi in corrispondenza di un aumento di acidità.

Sulla base di queste regole sono quindi state giustificate le diverse forze acide che intercorrono tra silica allumina amorfi e cristallini. L'interpretazione è basata sull'idea che i gruppi Al-OH-Si protonati preferiscano formare legami covalenti O-H formando legami Al-O-Si a basso angolo. E' stato proposto che la diminuzione degli angoli nelle unità Al-OH-Si, senza influenzare i legami non-protonati Si-O-Si, viene evitata (o comunque minimizzata) dal cristallo zeolitico, al fine di mantenere l'ordine sul lungo raggio. Quindi, se nel cristallo prevale un ordine a lungo raggio rispetto ad

un ordine a corto raggio dei legami Al-OH-Si si otterranno angoli di legame ampi. Apparirà che il modello I mostrato sopra dovrebbe essere più rappresentativo della situazione in un silica-allumina amorfo dove non esiste alcuna stabilizzazione di simmetria a lungo raggio, mentre il modello II dovrebbe essere più rappresentativo della situazione dei siti acidi in una struttura cristallina di tipo zeolitico. Attraverso caratterizzazioni approfondite condotte mediante  $^1\text{H}$  MAS NMR è stato quindi in parte confermato un forte carattere covalente del gruppo ossidrilico a ponte. Lo splitting dell'energia del protone è direttamente relazionato alle proprietà acido-base del gruppo ossidrilico stesso; quindi, le proprietà acido-base dovrebbero essere relazionate sia con l'elettronegatività dei solidi che con l'energia di estrazione del protone. L'energia di deprotonazione è sensibile alle relazioni del reticolo e dipende dalle costrizioni della geometria locale dovuta all'ordinata struttura a lungo raggio delle zeoliti così come dalla loro composizione. Questo non solo potrebbe spiegare la maggiore acidità degli alluminosilicati cristallini rispetto agli analoghi amorfi, ma indicare anche un modo caratteristico per distinguere i gruppi ossidrilici di differente forza acida mediante la loro energia di dissociazione eterolitica.

Nelle zeoliti sintetizzate, in cui la carica negativa presente per la sostituzione di Al nel framework è stata compensata da cationi alcalini organici ed inorganici, non esiste acidità di Bronsted; quest'ultima viene generata o per decomposizione termica, oppure per scambio ionico dei cationi alcalini con protoni. Poiché per ogni atomo di Al presente nel framework della zeolite dovrebbe essere introdotto un atomo di H, teoricamente un grande quantitativo di  $\text{Al}^{3+}$  dovrebbe portare ad un maggior numero di siti acidi, e quindi ad una zeolite con maggiore forza acida. Se ne deduce che il numero totale dei siti acidi di Bronsted presenti in un catalizzatore zeolitico dipenderà dal rapporto Si/Al nel framework, o meglio, più generalmente parlando, dal rapporto  $\text{M}^{4+}/\text{M}^{3+}$ .

Per quanto riguarda i materiali di tipo SAPO questi possono essere considerati come derivati dai corrispondenti ALPO per introduzione di Si nella struttura.

Nel caso dei materiali ALPO, questi sono elettricamente neutri, e quindi non esiste alcuna compensazione di carica che introduce siti acidi di Bronsted. La sostituzione di un atomo di  $\text{Si}^{4+}$  con un atomo di  $\text{P}^{5+}$  produce una carica negativa nel reticolo che può essere compensata da un protone in un centro Al-OH-Si simile a quello zeolitico. Quindi, nel caso di SAPO il numero di siti acidi sarà relazionato alla

presenza di atomi di silicio, ma in questo caso (essendo legato anche al tipo di meccanismo di sostituzione) [13] non è possibile stabilire una correlazione diretta tra il numero di Si ed il numero di protoni, come poteva essere fatto nel caso delle zeoliti con l' $\text{Al}^{3+}$ . Caratterizzazioni condotte mediante spettroscopia vibrazionale e mediante spettroscopia  $^1\text{H}$  MAS NMR, suggeriscono che la forza acida di un dato sito aumenta quando c'è una diminuzione nel numero degli atomi di alluminio che supportano il sito acido (ovvero la forza acida è direttamente collegata al numero di atomi di alluminio "isolati" nella struttura zeolitica) [14]. Valutazioni sperimentali, infatti, hanno dimostrato che se una data reazione necessita di forti siti acidi, il catalizzatore zeolitico deve contenere meno di 5 atomi di Al per unità di cella, d'altra parte nel caso di reazioni che richiedono forza acida blanda i migliori risultati in termini di attività e selettività sono ottenuti con zeoliti aventi rapporto Si/Al minore di 6. E' chiaro che per le zeoliti con rapporto Si/Al >10 tutti gli atomi di Al dovrebbero essere isolati, e quindi tutti i siti acidi dovrebbero essere equivalenti, almeno da un punto di vista della composizione chimica.

L'influenza della composizione chimica del framework sulla forza acida è stata razionalizzata osservando come qualsiasi cambio nella composizione zeolitica modifichi l'elettronegatività della struttura, ed in particolare più alta è l'elettronegatività del framework e tanto maggiore risulta essere la forza acida. In questo modo è stato quindi trovato che [15, 16] l'elettronegatività di Sanderson correla differenti proprietà relazionate alla forza acida delle zeoliti, così come ad esempio la frequenza vibrazionale delle varie zeoliti protonate, lo shift della frequenza delle bande ossidriliche (ad elevata frequenza, quindi quelli a maggiore forza acida) delle zeoliti H sostituite. Comunque l'uso dell'elettronegatività media di Sanderson come unico parametro di valutazione non è adeguato, dal momento che la forza acida di una zeolite è funzione non solo dell'elettronegatività ma anche dall'energia di deprotonazione; quest'ultima a sua volta dipende non solo dalla composizione chimica ma anche dalla struttura della zeolite. In base a queste osservazioni è quindi stato introdotto un nuovo parametro di "elettronegatività effettiva" che tiene in considerazione sia gli effetti strutturali che composizionali [17, 18]; in base a questa nuova grandezza è risultato che le zeoliti con il più alto valore di elettronegatività sono quelle con un framework "aperto", ovvero con la minore densità strutturale. Nonostante la stretta correlazione che esiste tra la composizione



chimica delle zeoliti e la sua forza acida, controllare il numero totale dei siti acidi solo mediante un attento controllo della composizione chimica (rapporto Si/Al) non è così facile; infatti durante gli stadi di attivazione delle zeoliti intervengono fenomeni di dealluminazione che portano all'alluminio del framework ad uscire dalla struttura per disporsi sulla superficie delle zeoliti generando così nuovi e non prevedibili siti acidi di Lewis. Utilizzando un'attenta procedura di attivazione delle zeoliti è in effetti possibile controllare in maniera adeguata la forza acida delle zeoliti (quindi controllare il fenomeno di dealluminazione) ma solo per materiali con rapporto Si/Al compreso in un range molto limitato.

### 3.4.2 Struttura

Le zeoliti sono alluminosilicati, cristallini, microporosi, idrati. Sono dotati di una struttura molecolare estremamente regolare, contenente cavità e canali di diametri tali da poter adsorbire molecole e ioni di diversa composizione e dimensione. In questi micropori è presente solitamente dell'acqua, che può essere allontanata scaldando a temperature dell'ordine di qualche centinaio di gradi centigradi [64]. Possono essere sia naturali che sintetiche; tra queste ultime, in particolare, si riscontrano sia quelle analoghe alle zeoliti naturali sia altre che non hanno alcun riscontro in natura. Hanno una struttura costituita da tetraedri del tipo  $TO_4$  con T atomo di Silicio o Alluminio, legati tra loro dalla condivisione degli atomi di ossigeno all'apice del tetraedro [65, 66] in maniera tale che il rapporto O/T risulta sempre uguale a due.

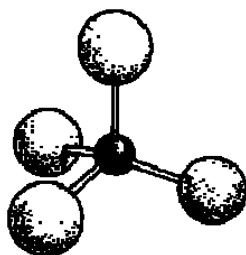
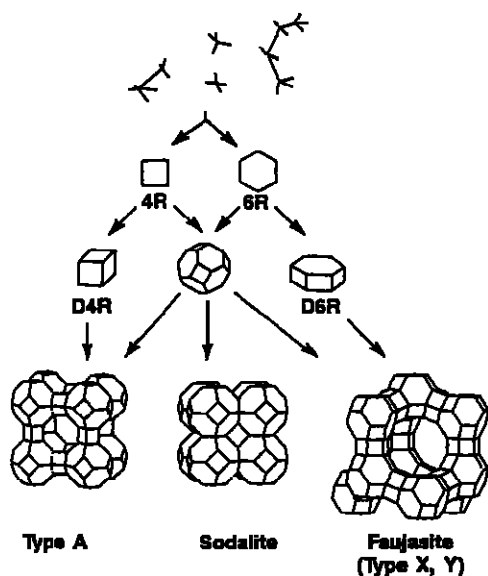


fig. 3.2: Unità tetraedrica  $TO_4$ . [67]

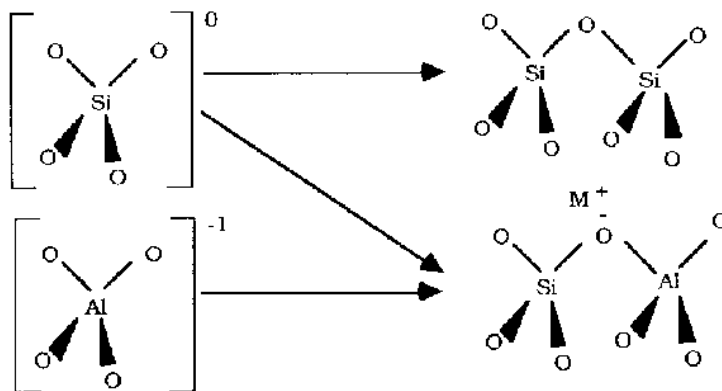
Lo specifico ordine con cui le unità tetraedriche sono legate assieme è chiamata unità di costruzione secondaria (SBU) [68]. In questi schemi l'atomo T del tetraedro  $TO_4$  si trova ad ogni angolo mentre gli atomi di ossigeno si trovano invece nel punto di mezzo della linea congiungente due angoli. Differenti arrangiamenti nello spazio di queste unità secondarie di costruzione danno luogo alle unità terziarie di costruzione. Infine la struttura cristallina della zeolite è definita dal blocco poliedrico di costruzione che è la maniera con cui le unità terziarie sono unite assieme dando così origine alle caratteristiche cavità. Nella fig. 3.3 è illustrato un ipotetico schema di costruzione della zeolite A, della sodalite e della faujasite a partire dalle unità tetraedriche e passando attraverso le unità di costruzione secondarie e terziarie.



*Fig. 3.3. zeolite A, sodalite e faujasite. [69]*

L'unità  $SiO_4$  ha carica complessiva (-4) poiché la valenza del silicio è (+4) e quella dell'ossigeno è (-2). Considerata nella struttura zeolitica è elettricamente neutra poiché ogni ossigeno è condiviso da due tetraedri adiacenti. Invece poiché l'alluminio ha valenza (+3) l'unità  $AlO_4$  dà luogo ad una carica negativa [70]. Gli alluminosilicati hanno quindi cariche negative dovute alla presenza degli  $Al^{+3}$  nella struttura: cariche che devono essere bilanciate da cationi, generalmente del primo o secondo gruppo

(metalli alcalino e alcalino-terrosi) e, nelle zeoliti sintetiche, anche da altri tipi di cationi sia organici che inorganici. In aggiunta a  $\text{Si}^{+4}$  e  $\text{Al}^{+3}$  anche altri elementi possono essere presenti nella struttura, non devono essere necessariamente isoelettronici con  $\text{Si}^{+4}$  e  $\text{Al}^{+3}$  ma devono essere adatti ad occupare le posizioni nella struttura [71]. Ad esempio la struttura elettricamente neutra  $\text{AlPO}_4$ , ottenuta dalla connessione di ossidi tetraedrici di  $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{P}^{+5}$  in stretta alternanza, (rapporto Al/P pari a 1). Queste strutture del tipo alluminofosfati o quelle del tipo silicoalluminofosfati non sono propriamente zeoliti ma hanno anch'esse proprietà di setacci molecolari. Le zeoliti possono essere rappresentate mediante la seguente formula empirica che dà indicazione del rapporto molare tra silicio e alluminio, della natura del controcatone e della quantità di acqua presente nei pori:  $\text{M}_{2/n} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{SiO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$  con M catione scambiabile di valenza n [72].



**Fig. 3.4.** Bilanciamento elettronico di  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  [73]

Nella struttura delle zeoliti i legami Al-O-Al non sono mai presenti, perciò ogni tetraedro di alluminio è legato a quattro tetraedri di silicio. Questo conferisce un'ottima stabilità alla struttura zeolitica, in quanto fa sì che non ci siano addensamenti di cariche negative.

### **3.4.3 Classificazione**

Può essere fatta in base al rapporto silice su allumina:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , oppure  $\text{Si}/\text{Al}$ . Generalmente più alto è questo rapporto più termicamente stabile è la zeolite. Infatti, si passa dai 400-500 °C per le zeoliti a basso rapporto, ai 1000 °C per quelle siliciche. La concentrazione dei siti acidi di Bronsted invece è inversamente proporzionale a tale rapporto. Le zeoliti con contenuto più alto di alluminio hanno poi un comportamento idrofilo [74]. All'aumentare del rapporto  $\text{Si}/\text{Al}$  c'è infine una diminuzione della concentrazione dei controcationi con peggioramento delle proprietà di scambio ionico.

### **3.4.4. Influenza degli effetti strutturali**

Come è stato detto sopra, oltre all'elettronegatività, anche l'aspetto geometrico gioca un ruolo determinante nell'acidità delle zeoliti. Da questo punto di vista risulta quindi evidente che la distanza e l'angolo di legame nei gruppi  $\text{Al-OH-Si}$  possono influenzare l'acidità dei gruppi ossidrilici, in particolare le zeoliti più acide (ZSM 5, 137-177°; mordenti 143-180°) possiedono angoli di legame T-O-T maggiori delle zeoliti meno acide (HY, 138-147°) [19].

L'effetto dell'angolo di legame e della distanza di legame nel legame  $\text{Al-OH-Si}$  sull'acidità dei gruppi ossidrilici è stata studiata per mezzo del calcolo degli orbitali molecolari. Carson et al. [20] hanno calcolato l'energia richiesta per deformare il legame  $\text{Si-O-Al}$  protonato e deprotonato, ed hanno trovato che l'energia di deprotonazione diminuisce con l'aumento dell'angolo di legame T-O-T, e conseguentemente aumenta in modo proporzionale l'acidità.

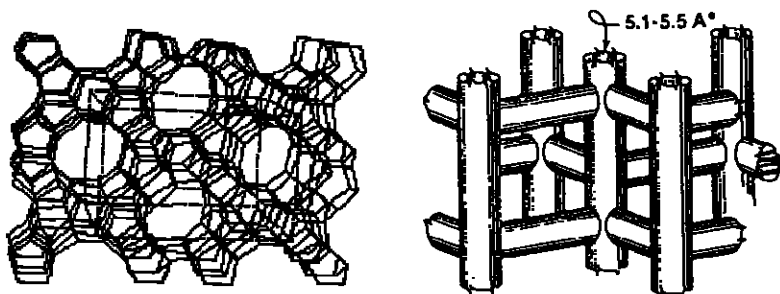
Risulta inoltre, attraverso studi condotti tramite XRD, che la struttura zeolitica può determinare la localizzazione dei siti acidi in posizioni preferenziali, identificate attraverso la posizione di alcuni atomi di ossigeno in particolari posizioni. In conclusione quindi, è chiaro che la geometria delle zeoliti ha un'influenza sull'acidità dovuta ad effetti a lungo raggio così come ad effetti della struttura locale sui siti acidi. Quindi le interazioni a lungo raggio hanno un chiaro effetto sulla forza del legame OH e sulle sue proprietà elettroniche, come è stato dimostrato dalle caratterizzazioni Ir ed NMR.

Oltre che sulle proprietà acide, la struttura delle zeoliti esercita un ruolo molto importante da un punto di vista catalitico per quello che riguarda la “shape selectivity”. Il primo tipo di “shape selectivity” è legato alla discriminazione sul trasporto di massa che coinvolge i reagenti ed i prodotti. Quest’ultima si verifica quando la zeolite o il materiale zeotipo agisce come un vero e proprio setaccio molecolare per il potenziale reagente e prodotti, i quali, per le diverse dimensioni, mostrano differenze significative nella diffusività attraverso un determinato sistema di porosità a canale. Questo tipo di selettività è particolarmente importante per le zeoliti di pori medi e permettono discriminazione tra paraffine/olefine lineari e ramificate, così come tra gli isomeri degli alchilaromatici.

Quando un reagente può diffondere all’interno delle cavità zeolitiche la reazione avviene all’interno della struttura cristallina, ma in questo caso, le dimensioni, la geometria dei canali della zeolite possono essere impiegati per favorire selettivamente uno schema di reazione piuttosto che un altro agendo sullo stato di transizione (“shape selectivity dello stato di transizione”); questa si verifica quando la configurazione spaziale attorno allo stato di transizione localizzato in un volume cristallino è tale per cui solo una certa configurazione è possibile a discapito delle altre. Esistono anche altri effetti legati alla geometria della struttura zeolitica che contribuiscono a determinare la selettività verso i prodotti; “controllo del traffico molecolare” nelle zeoliti aventi pori multidimensionali e “la tortuosità dei canali”. La prima si origina dalla diffusione preferenziale nel volume cristallino della zeolite di molecole con diversa forma o dimensione in uno o due sistemi di pori indipendenti. La seconda selettività è legata al fatto che il reagente, all’interno di questo complesso sistema di pori e cavità, subisce più e più reazioni secondarie.

### **3.4.5 Canali e cavità**

La struttura cristallina contiene canali e cavità di dimensione da 3 a 30 Å di diametro, usualmente occupate da acqua; La dimensione dell’apertura di questi canali è determinata dal numero di unità tetraedriche richieste per formare il canale e dalla natura dei cationi che sono presenti [32].



*Fig. 3.5. Sistemi di canali della ZSM-5 [33]*

Sulla base della dimensione dei pori le zeoliti sono comunemente divise in tre classi: pori piccoli, pori medi, pori grandi. Zeoliti con più di un sistema di pori sono classificate in base alle dimensioni dei pori più grandi [34]. A causa della non planarità le finestre con uguali anelli non sono tutte equivalenti, per cui, per esempio, strutture avente tutte finestre ad anello ottagonale hanno come setacci molecolari comportamenti diversi a causa della distorsione degli anelli [35].

### **3.4.6 Nomenclatura**

I nomi dati alle varie zeoliti che a mano a mano sono stati scoperte sono del tutto casuali; zeoliti naturali come per esempio la sodalite e la faujasite prendono questi nomi dagli studiosi di mineralogia che per primi li hanno descritti, così come le zeoliti sintetiche prendono il nome dai ricercatori che li hanno ottenuti per primi, senza però l'uso di un sistema uniforme. In tal modo zeoliti simili hanno nomi completamente differenti. In conformità con le raccomandazioni IUPAC sulla nomenclatura chimica delle zeoliti, i tipi di strutture distinti sono rappresentate da un codice mnemonico di tre lettere maiuscole generalmente derivate dal nome della specie, es. SOD per sodalite. Questi simboli indicano tutte le varianti di una struttura con una data tipologia, senza considerare la composizione, la distribuzione silice allumina, le dimensioni delle celle e la simmetria [36]. Questi codici, elencati nell'Atlas of Zeolite Structure Type [37] sono particolarmente usati quando ci sono molti nomi per la stessa tipologia strutturale; ad esempio ci sono 21 differenti nomi per zeoliti con la tipologia della MFI.

### 3.4.7 Parametri

La densità strutturale, F.D. (*framework density*) è una misura del volume dei pori ed è definita dal numero di atomi T (Si e Al) presenti per 1000 (Å)<sup>3</sup>. La F.D. è in relazione con il volume dei pori ma non da indicazioni sulle dimensioni di apertura dei pori stessi. In genere i valori della F.D. variano da 12 a 20 (Å)<sup>3</sup>. [38]

La sequenza della coordinazione, C.S. (*coordination sequences*) è stata applicata alle strutture zeolitiche da Meier e Moeck [39].

In una struttura zeolitica ogni atomo T è connesso a  $N_1$  atomi T contigui mediante un ponte di legame con un atomo di ossigeno, (risulta  $N_1 = 4$ ), questi atomi T sono legati nella stessa maniera a  $N_2$  atomi T (con  $N_2 = 12$ ), e così di seguito.

La sequenza della coordinazione è una lista da  $N_1$  a  $N_{10}$  effettuata per ogni atomo T topologicamente distinto, e può essere usata per identificare la tipologia strutturale e per riconoscere strutture dello stesso tipo [40].

L'unità di cella è la più piccola porzione tridimensionale del cristallo che si ripete; questo volume contiene tutte le informazioni sulla simmetria e sulla struttura ed è definito da tre spigoli a, b, c, da tre angoli  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , e dal valore del volume stesso espresso in (Å)<sup>3</sup>.

Nella tab. 3.5 sono riportati alcuni tipi di unità di cella che si riscontrano nelle zeoliti, con le rispettive relazioni assiali ed angolari.

**Tabella 3.5.** Unità di cella.

<b>Sistema cristallino</b>	<b>Relazioni assiali ed angolari</b>
Cubico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorombico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclino	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclino	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Trigonale	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$
Tetragonale	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Esagonale	$a = b = c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$

La configurazione loop (*loop configuration*) è un grafico che mostra come parecchi gruppi di 3-4 tetraedri dell'atomo T sono configurati tra loro.

Le linee intere rappresentano legami T-O-T mentre le linee tratteggiate indicano legami T-O che si trovano nei punti di interruzione delle strutture.

### **3.4.8 Proprietà**

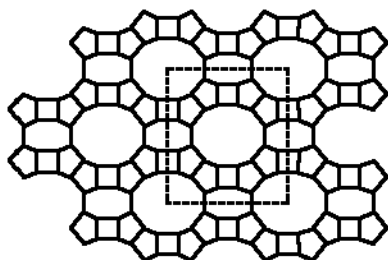
Struttura cristallina ben definita con un'alta area superficiale interna (> 600 mq/g); pori uniformi, con una o più dimensioni; buona stabilità termica e capacità ad adsorbire; alta concentrazione di siti acidi, quando i controcationi sono scambiati con protoni [41]. Queste proprietà fanno sì che le zeoliti trovino vasta applicazione nell'industria come: scambiatori di ioni, adsorbenti altamente selettivi, utili per separare sostanze difficilmente separabili con altri metodi, ad esempio gli isomeri; infatti le zeoliti sono note anche come setacci molecolari (*molecular sieve*), catalizzatori con alta attività e selettività per un ampio campo di reazioni. Le zeoliti



hanno una concentrazione apprezzabile di siti acidi unita ad un effetto di selettività dimensionale non riscontrabile in catalizzatori amorfi di uguale composizione [42]. Dopo l'allontanamento dell'acqua che contengono, alcune zeoliti trovano utilizzo in molti processi nell'industria petrolchimica, della detergenza, produzione di carburanti, addolcimento di acque dure, eliminazione di inquinanti da liquami, abbattimento di inquinanti atmosferici come gli ossidi di azoto, per separare i componenti dell'aria, nella chimica fine [43]. Le zeoliti hanno un'alta capacità adsorbente per la loro grande area superficiale intracristallina e per la forte interazione con l'adsorbito che si viene a creare. Inoltre sono molto selettive in quanto le molecole sono separate in base alle loro dimensioni e alle relative strutture, e in base alle dimensioni e alla geometria di apertura dei pori e quindi molecole di differente dimensione hanno proprietà diverse di diffusione nello stesso setaccio molecolare. Le molecole sono separate anche in base al loro momento dipolare, per cui molecole con differente polarità hanno una diversa interazione con la struttura del setaccio molecolare. Questo porta ad esempio alla separazione di  $N_2$  e  $O_2$  dell'aria effettuato con la zeolite A, sfruttando proprio la differente polarità delle due molecole [44]. La quantità di liquido adsorbito dipende comunque oltre che dalla natura dell'adsorbito e dal tipo di zeolite anche dalla pressione e dalla temperatura. Ogni variazioni nella composizione chimica della zeolite ha effetto sull'adsorbimento. La natura delle forze che entrano in gioco nei processi di adsorbimento effettuato con le zeoliti sono: le forze di Wan Der Waals che dipendono dai dipoli indotti e dalle interazioni tra i dipoli indotti, e le forze elettrostatiche che includono polarizzazione e interazioni tra i dipoli. Le forze di Wan Der Waals dipendono dalla geometria della superficie dei micropori e solo marginalmente dalla natura chimica dell'adsorbente. Queste forze aumentano con la polarizzabilità delle molecole di adsorbito. Polarizzabilità che più o meno é proporzionale al peso molecolare. Invece le forze elettrostatiche richiedono sia un campo elettrico sulla superficie che una molecola da adsorbire dipolare. Chiaramente su una superficie non polare come è una zeolite puramente silicica solo le forze di Wan Der Waals sono significative ed, effetto setaccio a parte, le molecole sono adsorbite con un'affinità proporzionale al peso molecolare, tramite le sole forze di Van Der Waals. La maggior parte delle zeoliti, invece per la presenza del catione scambiabile sono adsorbenti polari e le molecole dipolari come  $H_2O$  o  $NH_3$  sono adsorbite in maniera più forte rispetto a specie non polari di peso molecolare

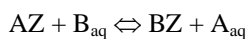
comparabile. Alla fine le molecole adsorbite possono essere rimosse per riscaldamento o evacuazione.

In fig. 3.6 è illustrata la sezione nel piano *ab* della struttura della mordenite che mostra il carattere tipo setaccio della superficie. Su ciascun vertice si trovano atomi di Si o Al, mentre quelli di O sono situati nei punti intermedi di tutti gli spigoli.



**Fig. 3.6.** *Struttura della mordenite [45].*

Nelle zeoliti la capacità di scambio ionico è data dalla presenza dell'alluminio nella struttura tetraedrica. Mettendo in contatto una data zeolite con una soluzione diluita del sale solubile del catione che si vuole scambiare si verifica la seguente reazione:



All'equilibrio il catione A della zeolite viene completamente rimpiazzato dal catione B proveniente dalla soluzione acquosa [46]. Molti di questi scambi avvengono rapidamente, dai 5 ai 30 minuti, a temperature moderate, da 20 a 80 °C. Lo scambio del catione  $Ca^{2+}$  effettuato con la zeolite A, sintetizzata nella forma  $Na^+$ , è completo in appena 30 secondi e questo giustifica l'uso della zeolite A come componente nei detersivi per l'addolcimento dell'acqua all'inizio del ciclo di lavaggio. Nei casi in cui c'è un impedimento sterico, per cui i cationi idrati sono troppo grandi per passare attraverso i pori delle zeoliti possono essere usati solventi diversi. Lo scambio ionico in una zeolite è accompagnato da variazioni della stabilità, del comportamento all'adsorbimento, dell'attività catalitica e di altre proprietà. In alcuni casi l'introduzione di un catione grande o piccolo può decrescere o allargare l'apertura utile dei pori. Per esempio la forma  $Na^+$  della zeolite A ha dimensioni effettive dei pori più piccoli di quanto ci si può aspettare da un'apertura dei pori a sei anelli.

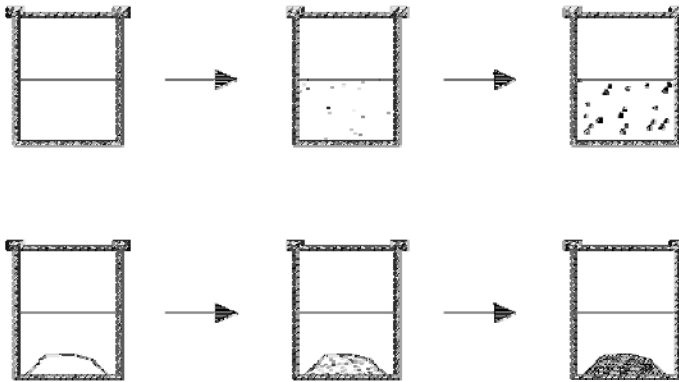
Questo fatto è dovuto all'allocazione del catione sodio che blocca parzialmente la luce del poro. Quando  $\text{Na}^+$  è scambiato con  $\text{K}^+$  la dimensione dei pori viene ridotta ancora di più tanto che solo piccolissime molecole riescono a passare.

La più importante applicazione delle zeoliti è come catalizzatore. Le zeoliti combinano alta acidità, selettività di forma, alta area superficiale ed alta stabilità termica e sono perciò adatti a catalizzare, per es. una grande varietà di reazioni di idrocarburi tra cui il cracking, l'idrocracking, l'alchilazione, l'isomerizzazione. L'attività catalitica è associata alla presenza dei siti acidi di Brønsted e Lewis, all'interno della struttura cristallina. I siti acidi di Brønsted sono formati scambiando il controcatone della zeolite con lo ione ammonio,  $\text{NH}_4^+$ , questo viene decomposto ad alta temperatura e l'eliminazione di  $\text{NH}_3$  fa rimanere i protoni nella zeolite. Mediante trattamento termico si ha la perdita di una molecola di  $\text{H}_2\text{O}$ , con la distruzione di due siti acidi di Brønsted e la formazione di un sito acido di Lewis, secondo il modello di Ward [47]. Uno dei vantaggi dei catalizzatori zeolitici è che la forza acida e il numero dei siti acidi possono essere progettati durante la sintesi, oppure, in seguito a scambio ionico. La stabilità termica delle zeoliti ne permette l'uso sopra i  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Ulteriore vantaggio questo, nel caso l'equilibrio termodinamico richieda alte temperature. I catalizzatori zeolitici possono essere rigenerati rapidamente, per esempio la sola aria basta per bruciare ed eliminare il coke, che è uno dei più frequenti responsabili della loro disattivazione. Recuperando dopo questi trattamenti la loro attività [48]. La reattività e la selettività delle zeoliti come catalizzatori sono determinati dalla presenza dei siti attivi dovuti alla carica non bilanciata tra l'atomo di silice e quello di alluminio nella struttura. Per cui ogni atomo di alluminio presente nella struttura è un potenziale sito acido attivo. La selettività di forma include selettività di forma verso i reagenti, i prodotti, e lo stato di transizione. I canali e le cavità hanno dimensioni simili a quelle medie delle molecole e quindi dimensioni differenti di canali e cavità possono promuovere, o meno, la diffusione dei diversi reagenti, prodotti o stati di transizione. Possono reagire solo le molecole più piccole del diametro dei pori delle zeoliti, e si formano solo quelle molecole per le quali la geometria dello stato di transizione è più piccola del diametro dei pori [49].

### **3.4.9 Sintesi delle zeoliti**

Le zeoliti sono normalmente sintetizzate idrotermicamente partendo da un gel di base con reazioni a temperature tra i 60 e i 200 °C, sotto pressione autogena ed in presenza di un gran eccesso di acqua.

Molte delle zeoliti ad alto contenuto di silice sono ottenute in presenza di una base organica nota come templante, che può essere presente anche nella successiva fase cristallina. La struttura e le proprietà delle zeoliti dipendono fortemente dalla natura chimica e fisica dei reagenti utilizzati per preparare la miscela di reazione, dalla composizione chimica globale e dal tipo di catione o templante organico e infine dalle condizioni di temperatura, pressione e durata del trattamento termico. Molte delle zeoliti sintetiche sono prodotte in condizioni di non equilibrio e sono considerate in senso termodinamico delle fasi metastabili [50]. Nella sua evoluzione il sistema procede da uno stato iniziale disordinato (fase di miscelazione dei reagenti usati nella sintesi), con un'entropia molto alta, ad uno stato con ordine microscopico (formazione dei nuclei), fino allo stato finale con ordine macroscopico (formazione dei cristalli) [51]. In accordo con la regola di Ostwald sulle successive trasformazioni, a tempi di reazione sufficientemente elevate, e sotto certe condizioni, una zeolite metastabile ricristallizza in una struttura più stabile. Elementi isoelettronici con  $Al^{+3}$  e  $Si^{+4}$  possono entrare a far parte della struttura della zeolite durante la sintesi. Questi includono  $B^{+3}$ ,  $Ga^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Cr^{+3}$  che sostituiscono  $Al^{+3}$  ed inoltre  $Ge^{+4}$  e  $Ti^{+4}$  che sostituiscono  $Si^{+4}$ . Il meccanismo di formazione delle zeoliti è molto complesso ed è dato dall'insieme delle reazioni chimiche, di equilibrio, dalle variazioni di solubilità, che avvengono nell'eterogenea miscela di sintesi durante il processo di cristallizzazione [52]. Due teorie (meccanismi estremi) sono state proposte per la sintesi delle zeoliti: meccanismo di trasporto in soluzione e meccanismo di trasformazione in fase solida [53].



*Fig. 3.7. Meccanismi di formazione delle zeoliti.*

Nel meccanismo di trasformazione solido-solido la cristallizzazione avviene direttamente dal gel amorfo. Il meccanismo della cristallizzazione in soluzione prevede, invece, la formazione di nuclei e il loro successivo accrescimento nella fase liquida. In questo caso si ipotizza un equilibrio tra la fase solido-gel e la soluzione dove avviene la nucleazione. Il gel si dissolve continuamente e le specie dissolte raggiungono i nuclei di cristallizzazione nella soluzione. La formazione della zeolite può avvenire con una delle due trasformazioni, oppure entrambi possono avvenire contemporaneamente. In una tipica sintesi una fonte di silice, una fonte di alluminio, il templante organico ed una base sono miscelati con acqua distillata in un becker di polipropilene. Le sintesi delle zeoliti avvengono a pH alcalino, e l' $\text{OH}^-$  serve per solubilizzare la silice e l'allumina. Gli esperimenti di sintesi sono condotti in autoclavi di acciaio inossidabile di capacità di circa 150 ml. che vengono messe in stufa alla temperatura adatta. Dopo il periodo di tempo necessario al completamento delle reazioni fino al prodotto desiderato, le autoclavi vengono tolte dalla stufa e raffreddate rapidamente a temperatura inferiore ai  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , ciò al fine di bloccare immediatamente le reazioni e prevenire una successiva cristallizzazione ad una fase più stabile [54].

### 3.4.10. Le zeoliti come catalizzatori acidi per reazioni con idrocarburi

**Isomerizzazione di olefine, alcani ed alchil aromatici.** Quando le olefine entrano in contatto con catalizzatori acidi il doppio legame isomerizza facilmente e converte dall'isomero cis al trans (e viceversa). Queste reazioni procedono attraverso la rottura e la formazione di legami carbonio-idrogeno, sul doppio legame o su legami adiacenti, e sono catalizzate da siti acidi. Nel caso di catalizzatori con forte forza acida, è stata osservata l'addizione di protoni al doppio legame con la formazione di uno ione carbenio, seguita dall'eliminazione di protoni (ad esempio con acidi liquidi). Un meccanismo simile sembra avvenire nel caso delle zeoliti ed altri catalizzatori solidi acidi protonici. Nel caso di catalizzatori zeolitici si suppone che gli ioni liberi carbenio non si formano, al contrario si formano altri ioni intermedi simili a carbeni. Questi dovrebbero evolvere attraverso una reazione coordinativa che coinvolge un meccanismo concertato nel quale lo stretching del legame C-O si realizza contemporaneamente al trasferimento del protone dello ione intermedio simil-carbenio, ad un ossigeno basico vicinale.

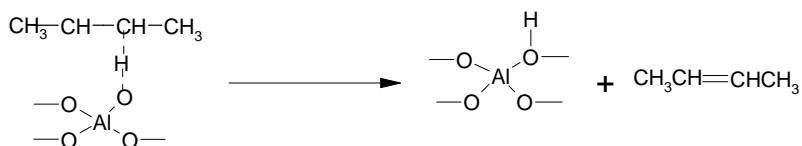


Fig. 3.8. Isomerizzazione di olefine

Da un punto di vista industriale l'isomerizzazione di olefine più interessante è la produzione di olefine ramificate a partire dalle n-olefine, specialmente nelle frazioni C4 e C5; questo interesse deriva dalla crescente richiesta di isobutene ed isopentene come materiali di partenza per la produzione di metil ter-butil etere (MTBE), e di metil ter-amil etere (TAME) che sono impiegati come additivi per aumentare il numero di ottani nelle benzine di nuova formulazione. Da un punto di vista pratico l'isomerizzazione scheletrale di olefine con catena corta dovrebbe essere condotta alle temperature più basse possibili, dal momento che a basse temperature l'equilibrio è spostato verso i prodotti ramificati. Quindi la temperatura di reazione insieme alla pressione parziale delle olefine sono parametri di reazione molto importanti nel controllare l'attività e la selettività dell'isomerizzazione, così come l'acidità del

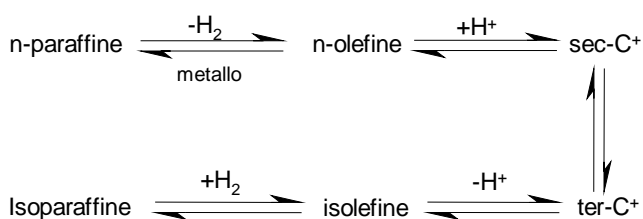
catalizzatore. Nel caso di zeoliti con pori larghi, come ad esempio la zeolite Y, la beta e la ZSM-12 le selettività più alte nelle isoolefine ed i tempi di vita più lunghi sono ottenuti se l'acidità della zeolite viene "diminuita" scambiando i siti protonici con cationi alcalini che possono agire come siti acidi di Lewis. Il rapporto Si/Al, influenzando la densità e la forza dei siti acidi, influenza la selettività della reazione dal momento che il trasferimento di idrogeno e la formazione di coke (entrambe legate alla forza acida del catalizzatore) sono reazioni competitive con l'isomerizzazione. Dal momento che l'isomerizzazione scheletrale delle olefine è influenzata dalla forza acida e dalla resistenza alla disattivazione, catalizzatori zeotipi quali ad esempio AIPO, SAPO e MeAPO in cui l'acidità può essere modificata dall'introduzione di differenti elementi in diverse concentrazioni nella struttura, sono stati usati come catalizzatori per l'isomerizzazione (Tabella 3.6.). Questi materiali sono selettivi per l'isomerizzazione di n-buteni se usati a temperature superiori ai 300°C.

**Tabella 3.6.** *Isomerizzazione dell'1-butene su setacci molecolari tipo AIPO-31*

Catalizzatore	Conversione 1-butene (%)	Selettività isobutene	Composizione Prodotti (vol.%)			
			1-butene	Cis-2-butene	Trans-2-butene	isobutene
AIPO4-31	69,8	6,6	30,2	28,0	35,2	4,6
MnAPO-31/2	73,4	19,1	26,6	24,6	31,2	14,0
SAPO-31	73,6	26,3	26,4	22,8	28,8	19,4
MnAPSA-31/1	76,6	32,9	23,4	21,6	27,8	25,2
MnAPSA-31/2	75,4	25,7	24,6	23,6	30,2	19,4
MnAPSA-31/3	71,9	14,2	28,2	26,2	33,2	10,2

L'isomerizzazione scheletrale delle paraffine può essere condotta su zeoliti acidi, ed in particolare questi processi richiedono siti molto acidi. Comunque l'uso di zeoliti acidi monofunzionali dà in genere basse selettività verso gli isomeri ramificati dal momento che questi sono molto sensibili a reazioni successive di cracking più delle n-paraffine di partenza. La conversione e la selettività sono fortemente migliorate quando Pt o Pd sono incorporati nella matrice zeolitica acida, e la reazione viene condotta in presenza di H<sub>2</sub>. In questo caso il meccanismo proposto coinvolge la formazione di un intermedio olefinico, che è prodotto per deidrogenazione dell'alcano sopra al sito metallico. Nel secondo stadio l'olefina diffonde ad un sito acido, dove

viene protonata al fine di formare uno ione simil carbenio come stato di transizione, che può essere isomerizzato oppure crackizzato, dipendentemente dalla lunghezza della catena idrocarburica, dalla temperatura di reazione, e dal tempo medio di vita della specie simil carbenio sulla superficie catalitica (Figura 3.9.). Quest'ultimo poi dipende a sua volta sia dalla forza acida del catalizzatore che dalla sua attività idrogenante (ovvero dalla sua capacità di trasferire idrogeno).



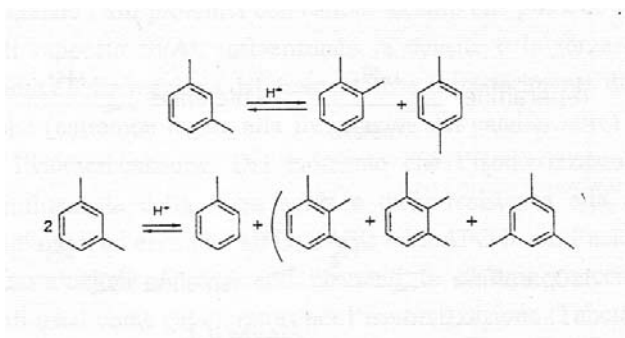
**Fig. 3.9.** *Isomerizzazione paraffine*

Nel meccanismo bifunzionale descritto sopra nel caso in cui venga raggiunto il giusto bilancio tra il metallo e la funzione acida ( $\text{Pt}/\text{sito acido} \geq 0,15$ ) il riarrangiamento dello ione carbenio diventa lo stadio cineticamente determinante. Nel caso di paraffine a catena corta il catalizzatore necessario deve possedere una forte acidità (quindi zeoliti ottimali sono materiali quali ad esempio ZSM-5) mentre nel caso di paraffine a catena lunga le zeoliti devono possedere proprietà acide più blande per minimizzare appunto le reazioni di cracking a carico dei prodotti di reazione ramificati (catalizzatori ottimali sono in questo caso materiali quali ZSM-3, CSZ-1, ecc.). Le zeoliti ottimali sarebbero le mordeniti e le ZSM-5, ma poiché queste ultime hanno dimensioni dei pori troppo piccoli (quindi sarebbe impedita la diffusione verso l'esterno delle paraffine ramificate), le mordeniti sono effettivamente i materiali preferiti per questo tipo di reazione.

Le isomerizzazioni aromatiche posizionali sono reazioni di interesse commerciale per le quali le zeoliti si sono dimostrati catalizzatori superiori. Nelle reazioni acido catalizzate tipo Friedel-Crafts le isomerizzazioni di alchil aromatici sono sempre accompagnate da reazioni di transalchilazioni competitive. L'impiego di zeoliti ha dimostrato che è possibile, attraverso un'adeguata selezione delle giuste dimensioni dei pori e della composizione chimica, ottimizzare la selettività nel

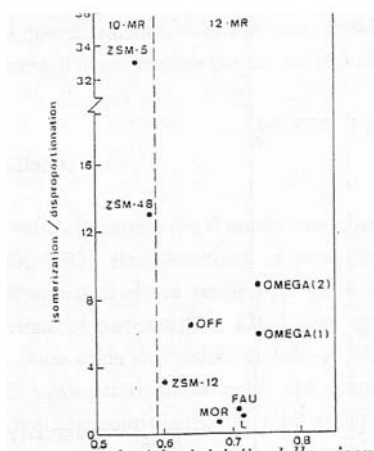


prodotto voluto rispetto ai prodotti isomeri indesiderati. Prendendo come esempio l'isomerizzazione degli xileni, la composizione all'equilibrio termodinamico ed a temperatura ambiente è approssimativamente 24, 60 e 16% per il p-, m- ed o-xilene rispettivamente. Dal momento che il prodotto commercialmente più importante è l'isomero para (impiegato per la produzione dell'acido tereftalico) c'è un chiaro incentivo per l'isomerizzazione selettiva di m- e p-xilene. Sui solidi amorfi così come sulle zeoliti a pori grandi (o sui materiali zeotipi) l'isomerizzazione del m-xilene è accompagnato dalla transalchilazione che porta a toluene e trimetilbenzeni (Figura 3.10).



**Fig.3.10.** Isomerizzazione m-xilene

Inoltre, ad elevate conversioni, gli xileni sono prodotti con la composizione dell'equilibrio termodinamico. Usando zeoliti con pori larghi si è osservato che, anche a basse conversioni, si formano isomeri attraverso un meccanismo di transalchilazione bimolecolare, che porta a composti quali toluene e trimetilbenzene. L'impiego di zeoliti con dimensioni piccole dei pori invece porta ad una migliore selettività, e comunque ad una forte attenuazione dei fenomeni di transalchilazione (Figura 3.11.).



**Fig.3.11.** Rapporto velocità iniziali della isomerizzazione rispetto al disproporzionamento in funzione delle dimensioni delle cavità neolitiche.

Oltre a ridurre i problemi di transalchilazione, l'impiego di zeoliti con adeguate dimensioni dei pori può portare anche ad un aumento della selettività nell'isomero para grazie ad una shape selectivity sulla diffusione dei prodotti.

Quanto osservato sugli xileni, può successivamente essere estesa anche ad altri prodotti alchilaromatici, come etil-metil benzene, diisopropilbenzene, e 1-metilnaftaleni. Probabilmente l'isomerizzazione-transalchilazione degli alchilaromatici è il miglior esempio per mostrare il ruolo fondamentale giocato dalla shape selectivity dei micropori delle zeoliti sulla reattività degli idrocarburi.



**Fig.3.12.** Selettività p/o iniziale nell'isomerizzazione di m-xilene sopra zeoliti acidi rispetto le dimensioni delle cavità zeolitiche

#### **Formazione e rottura dei legami C-C-Reazioni di Cracking Catalitico e Alchilazione.**

Tra le reazioni di rottura dei legami C-C il cracking catalitico rappresenta sicuramente uno dei processi più importanti, soprattutto per l'importanza che le zeoliti hanno avuto sullo sviluppo di questi processi negli ultimi 30 anni. Da un punto di vista del meccanismo del cracking i siti acidi delle zeoliti sembrano essere i siti attivi. Sia la composizione chimica che gli aspetti geometrici delle zeoliti giocano un ruolo importante nel determinare la distribuzione dei prodotti finali; è stato infatti osservato che il rapporto tra il cracking protolitico e la scissione beta aumenta all'aumentare del rapporto Si/Al delle zeoliti, diminuendo conseguentemente anche la formazione di coke.

La zeolite Y, sia nella forma protonica che nella forma scambiata con ioni di- o trivalenti, è stata impiegata per l'alchilazione di isobutano e butene; sulla base dei prodotti ottenuti sembra che il meccanismo di reazione che coinvolge le zeoliti è lo stesso che avviene in fase liquida con catalizzatori acidi minerali. Il problema dell'impiego delle zeoliti nelle reazioni di alchilazione, sia nel caso di alchilazione di alcani con alcheni, sia per le reazioni di oligomerizzazione degli alcheni che nel caso dell'alchilazione di aromatici, è legato al fatto che anche nel caso di catalizzatori

attivi e selettivi nei confronti di queste reazioni, il loro impiego da un punto di vista pratico è limitato dai rapidi fenomeni di disattivazione che coinvolgono le superfici catalitiche.

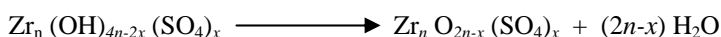
### 3.5. Ossidi Metallici Solfatati

Circa 15 anni fa è stato dimostrato che il trattamento di solfatazione di ossidi quali  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $HfO_2$ , etc., determina un notevole aumento nelle proprietà acide superficiali e nell'attività catalitica per le reazioni di ioni carbeni, rispetto alle caratteristiche del materiale di partenza [21, 22]. Questi catalizzatori, definiti come "superacidi", mostrano forze acide dell'ordine di  $H_0 < -16,04$ , ed hanno aperto nuove prospettive nell'uso di catalizzatori solidi puliti che permettono di realizzare, in condizioni blande, reazioni che coinvolgono siti acidi molto forti. La preparazione di questi catalizzatori appare molto semplice, dal momento che vengono sintetizzati trattando l'ossido o l'idrossido del caso, con una soluzione di acido solforico (o solfato d'ammonio) e quindi calcinando. Si è osservato che i catalizzatori migliori si ottengono applicando il trattamento di solfatazione all'idrossido del composto, piuttosto che all'ossido. Quindi si può affermare che, in prima approssimazione, la formazione dei siti acidi coinvolge una reazione chimica a due stadi tra i gruppi ossidrilici superficiali dell'idrossido (in questo caso di zirconio) e l'acido solforico adsorbito [23].

#### *Primo stadio; impregnazione-essiccamento*

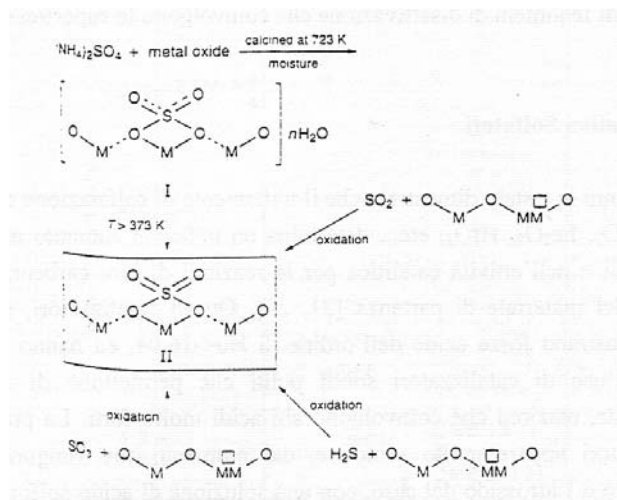


#### *Secondo stadio; calcinazione sopra ai 400°C*



Molte osservazioni supportano questo schema di reazione. In questo modo la presenza di anioni  $SO_4^{2-}$  nella struttura della zirconia potrebbe spiegare la resistenza alla sinterizzazione ed alla stabilizzazione della fase tetragonale. L'esistenza di un valore ottimale per quanto riguarda le proprietà ioniche e catalitiche, in funzione del contenuto di zolfo potrebbe essere dovuto alla massima copertura degli ossidrili

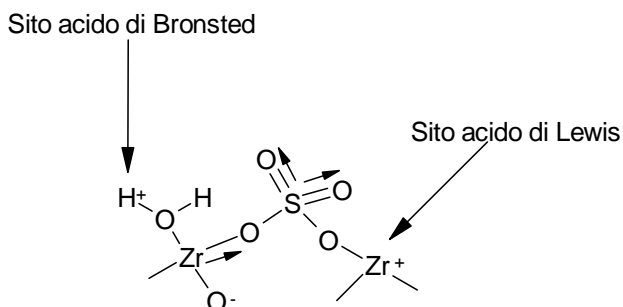
superficiali. Comunque, la natura della elevata acidità degli ossidi solfatati è ancora non chiarita. Così, molti autori [22, 24,25] hanno proposto che la forte acidità è dovuta ad un aumento nel numero e nella forza dei siti acidi di Lewis, e Yamaguchi [26] ha proposto la seguente interpretazione per descrivere la formazione di un sito catalitico attivo (Figura 3.13.);



**Fig.3.13.** Formazione del sito cataliticamente attivo negli ossidi metallici solfatati.

Questo autore proponeva che nel momento in cui l'ossido iniziale viene solfatato, e quindi che viene ossidato alla sua superficie, esso forma una struttura di tipo II (vedi figura 3.13.). Così la struttura II è essenziale per le reazioni acido-catalizzate come un comune sito attivo sopra i campioni ossidati promossi dal solfato, e suggerisce che la struttura II si potrebbe sviluppare ai vertici ed agli spigoli degli ossidi metallici sulla superficie. La forte abilità dei complessi solforici con struttura II di accettare elettroni, quindi di comportarsi come acidi di Lewis, è la driving force nella generazione delle elevate proprietà acide.

Arata e Hino [27] hanno proposto una differente struttura per i siti attivi, dove i solfati sono a ponte tra due atomi di zirconio.



Questo modello implica la formazione di siti acidi di Bronsted, ed è stato dimostrato attraverso caratterizzazioni IR, che la conversione di siti di Lewis in siti acidi di Bronsted è molto facile, attraverso l'adsorbimento di molecole di acqua. La presenza di questi siti di Bronsted dovrebbe permettere la realizzazione di quelle reazioni che si verificano a temperature più basse con la stessa velocità di reazione di quelle che si realizzano a temperature più alte in assenza di siti acidi di Bronsted.

Molte sono le recenti teorie che cercano di interpretare il carattere di superacidità di questi catalizzatori; da un punto di vista pratico si può affermare che un nuovo tipo di catalizzatori acidi solidi con relativamente elevata area superficiale e forti siti acidi sono ottenuti per trattamento di alcuni ossidi metallici di transizione con  $H_2SO_4$  o con  $(NH_4)_2SO_4$ . La forza acida potrebbe essere controllata cambiando l'elettronegatività del metallo così come per l'introduzione di un sistema multimetallo. Entrambe i tipi di siti acidi, Bronsted e di Lewis, sono presenti su questi catalizzatori, ed essi rimangono stabili a temperature superiori ai  $600^\circ C$ . L'acidità e l'area superficiale dipendono fortemente dalla procedura di preparazione, quindi dall'impregnazione e dalla calcinazione. D'altra parte, l'esatta natura dei siti acidi in questi catalizzatori è ancora controversa, così come l'esistenza di siti superacidi (cioè con forza acida superiore a quella di  $H_2SO_4$  al 100%). D'altra parte questi catalizzatori sono molto attivi per reazioni carboniogeniche.

### **3.5.1. Reazioni di idrocarburi su ossidi superacidi ed ossidi solfati**

#### ***Disidratazione di alcoli ed idratazione di Olefine.***

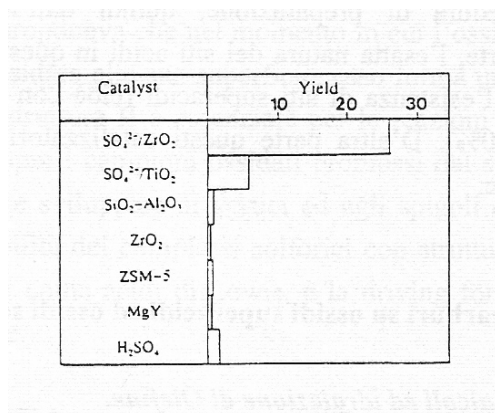
La disidratazione di alcoli è una reazione che non necessita di forti siti acidi. Infatti la presenza di siti acidi a forza relativamente blanda nella  $ZrO_2$  non trattata sono in grado di eseguire questo tipo di reazione in modo veramente selettivo. L'uso pratico della  $ZrO_2$ , e di altri ossidi puri è stato realizzato per la disidratazione, selettiva, di alcoli; la Koei chemicals ad esempio ha realizzato la deidratazione selettiva dell'1-ammino-2-propanolo usando  $ZrO_2$  come catalizzatore.

Un inconveniente nell'uso dei catalizzatori solfati nelle reazioni di deidratazione ed idratazione è la rapida disattivazione di questi sistemi dovuta alla perdita degli ioni  $SO_4^{2-}$  per dissoluzione in acqua che si produce durante la reazione.

#### ***Reazioni di Esterificazione e Acilazioni***

Le reazioni di esterificazioni di acidi organici e di alcoli è un tipo di reazione che non necessita di siti fortemente acidi e che può essere catalizzata anche da siti acidi relativamente deboli presenti, per esempio nella  $ZrO_2$  non solfata. Infatti la solfatazione della  $ZrO_2$  diminuisce l'attività nella reazione di esterificazione dell'acido acetico con il metanolo dovuto alla diminuzione nel numero totale dei siti acidi; inoltre la formazione di siti molto acidi generatisi durante la solfatazione può catalizzare anche la reazione di disidratazione dell'alcool dando la corrispondente olefina. Quindi in definitiva gli ossidi solfati sembrano non essere catalizzatori adeguati per le reazioni di esterificazione dal momento che i catalizzatori più stabili  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  sono meno attivi e selettivi di altri quali l'acido niobico, e gli eteropoliacidi, mentre altri catalizzatori più attivi e selettivi come ad esempio il  $SO_4^{2-}/TiO_2$  sono rapidamente disattivati a causa della perdita di  $SO_4^{2-}$ .

Per le reazioni di acilazioni di Friedel-Crafts, che normalmente sono condotte con acido cloridrico, anidride, o acidi organici o reagenti alchilanti come l' $AlCl_3$ , l'impiego di catalizzatori di ossidi solfati potrebbe, in effetti, ridimensionare i problemi di corrosione e formazione di waste. In effetti la zirconia solfata sembra essere un catalizzatore promettente per le reazioni di acilazione (rese del 28 % circa per la acilazione dell'o-clorobenzoil cloruro con clorobenzene).



**Fig.3.14.** Acilazione Catalitica di *o*-clorobenzoil cloruro con clorobenzene su solidi acidi e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 406°K

### **Reazioni di isomerizzazione**

Tra le reazioni di isomerizzazione, quella che coinvolge l'isomerizzazione ramificata di catene corte di n-alcani è di interesse pratico (ad esempio la reazione di isomerizzazione di n-butano a isobutano è condotta commercialmente su allumina clorurata). Per motivi termodinamici è particolarmente interessante condurre queste reazioni a temperature il più basso possibile, e questo dovrebbe essere ottenuto usando catalizzatori superacidi.

### **3.6. Eteropoliacidi**

Gli eteropolianioni sono ossoanioni, organizzati in strutture polimeriche, derivanti dalla condensazione di più di due differenti ossoanioni. I polianioni costituiti da un unico tipo di ossoanioni sono chiamati isopolianioni. Elementi acidi come Mo, W, V, Nb e Ta sono presenti come ossoanioni in soluzione acquosa e polimerizzano per formare polianioni e acqua a bassi valori di pH. Le forme acide libere di queste specie chimiche sono chiamate rispettivamente eteropoliacidi e isopoliacidi. Di seguito con il termine di eteropolicomposti si indicheranno sia gli eteropoliacidi sia i corrispondenti sali.

Gli eteropolicomposti sono specie cristalline a struttura tridimensionale infinita, le cui unità fondamentali sono costituite dai vari tipi di ossoanioni. Si può quindi distinguere una struttura primaria, formata dall'unità molecolare ripetitiva, e



una struttura secondaria, che rappresenta l'arrangiamento tridimensionale delle diverse unità, le quali sono legate a molecole di acqua, cationi e altre molecole.

La dissoluzione degli ioni metallici di tipo  $M^{n+}$ , in soluzione acquosa, porta alla formazione di complessi tramite la coordinazione di molecole di acqua al catione. La formazione di legami metallo-ossigeno, che è più facilitata quanto più alto è il rapporto carica/raggio dello ione metallico, porta alla ionizzazione del legame O-H con formazione di protoni. La natura e il numero dei leganti (acqua, idrosso- e osso-specie) dipende dal pH della soluzione e dalla carica dello ione metallico. I complessi formati dal monomero non sono stabili e perciò tendono a dimerizzare attraverso l'unione di osso e idrosso- gruppi. Essendo la carica del dimero superiore a quella del monomero, il processo di polimerizzazione continua fino a quando la repulsione elettrostatica tra i poliedri, diviene predominante e arresta la crescita. Il grado di polimerizzazione dipende dalla natura dei leganti: gli OH favoriscono la polimerizzazione, al contrario i gruppi osso la inibiscono. La polimerizzazione dipende anche dalla natura dello ione metallico; ne distinguiamo tre casi:

\* cationi con carica bassa (inferiore a 4+) hanno preferenzialmente come legante o l'acqua o un basso numero di ioni idrossido per cui danno origine o a dimeri o a catene polimeriche corte;

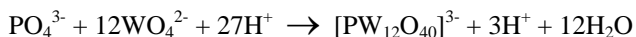
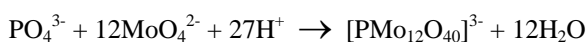
• cationi con carica molto alta (7+ e 8+), formano tetraosso- specie stabili nella forma monomeriche che non tendono a polimerizzare;

\* cationi di carica intermedia (5+ e 6+), hanno un comportamento particolare: in ambiente basico si formano le osso specie che rimangono in forma monomeriche mentre in condizioni acide, per la presenza di specie idrossi come leganti, ci sarà la polimerizzazione ad isopolianioni.

Sono proprio questi ultimi cationi ad interessarci e vengono generalmente utilizzati  $Mo^{6+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $V^{5+}$ . Una caratteristica di tali ioni metallici è la formazione di ottaedri, di tipo  $MO_6$ , che tendono a sistemarsi in modo da minimizzare la repulsione elettrostatica tra le cariche positive.

Per formare l'eteropolianione o eteropolicomposto o isopoliossometallato è necessario acidificare la soluzione di  $M^{6+}$  in presenza di un eteroatomo, che nella struttura primaria può adottare sia coordinazione ottaedrica sia tetraedrica. Come eteroatomi possiamo avere B, Al, Si, Ge, Sn, P, Te e tutti gli elementi della prima riga di transizione.

Due esempi ben noti sono i seguenti:



Attorno agli eteroatomi centrali si dispongono gli ottaedri di tipo  $\text{MO}_6$ , ma anche tetraedri e pentaedri, che condividono gli angoli, i vertici e, in certi casi, i lati. Generalmente gli ottaedri hanno un osso- gruppo terminale, del tipo  $\text{M}=\text{O}$ , e cinque gruppi osso- a ponte  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$  (ottaedri di tipo I); meno comuni ma pur sempre importanti sono gli ottaedri che presentano due gruppi osso  $\text{M}=\text{O}$  e quattro osso gruppi a ponte  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$  (ottaedri di tipo II). Gli eteropolicomposti si differenziano tra loro per alcune caratteristiche dell'unità anionica.

Gli anioni e i loro cationi, per mezzo dell'acqua, formano una struttura tridimensionale, detta struttura secondaria. In particolare, la molecole d'acqua sono disposte in modo da unire gli anioni vicini attraverso la formazione di ponti planari ( $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{H}_2\text{O}$ ) e legami ad idrogeno con gli atomi di ossigeno terminali  $\text{O}_t$  degli anioni.

La struttura secondaria è generalmente più flessibile di quella primaria. Tale caratteristica dipende essenzialmente dal tipo di preparazione, dalla composizione chimica e dal trattamento termico. Riscaldando ad alte temperature si perdono molte molecole d'acqua e gli ioni  $\text{H}^+$  migrano direttamente sugli atomi di ossigeno dell'unità di Keggin vicina: in tal modo lo ione  $\text{H}^+$  si accomuna a quattro posizioni diverse ma equivalenti della struttura primaria favorendo un'alta delocalizzazione. A causa di questa sistemazione la molecola acquista una notevole acidità. La perdita di molecole d'acqua di cristallizzazione non provoca il collasso della struttura ma favorisce l'aumento delle porosità interstiziali con conseguente aumento dell'area superficiale. A differenza delle zeoliti, gli eteropolicomposti sono più flessibili e la struttura tridimensionale può essere modificata, in termini di porosità o di area superficiale, tramite la variazione del trattamento termico. L'eliminazione dell'acqua costituzionale, invece, porta al collasso della struttura primaria: gli  $\text{H}^+$ , che si trovano attaccati agli atomi di ossigeno, possono essere persi sotto forma di molecole d'acqua tramite trattamento termico con conseguente distruzione della struttura stessa.

Le proprietà multifunzionali sono utili in quelle reazioni che necessitano diversi stadi sintetici, come ad esempio le reazioni di reforming e quelle di

isomerizzazione scheletrale delle paraffine. Generalmente le funzioni catalitiche richieste sono fornite da una miscela di differenti composti, ognuno dei quali caratterizzato da una specifica proprietà. D'altra parte gli eteropolicomposti costituiscono un esempio piuttosto eccezionale di combinazione complementare di diverse proprietà nella stessa struttura: essi, infatti, hanno sia proprietà acide che ossidanti. Per tali caratteristiche sono dunque stati studiati come catalizzatori, sia omogenei che eterogenei, per l'ossifunionalizzazione delle paraffine leggere: queste reazioni richiedono proprietà acide, per l'attivazione del legame C-H e per favorire il desorbimento di prodotti acidi, e proprietà redox, per l'ossidazione dell'intermedio olefinico.

Le proprietà acido-base degli eteropolicomposti possono essere regolate con la scelta dell'eteroatomo, dei metalli nella struttura primaria e del catione. L'acidità può essere generata sia dai protoni, che agiscono da controioni negli eteropoliacidi e nei sali misti, sia dall'acidità di Lewis, presentata dai cationi metallici oppure dai protoni che derivano da altri fenomeni quali:

\* la dissociazione dell'acqua coordinata ai cationi metallici, analogamente a quanto accade nelle zeoliti;

\* la riduzione degli ioni metallici o dei metalli nella struttura primaria.

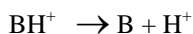
Gli atomi di ossigeno a ponte, che possiedono una densità di carica elettronica più alta degli atomi di ossigeno terminali, sono i siti di protonazione predominanti in soluzione. È altresì acquisito che negli eteropolicomposti solidi anidri, i tre protoni che agiscono come controioni sono localizzati sugli ossigeni terminali.

Gli eteropolicomposti sono acidi più forti di quelli minerali, sono completamente dissociati in soluzione acquosa e solo in parte in solventi organici. Questa forte acidità può contribuire alla delocalizzazione della densità di carica superficiale su polianioni di grandi dimensioni, portando ad una debole interazione tra i protoni e l'anione. Anche gli eteropolicomposti solidi sono più forti degli acidi convenzionali solidi, come  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . L'ordine della forza acida segue lo stesso andamento osservato in soluzione.

La forza acida può essere espressa dalla funzione di Hammett:

$$H_o = pK_{\text{BH}^+} - \log( [\text{BH}^+] / [\text{B}] )$$

dove [B] è la concentrazione del prodotto B, [BH<sup>+</sup>] è la concentrazione dell'acido coniugato e K<sub>BH<sup>+</sup></sub> è la costante di equilibrio per la reazione:



Il valore di H<sub>0</sub> dell'acido solforico al 100 % (-11.94) è preso come numero di riferimento, così acidi con valori più bassi di -11.94 sono classificati come superacidi: questo è anche il caso dell'eteropolicomposto H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> che mostra un valore di H<sub>0</sub> uguale a -13.2.

Questa straordinaria acidità degli eteropolicomposti, se da un lato ha permesso di incrementare la possibilità del loro uso come catalizzatori alternativi per le trasformazioni acido catalizzate, d'altro canto può essere responsabile di fenomeni di veloce disattivazione, dovuti alla formazione di prodotti pesanti. Il modo migliore di controllare le proprietà acide è quello di operare una parziale neutralizzazione dei protoni che può essere ottenuta tramite uno scambio con un altro ione metallico, come quelli alcalini o alcalino terrosi. Gli eteropolicomposti possono essere supportati su sali di altri eteropolicomposti più stabili, su silice o su carbone attivo mentre l'allumina non sembra un supporto interessante perché interagisce abbastanza fortemente con l'anione di Keggin fino a portarlo alla distruzione.

L'uso commerciale di eteropolicomposti per trasformazioni acido-catalizzate è attualmente limitato all'idratazione di propilene, n-butene ed isobutene e alla sintesi di polioossitetrametilenglicole a partire dal tetraidrofurano. Nuove applicazioni sono studiate nel campo della chimica fine, nell'industria di raffinaria e nell'industria petrolchimica.

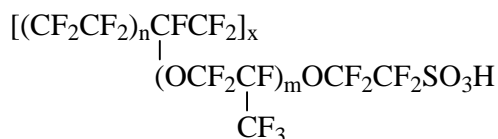
I vantaggi che derivano dall'uso degli eteropolicomposti in alternativa ai più convenzionali acidi minerali, come donatori di protoni, sono legati ad aspetti caratteristici di questi sistemi, come ad esempio la capacità di stabilizzare intermedi organici attraverso la formazione di complessi.

### **3.7 Materiali polimerici**

Le resine polimeriche scambiatrici di cationi acidi sono una classe di materiali alternativi a quella classe di acidi minerali corrosivi attualmente utilizzati come catalizzatori nell'industria chimica. In particolare la resina Nafion, una resina acida perfluorosolfonica, ha mostrato apprezzabili attività catalitiche per una vasta gamma

di reazioni catalizzate da acidi [55-57]. La resina Nafion è stata descritta come un catalizzatore superacido caratterizzato da gruppi acidi terminali del tipo  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ . La resina è un copolimero di tetrafluoroetilene e perfluoro-2-(fluorosolfonil-etossi)propil vinil etere.

La struttura generale è riportata di seguito:



dove  $m$  è uguale a 1, 2 o 3,  $n$  tipicamente è pari a 6 o 7 e  $x$  vale circa 1000. È inoltre stato osservato come i gruppi acidi presenti nella resina Nafion presentino un'acidità paragonabile a quella dell'acido solforico al 100 % ( $-\text{H}_0 = 12$ ). La forte acidità e l'inerzia chimica della catena fluorocarburica rende la resina Nafion un materiale alternativo particolarmente attraente per una grande quantità di reazioni differenti quali alchilazioni, acilazioni, isomerizzazioni, esterificazioni, idratazioni e disidratazioni, nitrificazioni ed eterificazioni.

### **3.8. Nuove tecnologie con catalizzatori acidi**

#### ***Alchilazione di paraffine (Nuovo Processo Alkylene UOP)***

Tradizionalmente le opzioni relative alle tecnologie di processo per l'alchilazione sono sempre state limitate all'uso di acido fluoridrico e acido solforico, liquidi; questi processi sono stati applicati, per oltre 50 anni, in molte produzioni di alchilati, dovuto alla loro facile realizzabilità e ad un aspetto economico favorevole. Anche se le operazioni di alchilazione con acidi liquidi sono tra i più accurate di tutte le operazioni compiute negli impianti di raffineria, la sicurezza di questi impianti ed il trasporto degli acidi liquidi continua ad essere sotto l'attento esame dell'opinione pubblica. Così nel momento in cui i prodotti alchilati hanno assunto ancora più importanza per il loro impiego nella produzione di benzine, le raffinerie hanno incontrato notevoli difficoltà nell'aumentare la capacità produttiva di questi impianti, proprio a causa delle resistenze mosse dall'opinione pubblica sui potenziali rischi degli acidi liquidi [28]. Per essere realizzato, da questo momento in poi, ogni nuovo

processo di alchilazione deve essere sicuro, realizzabile, economicamente conveniente, ed agevole da un punto di vista operativo. Negli ultimi due anni un certo numero di compagnie hanno annunciato lo sviluppo di processi di alchilazioni a base di solidi acidi; nella tabella 3.7. sono raccolti gli attuali processi sviluppati almeno fino allo stadio di impianto pilota.

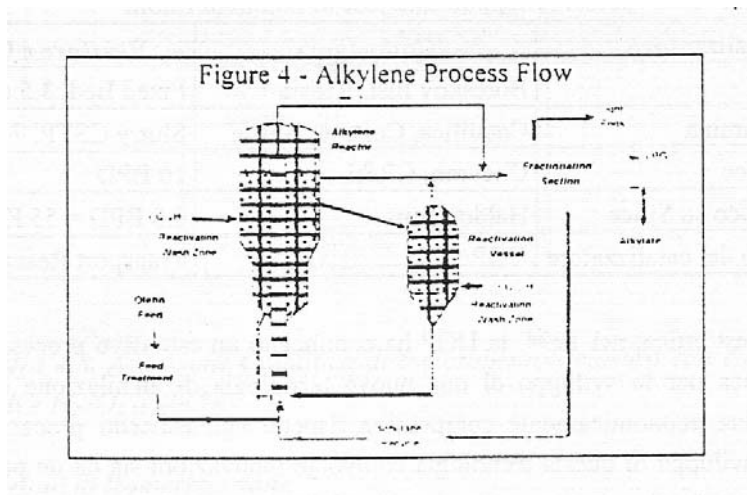
**Tabella 3.7. Processi sviluppati alla fase di Impianto Pilota**

<b>Catalizzatore</b>	<b>Compagnia</b>	<b>Reattore e Capacità</b>
HETECAT	Boreskov Inst./Russia	Fixed Bed, 3.5 cft.
BF <sub>3</sub> su Allumina	Catalitica, Conoco, Nestle	Slurry CSTP, 7 BPD
SbF <sub>5</sub> su silice	Chevron, CR&L	10 BPD
Acido Triflico su Silice	Haldor Topsoe	0.5 BPD = 55 Kg/d
Proprietario del catalizzatore	UOP	Transport Reactor

In quest'ottica, nel 1994, la UOP ha cominciato un estensivo processo di ricerca ingegneristica per lo sviluppo di una nuova tecnologia di alchilazione che avrebbe dovuto essere economicamente competitiva rispetto agli esistenti processi con acidi liquidi; lo sviluppo di questa tecnologia coinvolge innovazioni sia da un punto di vista del catalizzatore che da un punto di vista della tecnologia vera e propria [29]. Il catalizzatore "Alkylene" è stato disegnato con una sufficiente acidità tale da promuovere le reazioni di alchilazione desiderate e con una ottimale distribuzione delle dimensioni delle particelle e distribuzione dei pori in modo da garantire un buon trasferimento di massa. Queste caratteristiche fanno sì che il catalizzatore in questione sia dotato della necessaria attività per alchilare l'isobutano con elevate velocità di reazione, e le adeguate dimensioni particellari e dei pori consentono una rapida diffusione verso l'esterno del catalizzatore da parte del prodotto formatosi. Benché molti materiali catalitici si sono dimostrati promettenti come catalizzatori solidi, la maggior parte di questi ha vita molto breve, misurata in ore addirittura minuti, ed inoltre la loro riattivazione risulta essere un'operazione abbastanza complessa. Il

principale meccanismo di disattivazione è il ricoprimento dei siti attivi presenti sulla superficie catalitica, da parte di molecole ad elevato peso molecolare, prevalentemente idrocarburi insaturi (la nuvola elettronica del doppio legame, ricca di elettroni, è fortemente trattenuta dai siti acidi presenti sul catalizzatore). Un aspetto abbastanza unico del catalizzatore Alkylene è legata al fatto che questi idrocarburi sono facilmente rimossi dalla superficie catalitica attraverso un processo che prevede “impulsi” di isobutano saturo di idrogeno dopo lo stadio della reazione vera e propria; l'idrogeno satura gli idrocarburi pesanti che desorbono prontamente e quindi sono rimossi dalla superficie catalitica.

La tecnologia del reattore fluidizzato è utilizzata per superare il problema della disattivazione osservato nei reattori a letto fisso. Usando il Riser, o un reattore a letto trasportato nel quale il catalizzatore e l'alimentazione si muovono contemporaneamente controcorrente, riducendo così il tempo di contatto, che minimizza la degradazione del prodotto alchilato iniziale e soprattutto riduce l'estensione del fenomeno di disattivazione del catalizzatore per passaggio.

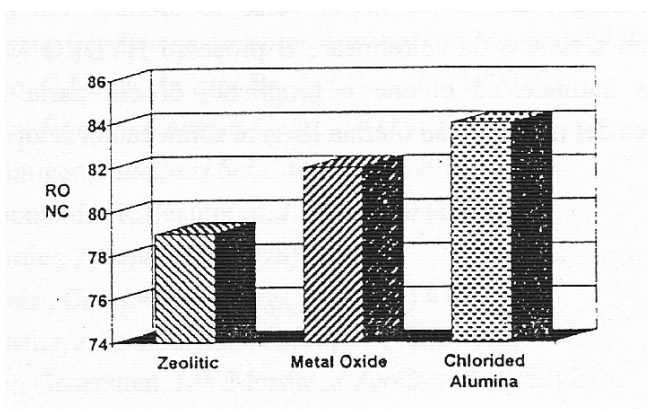


**Fig.3.15.** *Processo Alkylene (UOP)*

### ***Isomerizzazione di Paraffine (Processo Par-Isom UOP)***

L'isomerizzazione degli idrocarburi ha assunto grande importanza principalmente per l'impiego nei combustibili per autotrazione, e nelle applicazioni della petrolchimica. Un forte incremento nella “qualità” di questa tecnologia è stato indotto dall'introduzione di catalizzatori di natura zeolitica nel processo TIP<sup>TM</sup> nel

1970, dall'introduzione del catalizzatore ad elevata attività I-8 impiegato nel processo Hydrogen-Once-Trough (HOT) Penex<sup>TM</sup> nel 1980, e dalla recente commercializzazione del catalizzatore LPI-100 e del processo Par-Isom nel 1996. Con la commercializzazione del LPI-100, attualmente esistono tre tipi di catalizzatore disponibili per l'isomerizzazione della nafta leggera. Nella figura 3.16. sono riportate le produzioni di ottani derivanti dal processamento della nafta leggera su diversi catalizzatori; zeoliti, allumina clorurata ed ossidi metallici solfatati.



**Fig.3.16.** Performance Catalitiche nella reazione di Isomerizzazione

Questi ultimi, in particolare possono essere considerati acidi forti e mostrano pertanto un'elevata attività nelle reazioni di isomerizzazione. Il primo ossido metallico solfatato è stato commercializzato attualmente attraverso il catalizzatore LPI-100. L'attività di questo nuovo catalizzatore è considerevolmente più alta di quella delle tradizionali zeoliti, che corrisponde ad una temperatura di reazione di 80°C più bassa; a sua volta, la più bassa temperatura di reazione corrisponde ad una più alta produzione di ottani, circa tre volte superiore a quella delle zeoliti. Gli ossidi metallici solfatati sono catalizzatori resistenti, non sono disattivati da acqua o composti ossigenati che possono essere presenti nell'alimentazione; sono inoltre facilmente rigenerabili usando una semplice procedura di ossidazione che è comparabile alla metodologia applicata sulle zeoliti.



### ***Trasformazione di Metanolo ad olefine (MTO)***

L'uso di setacci molecolari per catalizzare la conversione di metanolo (MeOH) ad idrocarburi risale al 1977 quando Chang ed altri collaboratori della Mobil Oil usarono zeoliti come ad esempio ZSM-5 per realizzare questa trasformazione. La conversione di metanolo su zeoliti a medi e larghi pori (come ad esempio ZSM-5) normalmente porta alla formazione di una gran quantità di aromatici e paraffine, e nel caso di zeoliti a larghi pori questo risultato si traduce in rapidi fenomeni di disattivazione. Poiché le zeoliti a pori piccoli adsorbono solo idrocarburi lineari ma escludono idrocarburi aromatici o ramificati (che si formano all'interno dei pori) questi ultimi non vengono diffusi all'esterno dei pori, e quindi la loro formazione viene prevenuta. Fino ad ora la zeolite più impiegata per la conversione del metanolo è stata la ZSM-5, ma poiché normalmente questo catalizzatore mostra elevate selettività ad aromatici e a paraffine (per via delle dimensioni dei pori) recentemente molti sforzi sono stati fatti per migliorare la selettività verso le olefine. Tra gli sviluppi più interessanti in questo settore è da sottolineare il processo HYDRO MTO [31] per la conversione di gas naturale ad etilene e propilene, di cui parte integrante è la conversione catalitica del metanolo ad olefine leggere sopra catalizzatori di SAPO-34.

### **3.9. Fosfati come catalizzatori**

Nonostante il carbonio sia considerato l'elemento per antonomasia in grado di formare legami covalenti, il fosforo può senza dubbio essere considerato come un serio competitore in questo ruolo. Inoltre, almeno da un punto di vista teorico, il fosforo è potenzialmente in grado di formare più composti rispetto al carbonio. Per tutta una serie di motivi, accademici e pratici, l'interesse verso i composti del fosforo è sensibilmente aumentato nell'ultima decade, parallelamente è cresciuto anche l'interesse verso i suoi composti per applicazioni nel campo della catalisi.

La struttura elettronica del fosforo è  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$  con tre elettroni disponibili per la formazione di legami. Nei composti più comuni il fosforo si lega a tre, quattro o cinque atomi attraverso legami covalenti, anche se i composti tetra-coordinati sono quelli più numerosi. La classica struttura dell'ottetto di Lewis per lo ione ortofosfato,  $PO_4^{3-}$  prevede l'esistenza di tre legami covalenti, un legame covalente dativo, ed una configurazione elettronica del fosforo con il guscio esterno

completo con gli otto elettroni. Nel fosforo, l'energia di separazione tra gli orbitali 2s-3p è sufficientemente piccola da permettere agli orbitali vacanti di tipo d di essere coinvolti nella formazione di legami, attraverso la creazione di orbitali ibridi e conseguentemente rendere il fosforo pentavalente. Dipendentemente dall'elettronegatività dagli atomi con cui il fosforo si lega si possono formare anche legami di tipo  $\pi$ . Questi elementi più elettronegativi aumentando la carica positiva sull'atomo di fosforo determinano una forte partecipazione degli orbitali d nei legami di tipo  $\pi$ . Lo ione ortofosfato, ad esempio, è costituito da un doppio sistema di legami  $\pi$  equamente distribuiti su tutti e quattro i legami.

In tutti i casi i sali dell'acido ortofosforico possiedono una distribuzione approssimativamente tetraedrica dei quattro atomi di ossigeno attorno ad un atomo di fosforo centrale. Lo ione fosfato possiede un legame P-O di lunghezza 1,54 Å (approssimativamente la metà della lunghezza del legame Si-O nello ione  $\text{SiO}_4^{4-}$ , e di quello S-O nelle specie  $\text{SO}_4^{2-}$ ); la lunghezza media dei legami nello ione fosfato è minore di quella corrispondente ad un singolo legame. In generale i solidi ortofosfati possiedono ioni  $\text{PO}_4^{3-}$  con la struttura di un tetraedro  $T_d$  leggermente distorto. I sali anidri tribasici, in cui possono verificarsi solo interazioni "di non legame" tra  $\text{PO}_4^{3-}$  tetraedrici adiacenti, hanno struttura di tetraedri distorti. Nel caso di sali tribasici idrati si possono avere anche legami ad idrogeno tra le molecole di acqua sui corrispondenti atomi di ossigeno. Comunque i fosfati acidi possiedono atomi di idrogeno legati agli atomi di ossigeno come gruppi OH, ed in questo caso la lunghezza del legame P-OH risulta essere più lunga che non nel semplice legame P-O. Benché non esistano dati definitivi è probabile che a quest'ultimo aspetto siano da attribuire le proprietà catalitiche possedute dai gruppi ossidrilici superficiali dei fosfati; d'altra parte esistono evidenze sul fatto che alcuni di questi gruppi ossidrilici sono legati al catione del fosfato in questione. Va inoltre sottolineato che il carattere covalente dello ione fosfato è maggiore di quello dei silicati ma minore dei solfati.

Esiste un'unica classe di ortofosfati in cui il fosforo e gli atomi metallici sono tetraedricamente coordinati ad atomi di ossigeno; tra questi composti, in particolare risultano essere di notevole interesse gli ortofosfati di metalli trivalenti nei quali il fosforo ed altre specie atomiche sono tutte tetraedricamente coordinate ad atomi di ossigeno, costituendo una classe di composti in cui il numero medio di elettroni per atomo è di 4, facilitando in questo modo la formazione di una struttura tridimensionale di legami covalenti. I tetraedri alternati sono legati per formare una

struttura che geometricamente assomiglia ad una specie polimorfa della silice (tridimite, cristobalite). Questi composti sono di particolare interesse nell'ambito della catalisi come sistemi acido-base., dal momento che l'introduzione di un eccesso dell'atomo trivalente crea centri acidi di Lewis analogamente a quanto accade negli aluminosilicati, mentre l'introduzione di un eccesso di fosforo determina l'apparizione di centri acidi di Bronsted. Inoltre l'introduzione di diversi tipi di atomi trivalenti porta alla possibilità di studiare il ruolo dei vari parametri atomici nella determinazione delle proprietà acido-base della superficie [58].

Tra i fosfati di particolare interesse troviamo composti quali  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{BPO}_4$ ,  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{GaPO}_4$ , e  $\text{MnPO}_4$  (in tutti questi fosfati i legami possiedono un sostanziale carattere covalente), di cui almeno i primi tre hanno trovato applicazioni nel campo della catalisi. L'allumino fosfato,  $\text{AlPO}_4$  è in grado di esistere in sei differenti strutture analoghe alle sei forme della silice. Il boro fosfato,  $\text{BPO}_4$ , può esistere nelle forme del quarzo e nelle forme dell'alta e bassa cristobalite. Entrambe queste strutture possono agire da reticoli ospiti per ossidi metallici. Il cromo fosfato ha ben due forme cristalline. La struttura del  $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$  non è ancora nota. Il cerio fosfato,  $\text{CePO}_4$ , ed il bismuto fosfato,  $\text{BiPO}_4$ , possiedono forme monocline(monazite) ed esagonali.

La struttura esagonale possiede gli atomi metallici coordinati ad otto atomi di ossigeno, e gli ossigeni allineati in canali giacciono parallelamente all'asse esagonale; nella struttura monoclina (monazite) i cationi sono ancora coordinati ad otto atomi di ossigeno e gli ioni fosfati sono in struttura tetraedrica, ma non si tratta di una struttura a canali. L'idrossiapatite,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , è un importante fosfato da un punto di vista catalitico. La struttura dell'apatite è esagonale ed è formata da colonne di atomi di calcio ed atomi di ossigeno che giacciono paralleli all'asse esagonali (l'idrossiapatite non perde facilmente i gruppi ossidrilici, dal momento che il reticolo è stabile fino ai 1000°C).

Nel caso di molti catalizzatori fosfati, spesso sono impiegate quantità non stechiometriche di fosforo/metallo. Sfortunatamente solo in pochi casi esistono caratterizzazioni complete ed adeguate di questi materiali.

### 3.9.1. Preparazione dei solidi fosfati

La preparazione della maggior parte dei fosfati impiegati come catalizzatori è solitamente di natura estremamente semplice, che coinvolge la miscelazione di due sali, uno contenente il metallo come catione, l'altro contenente il fosfato come anione, che determinano la precipitazione del metallo fosfato (Tabella 3.8). Aspetto sicuramente più importante restano comunque le quantità relative dei due sali, dal momento che questo aspetto determinerà il rapporto atomico tra il fosforo ed il metallo, quindi l'attività catalitica (in molti casi i catalizzatori migliori tra gli ortofosfati sono proprio quelli in cui il rapporto tra il fosforo ed il metallo non corrispondono al valore stechiometrico).

Nella tabella 3.8. sono raccolti alcuni metodi e reagenti necessari per la preparazione degli ortofosfati.

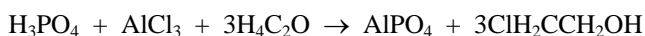
*Tabella 3.8. Metodi di preparazione di alcuni ortofosfati*

<b>Fosfato</b>	<b>Possibili componenti della preparazione</b>
<b>Alluminio</b>	$H_3PO_4$ , $AlCl_3$ , $H_4C_2O_4$ , $Al(NO_3)_3$
<b>Bismuto</b>	$(NH_4)_2HPO_4$ , $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$
<b>Boro</b>	$H_3PO_4$ , $Et_3BO_3$ , $Et_3PO_4$ , $BCl_3$ , $H_3BO_3$
<b>Cadmio</b>	$Cd(NO_3)_2$ , $Na_3PO_4$
<b>Calcio</b>	$Ca(OH)_2$ , $H_3PO_4$
<b>Cromo</b>	$CrCl_3$ , $Na_2HPO_4$
<b>Ferro</b>	$FeCl_3$ , $Na_2HPO_4$
<b>Litio</b>	$LiOH$ , $H_3PO_4$
<b>Silice</b>	Silica gel, $H_3PO_4$
<b>Vanadio</b>	$NH_4VO_3$ , $H_3PO_4$ , acido ossalico, acido malico, acido citrico, acido tartarico, $V_2O_5$ , Alcool isobutilico, alcool benzilico, idrazina
<b>Zirconio</b>	$H_3PO_4$ , $ZrOCl_2$ , $NH_4OH$

Nella maggior parte dei casi il metodo di preparazione di questi catalizzatori prevede semplicemente una precipitazione del fosfato da una soluzione acquosa, ed

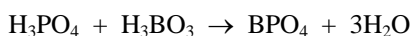
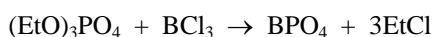
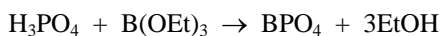
alle volte si aggiunge una base alla soluzione per rendere il mezzo meno acido; caso a parte invece costituiscono il fosfato di alluminio ed il fosfato di boro.

Per quanto riguarda il primo, esso è stato sintetizzato la prima volta mediante metodo gel a partire da acido ortofosforico, alluminio cloruro, e ossido di etilene in soluzione acquosa [59];



Altri metodi sono poi stati adottati [60] per la sintesi di questo materiale, impiegando basi di diversa natura, organiche ed inorganiche, ma i catalizzatori con le aree superficiali maggiori sono sempre risultati quelli ottenuti dall'ossido di etilene.

Per quanto riguarda il fosfato di boro diversi tentativi sono stati fatti:



I più recenti sviluppi per quanto riguarda la sintesi di questo materiale, a partire dagli acidi borico e fosforico, derivano da alcuni studi condotti da un gruppo di ricerca dell'Università di Pisa [61] che hanno esaminato l'effetto dell'introduzione di un solvente inerte, come ad esempio lo xilene o l'etere di petrolio, per la formazione della sospensione durante la preparazione, seguita poi dalla rimozione dell'acqua formatasi per distillazione.

### **3.9.2. Applicazioni Catalitiche**

I fosfati sono impiegati, o potenzialmente impiegabili in un gran numero di reazioni; in tabella 3.9 sono riportate appunto alcune tra le reazioni che sono note essere catalizzate dai fosfati.

Tra le reazioni riportate nella tabella in realtà solo alcune di queste impiegano a livello industriale i fosfati riportati come catalizzatori, mentre molte altre sono semplicemente reazioni test adottate per studiare le proprietà catalitiche dei materiali in questione.

Dagli studi realizzati mediante attente caratterizzazioni e test catalitici con molecole sonda (ad esempio alcoli) è stato dimostrato che i fosfati possiedono siti acidi in grado di partecipare attivamente nei processi catalitici; sfortunatamente né la struttura né la natura di questi siti acidi può essere, a tuttora, definita e chiarita in modo univoco. Benché esista una sostanziale evidenza dell'esistenza dei siti acidi sulla superficie di questi fosfati, esistono molte meno informazioni disponibili che supportino l'esistenza e quindi la differenziazione tra siti acidi di Bronsted e siti acidi di Lewis. La possibilità di interconversione tra i due tipi di acidità sia durante il trattamento termico del catalizzatore, che durante la reazione stessa non può essere esclusa (questa possibilità non può essere esclusa nemmeno in quelle caratterizzazioni appositamente condotte al fine di determinare l'esistenza dei due tipi di acidità).

Nell'ambito della letteratura scientifica viene dichiarato che sulla superficie dei fosfati esistono sia siti acidi di Lewis che di Bronsted e che il loro rapporto relativo è definito in base alla concentrazione del catione (del fosfato in questione), in base al rapporto Metallo/fosforo, ed alle condizioni di pretrattamento. Fino ad ora scarsa attenzione è stata dedicata ai siti basici eventualmente presenti sulla superficie dei catalizzatori di fosfati; Noller e Kladnig [62] hanno recentemente dato enfasi al ruolo dei siti basici nelle reazioni di eliminazione sopra catalizzatori polari (d'altra parte Peri [63] credeva che l'assenza di attività di cracking in alcuni catalizzatori di  $AlPO_4$  fosse dovuta proprio all'assenza di siti basici). Le informazioni ottenute mediante le caratterizzazioni spettroscopiche e le reazioni test non sono tuttora sufficienti ad avvalorare l'esistenza, la natura, e/o l'importanza di questi supposti siti basici.

**Tabella 3.9.** Reazioni catalizzate da catalizzatori di fosfati metallici

Tipo di reazione	Reazione	Fosfato metallico					
	1-Butanolo → Butene, etere	Al, B					
	<table style="border: none;"> <tr> <td style="border: none;">2-propanolo</td> <td rowspan="4" style="border: none; vertical-align: middle;">} → olefine</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">n-esanolo</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">Cicloesanololo</td> </tr> <tr> <td style="border: none;"> </td> </tr> </table>	2-propanolo	} → olefine	n-esanolo	Cicloesanololo		Al
2-propanolo	} → olefine						
n-esanolo							
Cicloesanololo							
	Etanolo → etilene, etere	Al, B					
	Alcool Cinammico						

<i>Deidratazione</i>	Benzoil Alcool etere	Al
	1,2-benzendiolo, metanolo → O-metossifenolo	B
	1,2-dimetossibenzene	B
	Ter-Amil alcool, 3-pentanol, 2-propanolo, 1-pentanol, etanolo → olefine	B, Fe, Cr, Ti, Cu, Ni, Al, Zn Ca
	n-propanolo → propilene	B
	2-butanolo → olefine	
	4-metilpentanol-2 → metilpenteni dimetilbuteni	
<b>Alchilazioni</b>	Isoforone → dimetilfenoli Diidrossibenzeni → alcossifenolo Catecolo, metanolo → guaicolo	Li B B
<b>Dealchilazione</b>	2,5-di-ter-butilidrocinoe → ter-butilidrocinoe	B
<b>Disproporzionamento</b>	$NC(CH_2)_{10}CO_2H$ → $NC(CH_2)_{10}CN, HO_2C(CH_2)_{10}CO_2H$	B, Al
<b>Tipo di reazione</b>	<b>Reazione</b>	<b>Fosfato metallico</b>
<b>Esterificazione</b>	β-alcossi o arilossi esteri di acidi monocarbossilici → esteri di	B

	acidi insaturi monocarbossilici	
<b>Ciclizzazioni</b>	O-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , CHMe → 1,5-dimetiltetralina	B
<b>Hydrorefining</b>	Olii pesanti → olii basso bollenti Rimozione di asfaltane e contaminanti organometallici Riduzione di S e N contenuti nei crudes	B B (su Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> ) B
<b>Isomerizzazione</b>	a-olefine alifatiche C <sub>9,22</sub> → isomeri 2-metilbutirraldeide → isoprene butirraldeide → 1,3-butadiene 2-metilvaleraldeide → 2-metil-1,3-pentadiene 3-cloropivalico acido → pivalolattone	B B Li, Co, Pb
<b>Deidrogenazioni</b>	1,3-diossani → dieni alchilaromatici → b-alchenil aromatici C <sub>4-6</sub> Monoolefine → difenilammine	Ca Sr-Ni Sr-Ni
<b>Condensazioni</b>	Metilal, isoprene → isoprene Et <sub>2</sub> NH, acido m-toluico → N,N-dietil-m-toluamide Anilina, alogeni → difenilammine Acido adipico, NH <sub>3</sub> → adiponitrile	B B B B, B+Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , B su Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> B Fe, Bi



	Acidi Carbossilici, NH <sub>3</sub> → nitrili Alcheni, NH <sub>3</sub> → cianolacheni	
<b>Polimerizzazioni</b>	b-propiolattone → poliesteri Acido tereftalico, etilenglicole → poliesterei Glicoli dimetil tereftalati → polieteri	Cr B Bi, B

C'è da sottolineare, inoltre, che sebbene la struttura dei fosfati con rapporto Me/P corrispondente al valore stechiometrico è ragionevolmente ben nota, poche informazioni si hanno per quanto riguarda i sistemi non stechiometrici, spesso più interessanti da un punto di vista catalitico.

Infine un ulteriore aspetto non ben chiarito su questi catalizzatori è legato alla natura della loro disattivazione; alcune evidenze sono state raggiunte riguardo alla deposizione di composti carboniosi sulla superficie di questi sistemi, forse dovuti a cracking degradativo di reagenti e/o prodotti. In alcuni casi, per esempio nella deidratazione degli alcoli, è stato dimostrato che l'adsorbimento selettivo di uno dei prodotti, in questo caso acqua, sulla superficie catalitica determina l'avvelenamento del catalizzatore; d'altra parte piccole quantità di acqua possono apparentemente agire in modo costruttivo sul catalizzatore.

### 3.10. Bibliografia.

- [1] J.Ertl, J.Weitkamp, H.Knozinger, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*,  
Wheinheim, VCH, 1997.
- [2] S.A.Gembicki, *Stud.Surf.Sci.Catal.*, 130, 147.
- [3] K.Tananbe, W.F.Holderich, *Appl.Catal., A:General*, 181 (1999) 399.
- [4] J.E.Houdry, *Bull.Assoc.Fr.Tech.Pet.*, 117 (1956) 177.
- [5] K.Tanabe, T.Sumiyoshi, K.Shibata, T.Kiyoura, J.Kitagowa, *Bull.Chem.Soc.Jap.*,  
47 (1974) 1064.
- [6] L.C.Thomas, *Ind.Eng.Chem.*, 41 (1949) 2564.
- [7] K.Tamele, *Disc.Faraday Soc.*, 8 (1950) 270.
- [8] G.M.Zhidomirov, V.B.Kazansky, *Adv.Catal.*, 34 (1986) 131.
- [9] J.Uytterhoeven, L.G.Christner, W.K.Hall, *J.Phys.Chem.*, 69 (1965) 2117
- [10] V.Gutmann, *The Donor Acceptor Approach to Molecular Interactions*, 1978.
- [11] A.J.Rabo, G.Gajda, *J.Catal.Rev.Sci.Eng.*, 31 (1990) 385.
- [12] A.J.Rabo, *Prep.Int.Congres Catal.*, 10 (1993) 1.
- [13] E.M.Flamigen, *Stud.Surf.Sci.Catal.*, 58 (1991) 13.
- [14] D.Barthomeufm R.Beaumont, *J.Catal.*, 30 (1973) 288.
- [15] J.W.Mortier, *J.Catal.*, 55 (1978) 138.
- [16] A.P.Jacobs, *Catal.Rev.Sci.Eng.*, 24 (1982) 415.
- [17] J.W.Mortier, *J.Stud.Surf.Sci.Catal.*, 37 (1988) 253.
- [18] K.A.Von Genechten, J.W.Mortier, *J.Zeolites*, 8 (1988) 273.
- [19] J.Dakta, M.Boczen, P.Rymarowicz, *J.Catal.*, 114 (1988) 368.
- [20] R.Carson, E.M.Cooke, J.Dwyer, A.Hinchliffe, *Zeolites as Catalysts, Sorbents,  
and Detergents Builders*, (1989) 39.
- [21] M.Hino, K.Arata, *J.Chem.Soc.Chem.Commun.*, (1980), 851.
- [22] T.Jin, T.Yamaguchi, K.Tanabe, *J.Phys.Chem.*, 90 (1986) 4794.
- [23] F.R.Chen, G.Coudurier, F.J.Joly, J.C.Vedrine, *J.Catal.*, 143 (1993) 616.
- [24] A.Corma, J.M.Lopez-Nietto, M.I.Juan-Rajadell, *Appl.Catal.A:General*, 116  
(1994) 151.
- [25] J.M.Parera, *Catal.Today.*, 15 (1992) 481.
- [26] T.Yamaguchi, *Appl.Catal.*, 61 (1990) 1.
- [27] K.Arata, M.Hino, *Appl.Catal.*, 59 (1990) 197.
- [28] S.A.Gembicki, *Stud.Surf.Sci.Catal.*, 130 (2000) 147.

- [29] C.D.Gosling, J.C.Sheckler, P.T.Barger, H.U.Hammershaimb, D.J.Shields, S.J.Frey, *The Alkylene Process; Innovative Technology Using and Solid Catalyst*, JPI Petroleum Refining Conference Tokyo, (1998).
- [30] C.Gosling, R.Rosin, P.Bullen, T.Shimizu, T.Imai, *Revamp Opportunities for Isomerization Units*, (1998) 55.
- [31] P.T. Barger, S.T.Wilson, *Proc.Int.Zeolite Conf.*, 12<sup>th</sup>, (1999) 567.
- [32] W. M. Meier, H. J. Moeck, *J. Solid State Chem.*, 27 (1979) 346.
- [33] W. M. Meier, H. J. Moeck, *J. Solid State Chem.*, 27 (1979) 346.
- [34] N.Y. Chen and T.F. Degnan, Mobil Research and Development Corp., Princeton (February 1988), NJ 08540.
- [35] R. M. Barrer, rivista inglese Endeavour n. 90, (1964).
- [36] M.E. Davis, R.F. Lobo, *Chemistry of Materials*, 4 (1992) 756.
- [37] W.M. Meier, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworth, 1987.
- [38] H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, J.C. Jansen, *Introduction to zeolite science and practice*, Elsevier (1991).
- [39] W. M. Meier, H. J. Moeck, *J. Solid State Chem.*, 27 (1979) 346.
- [40] W.M. Meier, D.H.Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworth, 1987.
- [41] M.E. Davis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 1675-1683.
- [42] M.E. Davis, R.F. Lobo, *Chemistry of Materials*, 4 (1992) 756.
- [43] D.E.W. Vaughan, Exxon Research and Engineering CO, Annandale, (1998), NJ 08801J.
- [44] D.M. Ruthven, *Chem. Eng. Prog.*, (1988) 42.
- [45] R. M. Barrer rivista inglese Endeavour n. 90 (1964).
- [46] R.P. Townsend, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 58 (1991) 359.
- [47] J.W. Ward, *J. Catal.*, 11 (1968) 238.
- [48] N.Y. Chen, T.F. Degnan, Mobil Research and Development Corp., Princeton (February 1988), NJ 08540.
- [49] M.E. Davis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 1675-1683.
- [50] D.E.W. Vaughan, Exxon Research and Engineering Co., Annandale (February 1988), NJ 08801.
- [51] M.E. Davis, R.F. Lobo, *Chemistry of Materials*, 4 (1992) 756.
- [52] H. Robson, *Chemtec.*, (3-1978), 176.
- [53] M.E. Davis, R.F. Lobo, *Chemistry of Materials*, 4 (1992) 756.
- [54] D.E.W. Vaughan, Exxon Research and Engineering Co., Annandale (February 1988), NJ 08801

- [55] G.A. Olah, S.I. Pradeep, G.K.S. Prakash, *Synthesis*, (1986) 513-531.
- [56] F.J. Waller, R.W. Van Scoyoc, *Chemtech*, 17 (1987) 438-441.
- [57] A. Chakrabarti, M.M. Sharma, *React. Polym.*, 20 (1993) 1-45.
- [58] J. Haber, U. Szybalaska, (1981) 263
- [59] K. Kearby, *Proc. of the 2<sup>nd</sup> Int. Congress Catal.*, Vol.9, N.Y. 231
- [60] A. Alberola, J. M. Marinas, *An. R. Soc. Esp. Fis. Quin., Ser.B*, 65 (1969) 1001
- [61] R. Tartarelli, M. Giorgini, A. Lucchesi, G. Stoppato, F. Morelli, *Ibid.*, 17 (1970) 41
- [62] H. Noller, W. Klodnig, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 13 (1976) 149
- [63] J.B. Peri, *Discuss. Farad. Soc.*, 52 (1971) 55
- [64] D.E.W. Vaughan, Exxon Research and Engineering CO, Annandale, (1998), NJ 08801J.
- [65] N.Y. Chen and T.F. Degnan, Mobil Research and Development Corp., Princeton (February 1988), NJ 08540.
- [66] M.E. Davis, R.F. Lobo, *Chemistry of Materials*, 4 (1992) 756.
- [67] D. W. Breck, *Molecular Sieve Zeolites*, John Wiley & Sons, N.Y.,1973.
- [68] D.E.W. Vaughan, Exxon Research and Engineering Co., Annandale (February 1988), NJ 08801.
- [69] D.E.W. Vaughan, Exxon Research and Engineering Co., Annandale (February 1988), NJ 08801.
- [70] M.E. Davis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 1675-1683.
- [71] M.E. Davis, R.F. Lobo, *Chemistry of Materials*, 4 (1992) 756.
- [72] D. W. Breck, *Molecular Sieve Zeolites*, John Wiley & Sons, N.Y.,1973.
- [73] M.E. Davis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 1675-1683.
- [74] M.E. Davis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 1675-1683.

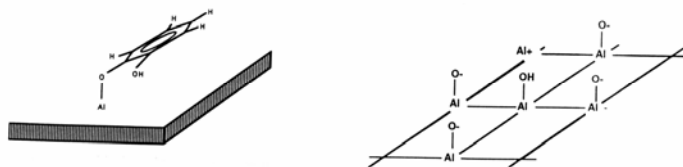
## CAPITOLO 4

### Reazione di alchilazione di fenoli con alcoli in catalisi eterogenea

#### 4.1. Catalizzatori Acidi

L'attività e la selettività della reazione di alchilazione di fenoli con alcoli dipendono fortemente dall'acidità superficiale [1-3]. L'attività catalitica crolla parallelamente con la diminuzione di acidità, indipendentemente dal tipo di ossido impiegato per il "drogaggio" della  $\gamma$ -allumina. Anche la selettività verso i prodotti O- o C- metilati varia con l'acidità superficiale; in particolare il rapporto di O-/C- metilazione crolla quando l'acidità diminuisce. La O-alchilazione diminuisce ed in concomitanza si ha un aumento della C-alchilazione, ma la metilazione sull'anello è diretta principalmente nella posizione *ortho*.

E' possibile variare la selettività nel 3-metilcatecolo da un 6% ad un 65% (circa 10 volte), variando il carattere acido/base della superficie catalitica senza osservare nessuna variazione significativa nella selettività a 4-metilcatecolo. L'indipendenza della selettività a 4-metilcatecolo rispetto alle proprietà acide del catalizzatore, può essere spiegata da una orientazione verticale delle molecole di catecolo adsorbite; questa diversa orientazione giustificherebbe anche la minore velocità di disattivazione dei catalizzatori meno basici. Si ipotizza che i forti siti acidi di Bronsted interagiscano direttamente con l'anello aromatico, generando un adsorbimento "parallelo" delle molecole di fenolo, portando alla rottura dell'anello aromatico, alla formazione di coke quindi alla disattivazione del catalizzatore (Figura 4.1.).



**Figura 4.1.** Modello sterico del chemiadsorbimento del catecolo su  $\gamma$ -allumina, e dei gruppi superficiali della  $\gamma$ -allumina

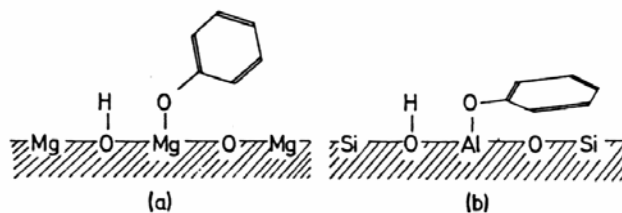
Nel caso specifico della  $\gamma$ -allumina drogata con Li e/o Mg [4], l'incorporazione di questi ioni nel reticolo diminuisce la carica positiva locale dei cationi nel reticolo, ed anche la concentrazione dei gruppi OH; questo porta ad una riduzione dell'acidità di Bronsted e di Lewis della superficie catalitica, quindi ad una decisa variazione della reattività nell'alchilazione di catecolo con metanolo.

Il metanolo, infatti, sembra interagire con le coppie acido-base ( $M^{n+}$  e  $O^{2-}$ ) della superficie degli ossidi portando alla formazione di specie metossi e gruppi ossidrilici per dissociazione dei legami O-H. La minore acidità di Lewis della  $\gamma$ -allumina modificata con Li e Mg influenza anche la polarizzazione dell'anello benzenico del catecolo adsorbito. La diminuzione della carica cationica locale nel reticolo porta ad un aumento della densità elettronica nell'anello benzenico del catecolo adsorbito. In questo caso quindi la C-metilazione del catecolo diventa favorita rispetto alla O-alchilazione e complessivamente risulta in un aumento della selettività in 3-metilcatecolo [5].

La minore acidità di Bronsted della  $\gamma$ -allumina modificata, creata da una diminuzione della concentrazione dei gruppi OH, probabilmente è responsabile della minor formazione di coke sopra questi catalizzatori.

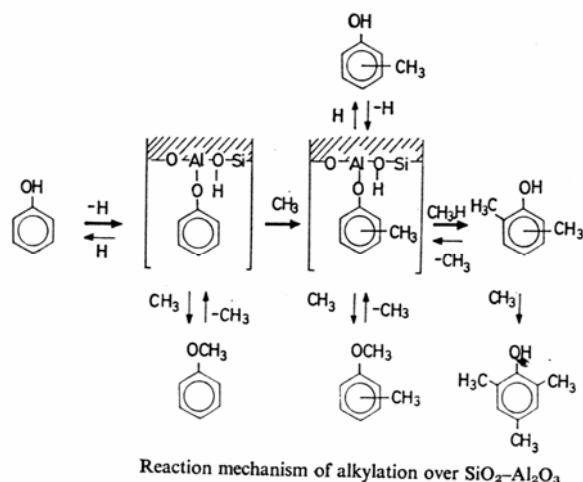
La reazione di alchilazione di fenolo con metanolo su diversi catalizzatori ha evidenziato che l'attacco sull'anello avviene in posizioni differenti porta all'attacco su posizioni differenti a seconda della forza acida del sistema catalitico [6]; in particolare

nel caso di catalizzatori acidi (tipo  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) tutte le posizioni *o*, *m*, o *p*- possono essere “attaccate” con la stessa probabilità dal catione formato dall’attivazione del metanolo, mentre nel caso di catalizzatori debolmente acidi (tipo  $\text{MgO}$ ) solo la posizione *ortho* può essere metilata. La diversa reattività delle posizioni *o*, *m*, e *p*- (rispetto al gruppo ossidrilico) dell’anello aromatico sembra attribuito proprio alla diversa forza acida, poiché, nel caso di catalizzatori acidi, le interazioni che si stabiliscono tra questi siti e la nuvola degli elettroni  $\pi$  fa sì che il fenolo (o suoi derivati) sia adsorbito in modo orizzontale alla superficie del catalizzatore, quindi tutte le posizioni sull’anello hanno la stessa probabilità di reagire; al contrario nel caso di catalizzatori debolmente acidi, il fenolo viene adsorbito in modo “verticale” e quindi solo la posizione *ortho* (cioè quella più vicino alla superficie catalitica) è attiva per l’eventuale reazione di alchilazione [5,7] (Figura 4.2.).



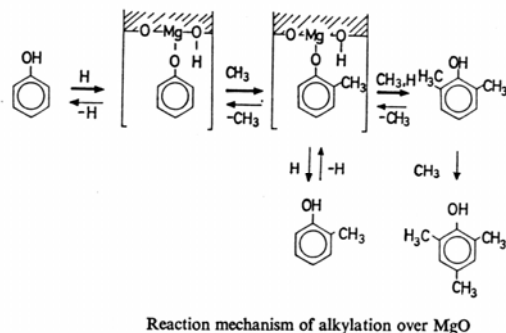
**Figura 4.2.** Adsorbimento verticale (a) ed orizzontale (b) del fenolo sulla superficie di ossidi a diversa proprietà acide.

I possibili meccanismi di reazione per l’alchilazione su  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e su  $\text{MgO}$  sono stati proposti sulla base di studi cinetici e studi all’infrarosso. Nel caso dell’ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , l’*o*-cresolo non si forma direttamente dall’anisolo, ma, probabilmente, si forma per metilazione del fenolato (Figura 4.3.). Dal momento che *o*-cresolo e 2,6-xilenoli non isomerizzano a *m*- e *p*-isomeri, la distribuzione degli isomeri è determinata nello stadio di metilazione del fenolato e metilfenolato. Quindi, lo stato adsorbito (b) riportato nella figura 4.2., diventa importante.



**Figura 4.3.** Meccanismo di reazione proposto su catalizzatori tipo  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Nel caso dell' $\text{MgO}$ , l'anisolo ed il metilanisolo non si formano. D'altra parte si potrebbe anche ipotizzare che non appena formato, l'anisolo venga trasformato immediatamente in o-cresolo ad elevate temperature di reazione. Questa possibilità è esclusa dal fatto che la maggior parte di o-cresolo è formata per reazione di fenolo con metanolo piuttosto che per reazione dell'anisolo con metanolo, e che il benzene e toluene sono formati per reazione di anisolo con metanolo, ma non per reazione di fenolo con metanolo a  $500^\circ\text{C}$ . Come nel caso di  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  lo stadio di metilazione del fenolato e metilfenolato sono importanti e lo stato adsorbito (figura 4.2.a) causa la formazione principalmente di o-cresolo e 2,6-xilenolo.



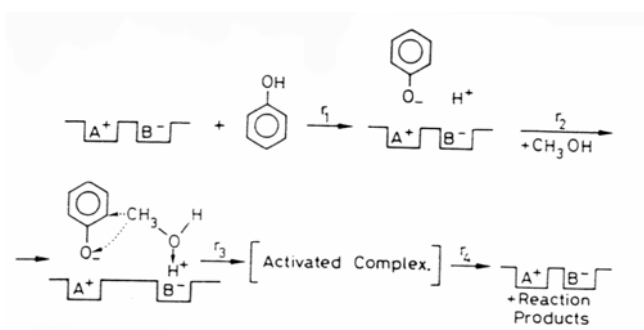
**Figura 4.4.** Meccanismo di reazione proposto su catalizzatori tipo  $\text{MgO}$



Per valutare l'influenza dei diversi siti acidi sulla attività e sulla selettività della reazione di alchilazione del fenolo con metanolo, sono stati provati, tra gli altri, quattro catalizzatori caratterizzati da differenti proprietà acide, in particolare  $\gamma$ -allumina (che possiede forte acidità di Lewis), Nafion-H che è caratterizzata da forti siti acidi di Bronsted, silica-allumina, contenente sia siti acidi di Bronsted che di Lewis, ed infine acido fosforico supportato su Kieselguhr che contiene siti acidi deboli di Bronsted [9].

#### 4.1.1 $\gamma$ -Allumina

Per giustificare la reattività di questo catalizzatore nella reazione di alchilazione bisogna valutare il suo carattere anfotero [10]; in accordo con lo schema sotto, sulla sua superficie, dopo attivazione ad alta temperatura, sono presenti sia siti acidi che basici di Lewis. Le molecole di fenolo interagiranno con entrambe generando una specie fenolato adsorbita sui siti acidi, mentre uno ione idrogeno si lega al sito basico. Quest'ultimo, a sua volta, deve possedere una mobilità sufficiente per attivare il gruppo metilico del metanolo o di altri agenti alchilanti, così come anisolo o metilanisolo, per esempio. L'alchilazione all'ossigeno o all'atomo di carbonio dell'anello aromatico (in posizione *ortho*) si realizzerà secondo lo schema di figura 4.5. [11,12],



**Figura 4.5.** Alchilazione di fenolo con metanolo su  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

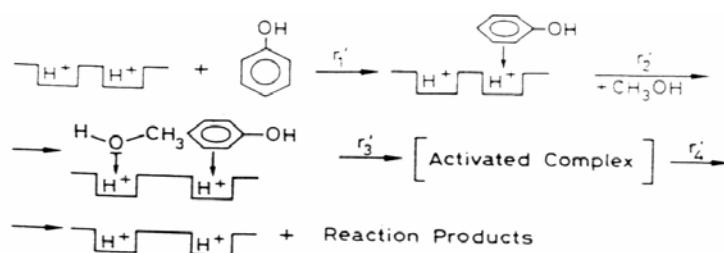
#### **4.1.2 Nafion-H**

Il Nafion-H è una resina sulfonica perfluorinata, e come tale contiene solo siti acidi di Bronsted molto forti. Questo catalizzatore è molto attivo a basse temperature (200°C) [13]. Il principale prodotto a questa temperatura è l'anisolo, mentre *ortho* e *para* cresoli sono ottenuti in un rapporto di circa 2, corrispondenti ad un attacco statistico delle posizioni attivate dell'anello aromatico. Va sottolineato che su questo tipo di catalizzatore, l'anisolo ed il metilanisolo sono agenti alchilanti migliori del metanolo. Nel caso del Nafion-H, sulla superficie sono presenti solo siti acidi di forza analoga, quindi la sola differenza importante tra il comportamento del Nafion-H e l'allumina è la selettività di quest'ultima (Nafion-H) verso la posizione *ortho*. Questo comportamento può essere spiegato sulla base di due differenti meccanismi; 1) un meccanismo che coinvolge due siti, nel quale un sito acido si lega fortemente all'atomo di ossigeno del metanolo o di un altro agente alchilante, formando un carbocatione metilico, mentre un altro sito acido interagisce direttamente con l'anello aromatico, 2) un meccanismo tipo Rideal in accordo con il quale la reazione si verifica tra molecole adsorbite dell'agente alchilante e le molecole aromatiche della fase vapore. Questo meccanismo non esclude la possibilità di un assorbimento orizzontale delle molecole aromatiche sui siti acidi, che è poi responsabile della formazione di coke.

#### **4.1.3 Silica-Allumina**

Sulla superficie di questo sistema catalitico sono presenti sia siti acidi di Lewis che di Bronsted, quindi ci si può aspettare un comportamento intermedio tra quello del Nafion-H e quello dell'allumina [10]. Questo catalizzatore subisce fenomeni di disattivazione più rapidi che non l'allumina, ed inoltre le reazioni di alchilazione all'ossigeno e sull'anello aromatico avvengono con eguale probabilità, cioè sono competitive. La selettività nei prodotti *ortho/para* alchilati cambia rapidamente con la disattivazione della superficie catalitica; questo comportamento indica chiaramente che i siti acidi di Bronsted sono responsabili della disattivazione mentre i siti acidi di Lewis diventano più predominanti in conseguenza dell'avvelenamento dei siti acidi di Bronsted. Conseguentemente, al disattivarsi del catalizzatore, si assiste ad un forte aumento della selettività in anisolo e ad una diminuzione della selettività in cresolo.

Nel caso della silica-allumina tre meccanismi potrebbero essere operativi, due dei quali sono simili a quelli proposti per il Nafion-H ed il terzo simile a quello suggerito per l'allumina. In base a questi bisogna sottolineare come i siti acidi di Bronsted interagiscono fortemente con l'anello aromatico, quindi l'adsorbimento del fenolo non è mai "verticale" nel caso della formazione di fenolati [7]. Per questa ragione la reazione è spesso promossa in maniera non selettiva, mentre la formazione di coke è decisamente facilitata. Il meccanismo della reazione principale probabilmente si verifica coinvolgendo due siti acidi adiacenti, come nello schema di figura 4.6.



**Figura 4.6.** Meccanismo di reazione proposto sulla superficie di  $SiO_2-Al_2O_3$

#### 4.1.4 Acido fosforico supportato su Kieselguhr

La distribuzione dei prodotti ottenuta per questo sistema catalitico mostra come l'anisolo sia ancora il prodotto principale, formato con selettività molto superiore rispetto a quelle degli altri catalizzatori, probabilmente perché la moderata forza acida dei siti acidi dell'acido fosforico supportato favoriscono l'alchilazione all'ossigeno rispetto a quella sull'anello aromatico.

Il *p*-cresolo è formato più selettivamente su questo catalizzatore che non sugli altri già descritti [14, 15]; anche in questo caso è ragionevole attribuire la particolare selettività raggiunta nella formazione di cresoli a fattori geometrici di adsorbimento. Infatti, in questo caso, l'adsorbimento del fenolo è fortemente influenzato dalla presenza di molti gruppi ossidrilici adiacenti presenti sulla superficie e che forniscono una diversa forza acida.

Concludendo, lo studio su questi diversi catalizzatori acidi dimostra come, indipendentemente dal tipo di catalizzatore impiegato nell'alchilazione del fenolo con metanolo, la reazione dà i seguenti prodotti di reazione; anisolo, cresoli, metilanisoli e

xilenoli. Tre differenze sono state osservate nelle prestazioni catalitiche dei campioni osservati; la prima è legata al rapporto di selettività nell'alchilazione all'ossigeno rispetto all'alchilazione sul carbonio. A 200°C e per tempi di contatto che tendono a zero, il rapporto O-alchilazione/C-alchilazione risulta essere di 2 per l'allumina, di 5 sulla silica-allumina, e di 9 sul Nafion-H e sull'acido fosforico supportato. In tutti i casi il rapporto diminuisce con la temperatura, specialmente in presenza di siti acidi di Bronsted.

La seconda differenza riguarda la selettività nell'*ortho/para* alchilazione al carbonio; l'allumina è selettiva nella produzione di *o*-cresolo e di 2,6-xilenolo, l'acido fosforico produce selettivamente *para*-derivati, il Nafion-H e l'acido fosforico non mostrano particolari selettività, mentre la silica-allumina è inizialmente non selettiva ma diventa *ortho*-selettiva come conseguenza della disattivazione.

La terza differenza riguarda la selettività nella formazione di coke; va sottolineato come solo i siti acidi di Bronsted sono responsabili della formazione di coke. Infatti, l'allumina, che possiede solo siti acidi di Lewis, mostra solo una lenta disattivazione, anche a temperature superiori dei 300°C.

Tutte queste differenze possono essere spiegate propriamente considerando i seguenti aspetti; le specie alchilanti devono essere adsorbite su un sito acido per produrre il metilcarbocatione il quale poi reagisce o con l'ossigeno o con il carbonio dell'anello aromatico. Quindi almeno un altro sito acido è necessario per predisporre la molecola aromatica all'alchilazione. Ci sono due possibilità per l'adsorbimento di una molecola di fenolo su un sito acido; i) l'interazione con l'ossigeno e ii) l'interazione con l'anello aromatico. Da quanto osservato nei test catalitici, gli autori [7, 15] suggeriscono che i siti acidi di Bronsted forti interagiscono prevalentemente con l'anello aromatico, mentre l'adsorbimento dissociativo si realizza sui siti acidi di Lewis (come riportato nello schema di figura 4.7.).



**Figura 4.7.** Interazione del catecolo con siti acidi di Bronsted, e su siti acidi di Lewis

Nel caso di catalizzatori caratterizzati da proprietà acide di Lewis, i siti basici, accoppiati con quelli acidi di Lewis, sono coinvolti nel meccanismo. La mobilità del protone formato nell'adsorbimento dissociativo è probabilmente sufficiente per produrre il metil carbocatione. Quindi, la reazione di alchilazione viene forzata ad avvenire alternativamente sull'ossigeno o sul carbonio in posizione *ortho*, passando comunque attraverso lo stesso intermedio. Due siti acidi adiacenti, al contrario, potrebbero essere necessari nel caso di catalizzatori caratterizzati da acidità di Bronsted; in questo caso tutte le posizioni attivate sono disponibili per la reazione, e la selettività è regolata i) dalla reattività delle diverse posizioni, ii) dalla distanza tra i siti acidi, e iii) dalla forza acida dei siti stessi. Quando i siti acidi sono ampiamente separati gli uni dagli altri, la reazione procede attraverso un meccanismo Rideal. In tutti i casi comunque la difficoltà dell'elaborare un modello cinetico completo è legato al potere alchilante dell'anisolo e del metilanisolo che sono responsabili per il simultaneo intervento di un gran numero di reazioni.

Studi condotti variando le condizioni di reazione hanno messo in evidenza alcuni aspetti interessanti relativamente alla distribuzione dei sottoprodotti [8]. L'analisi del comportamento catalitico viene diviso in due parti, rispettivamente per test condotti in condizioni di basse conversioni e test catalitici a conversioni di metanolo maggiori.

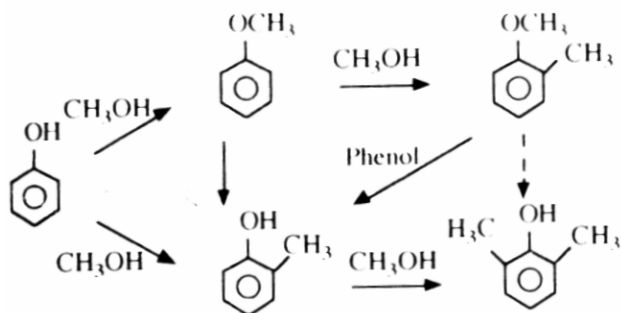
#### *Conversioni < 11%*

La reazione condotta a temperature comprese tra i 200 ed i 300°C mostra come l'allumina aerogel sia molto più attiva di quella xerogel in termini di conversione del fenolo: a 200°C entrambe i catalizzatori mostrano una selettività più alta verso la O-alchilazione piuttosto che verso l'alchilazione al nucleo, ma quando la temperatura è aumentata a 250°C il campione X (xerogel) produce una eguale quantità di anisolo e di o-cresolo, mentre per il catalizzatore A (aerogel) il prodotto principale è l'o-cresolo. Le selettività nei prodotti di reazione sono funzione della temperatura di reazione; le energie di attivazione calcolate per questi catalizzatori a temperature comprese tra i 200 ed i 300°C sono molto simili verso ognuno dei partners reagenti

analizzati, e questo indica che sui due tipi di catalizzatori sono presenti sostanzialmente lo stesso tipo di siti attivi, e che le differenze osservate si riferiscono esclusivamente alla loro diversa densità, in quanto probabilmente più numerosi sul catalizzatore A che non su quello X. Gli studi cinetici condotti in queste condizioni, hanno mostrato come la formazione di anisolo e di o-cresolo sono reazioni parallele (la possibile conversione di anisolo in o-cresolo è stata cercata, ma non ha trovato conferme); un possibile tipo di siti attivi per il coadsorbimento di entrambe i reagenti, fenolo e metanolo, possono essere rappresentati dalla coppia di acidi di Lewis e basi di Lewis ( $Al^{3+}$  e  $O^-$ ) come proposto da Santacesaria [9]

*Conversioni > 11%*

Per elevate conversioni di fenolo (conversioni dell'80% in metanolo e superiori al 50% in fenolo) appaiono evidenti che il 2,6-xilenolo ed il 2-metilanisolo sono prodotti secondari alla reazione di alchilazione. Le rese in anisolo e o-cresolo aumentano in modo lineare con la conversione di fenolo e metanolo, indicando che le reazioni identificate a basse conversioni sono le stesse che avvengono ad elevate conversioni, dove il 2,6-xilenolo ed il 2-metilanisolo sono sintetizzati da o-cresolo ed anisolo attraverso lo schema di reazione riportato in figura 4.8. La diminuzione della resa in anisolo osservata per conversioni di metanolo superiori al 65% potrebbe essere spiegata in termini di reazioni di isomerizzazione ad o-cresolo, la resa dei quali aumenta: i dati di letteratura indicano che il dimetiletere è un pessimo agente alchilante, ma la sua diminuzione per elevate conversioni di metanolo può essere interpretata ipotizzando che un anello aromatico alchilato è più reattivo del fenolo, e come tale l'anisolo può subire reazioni di alchilazione da parte dell'etere più facilmente che non il fenolo. Infine la piccola diminuzione della resa in 2-metilanisolo può essere spiegata attraverso la sua reazione con fenolo che porta alla formazione di o-cresolo.



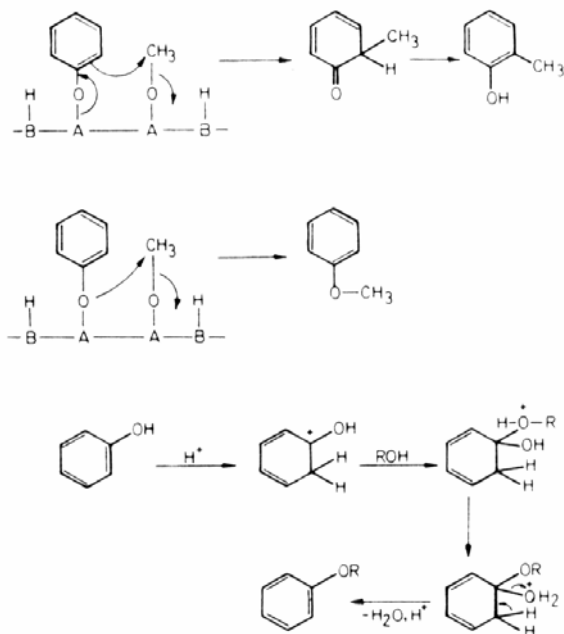
**Figura4.8.** Meccanismo di reazione proposto dalla valutazione della distribuzione dei sottoprodotti in condizioni di alta e bassa conversione di metanolo.

La preferenza per la O-alchilazione opposta alla C-alchilazione mostrata da entrambe i catalizzatori è probabilmente dovuta alla loro debole acidità.

La thoria è un catalizzatore noto per catalizzare la disidratazione di alcoli ad olefine e fenoli ad eteri [16-18]. La thoria non catalizza la formazione di alchileteri nemmeno da alcoli semplici [16], d'altra parte la formazione di alchileteri di fenolo con metanolo ed etanolo, catalizzata da thoria, è una reazione nota [19, 20]. Molti studi sono stati fatti per comprendere il meccanismo di formazione delle olefine [21, 22] sopra la thoria, ma il meccanismo di formazione degli eteri non su questo catalizzatore risulta non ben definito. Tre campioni di thoria, preparati con diverse metodologie ( i)decomposizione termica del nitrato di thoria, ii) calcinazione del thoria idrossido, e iii) decomposizione termica del thoria ossalato) sono stati testati in reattore a letto fisso, a 500°C, con miscele di reazione fenolo/metanolo (in assenza di carrier gas) variabili [23]. In queste condizioni di reazione i principali prodotti di reazione sono anisolo (O-alchilazione), o-cresolo (C-alchilazione selettiva sulla posizione *ortho*); il dimetil etere viene formato in piccole quantità quando il metanolo è alimentato da solo nel reattore (caricato con il catalizzatore di thoria) ma già per piccolissime aggiunte di fenolo (0,1 moli) la formazione di etere viene completamente inibita. La formazione di anisolo è massima per rapporti fenolo/metanolo di 3:7 (1:2.33), mentre la formazione di o-cresolo raggiunge un massimo per rapporti molari 5:5. Le prove realizzate alimentando al reattore miscele di reazione costituite da

fenolo /metanolo in rapporti molari di 3:7 diluite con quantità diverse di benzene (come inerte) hanno mostrato che la velocità di formazione dell'anisolo raggiunge un massimo, per basse concentrazioni di benzene, in corrispondenza del quale rimane costante ed indipendente dalla concentrazione di inerte aggiunto. Questa "regione" deve corrispondere al valore di pressione parziale di fenolo e metanolo per il quale si ha saturazione dei siti "attivi"; questo andamento (confermato successivamente con prove di disidratazione di fenolo, che hanno mostrato, appunto, lo stesso tipo di tendenza) indica che la reazione di alchilazione del fenolo (così come per la sua disidratazione) segue un meccanismo di tipo Langmuir-Hinshelwood. L'alchilazione di fenolo con diversi alcoli (metanolo, etanolo, 1-propanolo, 2-propanolo, 1-butanolo, isobutanolo, 2-butanolo, t-butil alcol) mostra come l'alchilazione avvenga sia all'ossigeno che all'anello aromatico (in questo caso selettivamente sulla posizione *ortho*, rispetto a quella *para*); l'alchilazione comunque diminuisce dal metanolo verso il t-butil alcol (conversione fenolo per alchilazione con metanolo 53%, con t-butil alcol 5%), così come la selettività in alchilfenil eteri, mentre aumentano i prodotti o-alchilati, e soprattutto la selettività in olefine (nel caso del 2-propanolo la selettività in olefine raggiunge un 60%, nel caso del t-butanolo 66%). Test catalitici condotti alimentando alchilfenil eteri e fenolo al reattore nelle condizioni di reazione, hanno mostrato come per questo catalizzatore, la C-alchilazione si verifichi esclusivamente come reazione parallela alla O-alchilazione (quindi non per isomerizzazione, o transalchilazione dell'etere), al contrario di quanto osservato per la medesima reazione condotta su allumina [24, 25]. La selettività, della reazione di C-alchilazione, rispetto la posizione *ortho* viene interpretata in base al fatto che quest'ultima è quella, rispetto alla meta ed alla para, più vicina alla superficie catalitica: ovvero, supponendo un adsorbimento dissociativo del fenolo sotto forma di fenossido sulla superficie catalitica ed in prossimità del frammento di alcol adsorbito, la posizione *ortho* del fenolo è quella più vicina alla superficie catalitica (quindi più attiva) e quindi più vicina al metanolo adsorbito [24, 26].





**Figura 4.9.** Meccanismo di reazione proposto per la reazione tra fenolo ed alcoli su thoria

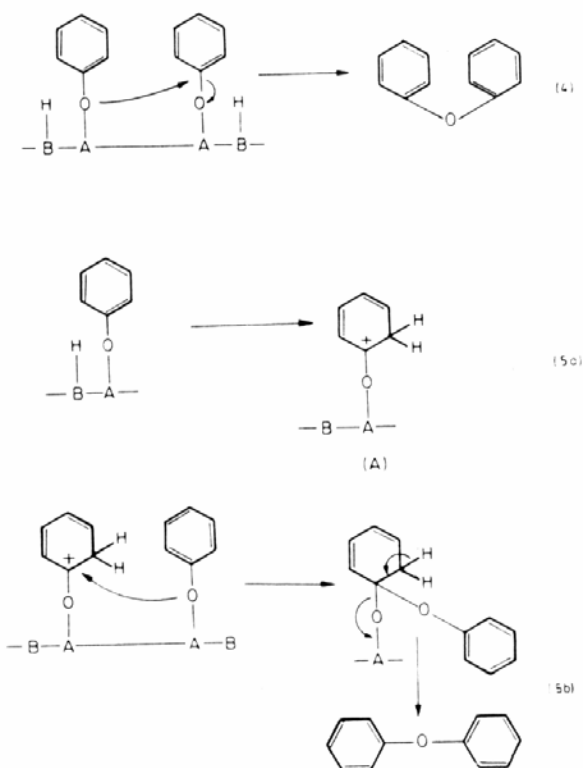
La O-alchilazione può essere considerata come una sostituzione nucleofila attraverso il fenossido all'atomo di carbonio  $\alpha$  positivamente polarizzato dell'alcool, analogamente al meccanismo proposto per la formazione di etere da alcoli su allumina [27]. L'isomerizzazione del gruppo alchilico viene osservata nel caso di C-alchilazione solo su allumina, mentre nessuna isomerizzazione viene notata su thoria. L'assenza di isomerizzazione scheletrale suggerisce l'assenza di intermedi cationici nella reazione e supporta l'idea di un meccanismo di sostituzione nucleofila per entrambe O-alchilazione e C-alchilazione. Nell'ambito di questo lavoro [23] viene analizzato anche il probabile *meccanismo di formazione del diaril etere* su thoria; la disidratazione di fenoli è simile alla formazione di eteri su allumina [27], e dovrebbe coinvolgere una sostituzione nucleofila di uno ione fenossido su un nucleo aromatico, ma il ruolo della thoria nell'attivare il nucleo di fenolo per l'attacco nucleofilo non è ancora stato sufficientemente chiarito. I punti principali della reazione di formazione dei diaril eteri sono :

i. Diaril eteri non sono formati se sull'anello aromatico sono presenti sostituenti moderatamente o fortemente elettron-donatori (p-OCH<sub>3</sub>, p-t-butil) o elettron-attrattori (p-NO<sub>2</sub>, p-Cl).

ii. I cresoli formano diaril eteri, quindi gruppi metilici debolmente elettron-donatori non ne impediscono la formazione.

iii. Eteri prodotti per reazione tra fenoli e fenoli sostituiti si formano solo quando i sostituenti in questione sono elettron-donatori (es. p-OCH<sub>3</sub>, o,m,p-CH<sub>3</sub>, p t-butil)

Due meccanismi possono essere considerati per la formazione di questi composti; il primo coinvolge una sostituzione nucleofila diretta di una specie fenossido su un'altra molecola di fenolo adsorbita (figura 4.10 (1)). Il secondo prevede una protonazione del fenolo adsorbito in modo dissociativo, per dare un intermedio adsorbito carico positivamente, seguito da un attacco nucleofilo di un fenossido su quest'ultimo (figura 4.10 (2) e (3)).



**Figura 4.10.** Meccanismo proposto di formazione dei diarileteri

Le osservazioni fatte suggeriscono che i fenossidi superficiali derivanti dall'adsorbimento dissociativo del fenolo sulla thoria, subiscono una protonazione per generare una specie carica positivamente che è suscettibile di attacco nucleofilo da parte di un'altra specie fenossido. La thoria ha solo una debole acidità protonica, quindi se una protonazione si verifica, questa non può essere dovuta all'acidità del catalizzatore. Un'ipotesi potrebbe essere legata al fatto che le specie adsorbite dissociativamente subiscono un riarrangiamento ad una specie protonata come rappresentato nella figura 4.10 (3). Lo ione fenossido adsorbito sarà altamente esposto alla protonazione dal momento che la reazione coinvolta è un'addizione elettrofila ad un anello benzenico attivato.

La alchilazione selettiva di fenolo con metanolo ad anisolo viene studiata su catalizzatori costituiti da  $\text{La}_2(\text{HPO}_4)_3$  e  $\text{BaSO}_4$ , sia in fase liquida che in fase vapore.  $\text{La}_2(\text{HPO}_4)_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ , sono catalizzatori selettivi nella O-alchilazione di fenolo con metanolo; in particolare per reazioni condotte a  $300^\circ\text{C}$  le conversioni sono molto basse 12-8 % e le selettività in anisolo raggiungono il 90%. Gli autori suggeriscono che questo comportamento sia da attribuire ad una debole acidità presente in questi catalizzatori che previene sostanzialmente l'alchilazione sull'anello.

Per quanto riguarda il  $\text{La}_2(\text{HPO}_4)_3$  questo catalizzatore mostra conversioni che variano tra un 12 ed un 71% per un range di temperature comprese tra i  $300$  ed i  $400^\circ\text{C}$ , mentre la selettività in anisolo passa da un 94% ad un 60% nelle prove condotte a temperature maggiori; la maggiore perdita in selettività deriva dall'aumento della formazione di cresoli e dalla comparsa di anisoli alchilati al nucleo. Le più alte temperature tendono a favorire l'alchilazione all'anello sia del fenolo che dell'anisolo come prodotti termodinamici, piuttosto che favorire i prodotti cinetici. All'equilibrio termodinamico nelle condizioni di reazione testate il prodotto di reazione di questa miscela dovrebbe contenere cresoli in quantità  $10^4$  volte superiori rispetto alla concentrazione di anisolo. Nelle 8 ore analizzate nessun fenomeno di disattivazione è osservato. Al contrario il  $\text{BaSO}_4$  (che da una semplice valutazione dell'elettronegatività risulta essere meno acido del  $\text{La}_2(\text{HPO}_4)_3$ ) si è dimostrato essere più selettivo verso la produzione di anisolo anche se con velocità di reazione molto più basse; aumentando la temperatura si osservano però severi problemi di disattivazione (basse conversioni e velocità di reazione) presumibilmente indotte dalla decomposizione dei solfati a queste temperature.

Le prove condotte in fase liquida su questi due catalizzatori hanno sostanzialmente confermato quanto osservato dalle prove in fase gas, ovvero il  $\text{La}_2(\text{HPO}_4)_3$  dà anche prodotti alchilati all'anello, per elevate conversioni, mentre il solfato di bario presenta selettività più alte verso la O-alchilazione anche a conversioni di fenolo dell'86% (catalizzatori come  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e zeoliti tipo ZSM-5 danno significative selettività nei prodotti alchilati all'anello). La distribuzione dei prodotti per il  $\text{La}_2(\text{HPO}_4)_3$  a 300°C, condotte in reattore batch con rapporto molare metanolo/fenolo di 5/1, hanno evidenziato come l'anisolo si forma per alchilazione diretta dell'ossigeno del fenolo e non per isomerizzazione (dal momento che è presente sin dall'inizio), e questo coincide con quanto atteso dalla stabilità termodinamica dei prodotti. Allo stesso modo anche i cresoli (*o*-cresolo) sono presenti sin dall'inizio della reazione, e quindi allo stesso modo anche questi sono formati per reazione diretta di C-alchilazione del fenolo; d'altra parte quest'ultimo però può isomerizzare ad *m*- e *p*- cresoli dal momento che questi due si formano solo quando elevate quantità di *o*-cresolo sono presenti (il *m*-cresolo è comunque il prodotto più stabile termodinamicamente).

I metilanisoli sono formati più probabilmente per O-alchilazione del cresolo, dal momento che l'attivazione del cresolo sul catalizzatore attraverso il gruppo OH dovrebbe essere più agevole che non l'attivazione dell'anisolo. Il fatto che l'alchilazione iniziale favorisca la formazione dell'anisolo conferma sostanzialmente questo punto. Su nessuno dei due catalizzatori studiati si osserva la formazione di xilenoli (che al contrario erano presenti in quantità consistenti su catalizzatori come  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; questo potrebbe essere dovuto alla mancanza, nel fosfato di lantanio e nel solfato di bario, di forti siti basici. In conclusione, gli autori suggeriscono che l'elevata O-selettività è il risultato della debole acidità di questi catalizzatori che evita sostanzialmente l'alchilazione all'anello.

Per quanto riguarda i fosfati, è stato recentemente pubblicato un articolo nel quale vengono valutate le prestazioni catalitiche di alcuni fosfati trivalenti, quali La, Nb, B, ecc....[29] e cercare di stabilire una correlazione tra la forza acida e la selettività verso la O- o la C-alchilazione. I risultati pubblicati in letteratura sull'alchilazione del fenolo utilizzando metanolo come agente alchilante non sono molto chiari e non conducono in maniera chiara ad una relazione tra l'acidità e la basicità del catalizzatore e la selettività in prodotti O- e C- alchilati. In generale

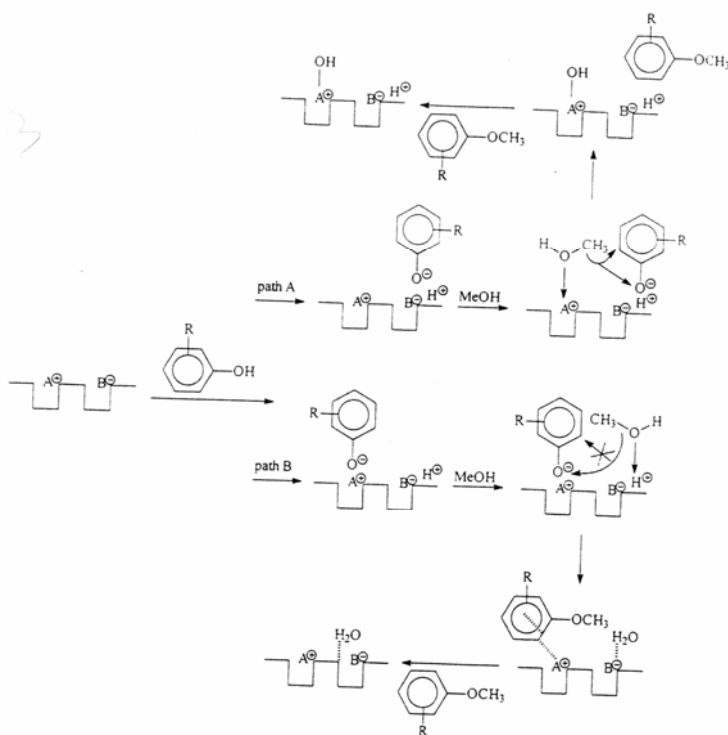
sembra che i prodotti O-alchilati possano essere ottenuti attraverso l'uso di catalizzatori acidi. Un aumento dell'acidità dei catalizzatori tipo ossidi o miscele di allumina-alluminio fosfato sembra che provochi un aumento della selettività nei prodotti O-alchilati. D'altra parte catalizzatori fortemente acidi producono prevalentemente composti C-alchilati, che sono anche quelli termodinamicamente più stabili, e possono essere ottenuti o per reazioni di isomerizzazione o per reazione tra fenolo e metilarileteri.

Su catalizzatori blandamente acidi, i prodotti C-alchilati possono anche essere ottenuti per reazioni competitive sui siti basici residui. Quest'ultimo meccanismo è generalmente evidenziato analizzando la regioselettività della reazione, un meccanismo che coinvolge un sito basico che porta all'isomero *ortho* attraverso un fenolato superficiale. Quando catalizzatori fortemente basici sono usati, i prodotti C-alchilati sono quelli formati in modo prevalente. I meccanismi di O- e C-alchilazione necessitano di una cooperazione tra un sito basico ed un sito acido per attivare contemporaneamente il fenolo ed il metanolo. Con questi risultati in mente, vengono quindi valutati i risultati ottenuti; i catalizzatori che hanno mostrato la migliore attività sono catalizzatori acidi. Il fosfato di niobio ha un'elevata attività che può derivare dalle elevate temperature di reazione adottate e quindi generare le basse selettività nei prodotti O-alchilati. I fosfati delle terre rare calcinati a 700°C ed il fosfato di boro, che hanno un'acidità media, mostrano una buona selettività nei prodotti O-alchilati.

Nel caso dei fosfati delle terre rare calcinati a 400°C la diminuzione della selettività (associata ad un aumento della temperatura di reazione) è dovuta alla presenza di siti basici sulla superficie catalitica. D'altra parte, la buona/eccellente O-selettività osservata con il cesio idrogenofosfato da solo o supportato è difficile da spiegare. Probabilmente questo catalizzatore è esclusivamente basico. L'assenza di prodotti C-alchilati per reazione tra guaiacolo e metanolo suggerisce che il "guaiacolato" intermedio alla superficie ha un differente comportamento sul fosfato di lantanio o sul fosfato di lantanio drogato con cesio idrogenofosfato. Inoltre il cesio idrogenofosfato ha un'interazione con i fosfati delle terre rare che viene dimostrato anche da ulteriori caratterizzazioni. Il meccanismo in catalisi basica per questa reazione, procede attraverso un anione fenolato che può essere chemiadsorbito oltre che su un sito acidico (via A) oppure su un adiacente sito acido di Lewis (via B). Metanolo sarà attivato su un sito acido e quindi sarà in grado di reagire nella O- o

nella C-alchilazione (Figura 4.11.). La C-alchilazione sarà favorita tanto più forte è il sito acido che chemiadsorbe il fenolato. Per esempio, l'eccellente selettività nei prodotti O-alchilati osservata su cesio idrogenofosfato è dovuta alla "softness" dello ione cesio ( $A^+ = Cs^+$  nella via B), mentre la via A sembra essere favorita ( $A^+ = La^{3+}$ ) su  $LaPO_4$  calcinato a  $400^\circ C$ .

Nel caso dei fosfati delle terre rare la temperatura di calcinazione ha un effetto molto importante sulla selettività della reazione. Questo fenomeno, legato alla procedura sintetica, è dovuto alla basicità residua presente sui fosfati di terre rare calcinati a  $400^\circ C$ .

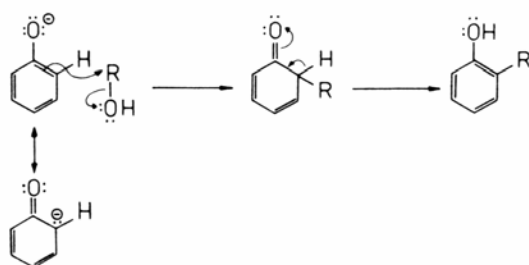


**Figura 4.11.** Meccanismo proposto per l'alchilazione di fenolo su catalizzatori con il contributo dei siti basici.

#### 4.1.5 Ossidi Misti di metalli di transizione

L'alchilazione di fenolo con metanolo su ossido di manganese,  $Mn_3O_4$ , viene condotta in reattore a flusso a letto fisso, a temperature di  $748^\circ K$ , con miscele metanolo/fenolo comprese tra 2 e 6, al fine di valutare la partecipazione e l'influenza dei siti basici in questa reazione [30]. In queste condizioni di reazione l'anisolo non viene trovato tra i prodotti di reazione; la conversione del fenolo raggiunge un massimo a  $748^\circ C$  e per rapporti metanolo/fenolo di 5. In queste condizioni, la resa in 2,6-xilenolo (prodotto di interesse) raggiunge il suo valore ottimale di 65-70%. A basse temperature, e per basse concentrazioni di metanolo, la selettività in o-cresolo è molto maggiore di quella in xilenolo: d'altra parte temperature molto alte causano una dealchilazione degli xileni, e la quantità di cresoli diventa maggiore rispetto a quella degli xileni. Le selettività osservate a 2,6-xilenoli e o-cresoli nell'alchilazione di fenoli potrebbero essere spiegate in termini di caratteristiche acido-base di questa sostanza. Studi condotti con la disidratazione del cicloesano (reazione test usata per discriminare tra caratteristiche acido-base in un catalizzatore) hanno evidenziato come nel  $Mn_3O_4$  le proprietà basiche dovrebbero essere molto più pronunciate di quelle acide, quindi l'alchilazione di fenolo base-catalizzata dovrebbe essere quella operativa su questo tipo di catalizzatore [31].

Il fenolo è adsorbito come anione fenossido, mentre il metanolo reagisce con il sito acido adiacente.



**Figura 4.12.** *Meccanismo di reazione proposto nel caso di contributo da parte di siti basici*

La scelta dei catalizzatori acidi, ed in particolare degli ossidi misti di metalli di transizione, per le reazioni di alchilazione del fenolo con metanolo deve essere fatta

tenendo in considerazione molti parametri, oltre al tipo ed alla natura dei siti acidi (che influenza la selettività verso la C- o la O-alchilazione e la velocità di disattivazione), il tipo di metalli impiegati può dare origine a reazioni parassite che coinvolgono in primo luogo, il metanolo. Questo aspetto viene evidenziato da uno studio condotto su catalizzatori tipo MO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (dove M può essere alternativamente Cu, Mg, Ca, Zn, Mn, Co e Ni [32]. Fatta eccezione per il catalizzatore contenente Ni, in tutti gli altri casi la reazione di alchilazione del fenolo con metanolo porta selettivamente a o-cresolo ed a 2,6-xilenolo. Al contrario il metanolo reagisce attraverso due vie simultanee che sono, la metilazione del fenolo e la gasificazione del metanolo stesso. Facendo riferimento ai prodotti ottenuti, la gasificazione del metanolo può essere dimostrata attraverso le reazioni:



Questo schema è giustificato anche dal fatto che il catalizzatore di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promuove le reazioni (2) e (3); quindi i catalizzatori di tipo MO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promuovono simultaneamente la metilazione selettiva alla posizione *ortho* del fenolo e simultaneamente la gasificazione del metanolo. Cercando di valutare i catalizzatori in base alla selettività nelle due reazioni, si può osservare una “scala” di reattività verso la reazione di gasificazione del metanolo (quindi, letta in modo inverso, rispetto alla reazione di alchilazione del fenolo) che ha il seguente andamento; Cu>Zn>Ba>Ca>Co>Mn>Mg>Ni. In tutti i casi la disattivazione del catalizzatore è raggiunta prima che la reazione raggiunga condizioni stazionarie.

L'alchilazione di fenolo è una reazione industrialmente molto importante e anche se i catalizzatori di Friedel-Crafts sono sempre stati impiegati a questo scopo, la metilazione selettiva di fenolo sugli atomi di carbonio aromatici, non ha riscosso grande successo [33]. Per questo motivo catalizzatori solidi acidi possono rappresentare una buona alternativa ai “protoni acidi” o ai catalizzatori tipo Friedel-Crafts. Gli ossidi possono essere usati da soli oppure in combinazione (l'ipotesi formulata in questo caso è che la miscela di ossidi espliciti una funzione combinata, una sorta di effetto sinergico). In questo lavoro [34] viene studiata l'alchilazione di



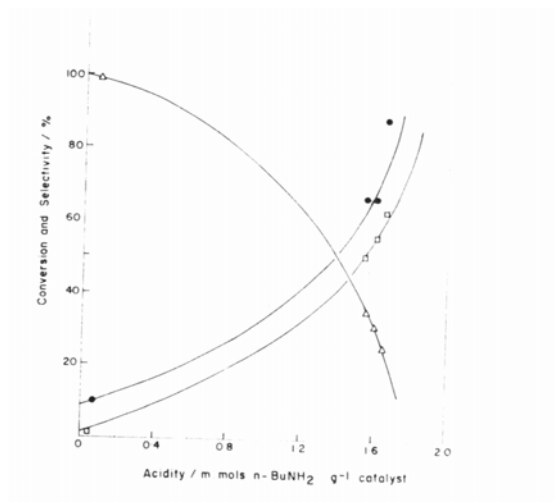
fenolo con metanolo sopra una serie di ossidi semplici e miscele di ossidi, tipo vanadio/cromo per produrre selettivamente o-cresolo e 2,6-xilenolo. Le proprietà acide degli ossidi considerati viene correlata con il loro comportamento catalitico. La valutazione dell'acidità dei sistemi catalitici esaminati (Tabella 4.1.) indica come l'acidità aumenta dal cromo puro al vanadio puro, parallelamente all'aumento del contenuto di vanadio (queste osservazioni sono poi state confermate anche attraverso i dati della reazione di deidratazione); un dato interessante è legato al fatto che piccole quantità di vanadio aggiunte al cromo, aumentano l'acidità in maniera evidente, e comunque il catalizzatore di cromo, contenente anche piccolissime quantità di vanadio, risulta essere molto più acido di quello di vanadio puro.

**Tabella 4.1.** Acidità dei catalizzatori a base di vanadio/cromo

<b>Sigla</b>	<b>V:Cr rapporto atomico</b>	<b>Acidità (mmol n- butilammina per g di catalizzatore)</b>
VCR1	0:100	0.05
VCR2	5:95	0.07
VCR3	20:80	0.30
VCR4	40:60	0.47
VCR5	60:40	1.02
VCR6	80:20	1.60
VCR7	95:5	1.65
VCR8	100:0	1.55

I dati catalitici relativi all'alchilazione di fenolo con metanolo indicano che la formazione di o-cresolo diminuisce passando dal cromo puro al vanadio puro, all'aumentare del contenuto di vanadio, ed in particolare risulta essere leggermente più bassa per il VCR7 mentre torna ad aumentare per il VCR8.

La figura 4.13. mostra chiaramente la correlazione tra la variazione dell'acidità dei catalizzatori e la conversione di fenolo, quindi tra attività e selettività. Un cambio nell'acidità causa un cambio nella selettività dell'alchilazione. Catalizzatori acidi portano preferenzialmente a C-alchilazione, formando il 2,6-xilenolo.



**Figura 4.13.** Conversione fenolo e selettività in *o*-cresolo e 2,6-xilenolo in funzione dell'acidità dei catalizzatori

Questa analisi è interessante non solo per la correlazione diretta tra acidità e conversione del fenolo ma anche perché la *ortho* alchilazione si realizza su questo sistema catalitico. L'alchilazione di fenolo per produrre *o*-cresolo e 2,6-xilenolo su catalizzatori acidi/basici, è già stata presa in considerazione in altri lavori. È stato trovato che catalizzatori basici danno preferenzialmente C-alchilazione mentre un aumento dell'acidità diminuisce la C-alchilazione, aumentando selettivamente la O-alchilazione. Uno studio più dettagliato condotto da Namba et al. [35] sulla reazione di fenolo e metanolo su zeoliti Y mostra che l'alchilazione alle posizioni C- o O- è competitiva. Balsama et al. [36] riportano la contemporanea formazione di anisolo e cresolo, e correlano la selettività di *o*- e *p*-cresolo con l'acidità superficiale del materiale, indicando che catalizzatori fortemente acidi promuovono l'alchilazione sull'anello. Quindi non c'è chiara evidenza dell'influenza delle proprietà acide/base dei solidi sull'alchilazione di fenolo con metanolo.

Lo studio, condotto dagli stessi autori, su vanadio supportato su  $\text{TiO}_2$  ha portato, complessivamente, alle stesse conclusioni; ovvero è stato dimostrato che la reazione di alchilazione del fenolo con metanolo procede per step successivi fenolo  $\rightarrow$  o-cresolo  $\rightarrow$  2,6-xilenolo, e che la loro formazione dipende dall'acidità del catalizzatore. In particolare hanno rilevato come l'aumento del contenuto di vanadio aumenta l'acidità del catalizzatore, ed in generale, aumentando l'acidità aumenta la conversione del fenolo, quindi l'attività, e la selettività verso il 2,6-xilenolo (ma se il 2,6-xilenolo è il prodotto di una consecutiva, è abbastanza normale che aumentando la conversione aumenti anche la sua selettività).

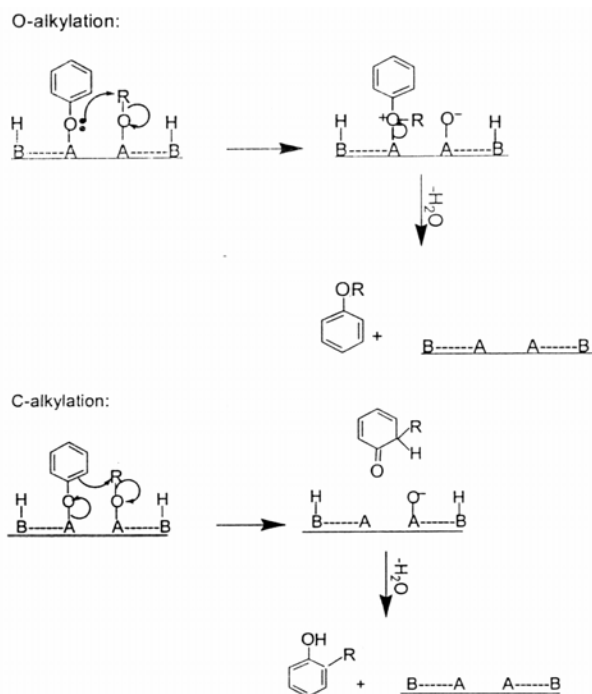
I catalizzatori di  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}/\text{TiO}_2$  vengono testati per l'alchilazione di m-cresolo nel range di temperature compreso tra i 573 ed i 823°K ad 1 bar [37].  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Cr}_2\text{O}_3$ , e  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  sono attivi fino a 673°K temperatura oltre la quale l'attività crolla, mentre  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}/\text{TiO}_2$  sono attivi solo oltre i 673°K e l'attività aumenta con la temperatura (in molti solidi basici l'attività massima si osserva a temperature superiori ai 723°K) Il motivo di questo diverso comportamento sembra essere attribuito al fatto che il carbocatione metilico necessario per l'alchilazione, viene formato sui siti acidi anche a bassa temperatura, ed in assenza di questi siti acidi l'alchilazione si verifica solo ad alta temperatura ed i siti basici diventano operativi. Per questo motivo catalizzatori più acidi come  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Cr}_2\text{O}_3$ , e  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  mostrano attività già a basse temperature, mentre catalizzatori più basici, tipo  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}/\text{TiO}_2$  mostrano attività solo ad alte temperature. L'attività dei catalizzatori acidi diminuisce a 673°K che potrebbe essere dovuta principalmente alla perdita di acidità forte per interazione dei siti con acqua formata parallelamente ai prodotti. La disidratazione di metanolo sui centri acidi porta alla formazione di acqua e cationi metilici; l'eccesso di acqua formata ad alta temperatura agisce come un veleno trasformando siti acidi forti in siti acidi deboli, senza modificare il numero totale dei siti acidi. L'assenza di eccesso di acqua e l'aumento di attività all'aumentare della temperatura su  $\text{MgO}$  indicano che sui siti basici il meccanismo di reazione è diverso. Per questo motivo, l'attività di alchilazione sui catalizzatori acidi viene studiata nel range di temperature di 573-673 °K mentre sui catalizzatori basici tra i 673-823°K. Catalizzatori costituiti da miscele di ossidi mostrano prestazioni

catalitiche più stabili in funzione della temperatura, probabilmente da attribuire ad un effetto sinergico delle specie presenti.

La reazione di alchilazione dipende dai siti acidi e basici e dalla temperatura e pressione di reazione. La selettività dei prodotti dipende essenzialmente dal modo di assorbimento del composto fenolico sulla superficie catalitica, che a sua volta dipende dalle proprietà acido-base. Noller et al. [38] hanno spiegato la variazione della natura e la forza dei siti acidi e basici e la loro relazione con il comportamento catalitico in termini di ossidi che possiedono coppie elettroniche che possono essere accettate (EPA, acidi di Lewis) e coppie elettroniche che possono essere donate (EPD, base di Lewis). La reazione di alchilazione che corrisponde alla sostituzione elettrofila sull'anello benzenico richiede cationi elettrofili formati per protonazione di CH<sub>3</sub>OH. Marczewski et al sostengono che il metanolo, che è più basico del fenolo, è adsorbito sui centri protonici dei catalizzatori acidi come CH<sub>3</sub>O<sup>+</sup> H<sub>2</sub>, portando alla formazione di anisolo attraverso una reazione tipo S<sub>N</sub>2 tra il metanolo adsorbito e, alternativamente, il fenolo in fase gas o il fenolo adsorbito sui siti acidi deboli. Forte acidità ed elevate temperature favoriscono la conversione di anisolo a cresolo per riarrangiamento intramolecolare. Nel caso di mezzo omogeneo la sostituzione elettrofila in posizione *ortho* sul fenolo è molto rara; comunque in fase gas la C-alchilazione si realizza direttamente attraverso sostituzione elettrofila del catione metilico alla posizione *ortho* del fenolo. Quando le molecole di fenolo sono adsorbite perpendicolarmente sui forti siti basici, essendo le posizioni *ortho* vicine ad esso, la sostituzione elettrofila sarà favorita in questa posizione. Gli ossidi basici, come ad esempio MgO, favoriscono anch'essi la *ortho* alchilazione, ma senza passare attraverso l'anisolo come intermedio. In accordo con Inoue e Enomoto [39] la metilazione procede tra le specie deidrogenate di metanolo (formaldeide) e fenolo su ossidi metallici come ad esempio MgO. Sui catalizzatori acidi, i siti di Bronsted interagiranno con il nucleo aromatico del fenolo adsorbito, tenendolo vicino alla superficie e permettendo così l'alchilazione in posizione para.

#### **4.2. Catalizzatori Basici**

La selettività verso la O- o la C-alchilazione dipende dalle condizioni di reazione e dalle proprietà acido-base dei catalizzatori. Nell'ambito di questo lavoro [40] sono stati testati catalizzatori con proprietà specificatamente basiche (idrotalciti) con basicità diversa (diverso rapporto Mg/Al, e introduzione di diversi metalli trivalenti in sostituzione dell'Al); in tutti i casi, per questa reazione, l'attività catalitica diminuisce sensibilmente durante la prima ora, probabilmente a causa della formazione di coke o di un effetto inibitore dei prodotti di reazione, in particolare da parte dell'acqua. Dopo circa 2 ore di reazione, comunque, l'attività resta pressoché costante. Il rapporto molare fenolo/alcool influenza la selettività della reazione solo nel caso dei catalizzatori più basici; questo indica una saturazione della superficie, in particolare dei siti attivi. Al contrario nel caso dei solidi meno basici, si può avere adsorbimento competitivo, durante il quale il ricoprimento della superficie potrà controllare la velocità della reazione, senza influenzare particolarmente la selettività. La sostituzione del metallo (MgAl, MgCr, MgFe) porta a diverse selettività nei prodotti di reazione, che può essere vista come un effetto delle diverse proprietà acido-base; la maggiore selettività verso la O-alchilazione può essere dovuta ad una maggiore basicità del catalizzatore. In particolare le idrotalciti contenenti MgAl e MgCr mostrano prevalentemente O-alchilazione, mentre i campioni contenenti MgFe mostrano una grande selettività nella C-alchilazione, ed infatti l'unico prodotto ottenuto è *o*-cresolo; questa grande differenza nelle selettività possono essere dovute, in prima approssimazione, alla differenza nella densità dei siti, che è risultata essere costante (misurata attraverso calorimetria) per le CHT calcinate contenenti MgAl e MgFe, mentre per le idrotalciti MgAl calcinate i siti basici sono preponderanti, mentre nei campioni MgFe la quantità di siti acidi e basici sono analoghe. In queste condizioni, e con questi sistemi catalitici Swamy et Velu hanno suggerito un meccanismo di tipo nucleofilo di sostituzione concertata ( $S_N2$ ) per entrambe le alchilazioni (sia sull'atomo di ossigeno che sull'atomo di carbonio), come mostrato nello schema sotto.



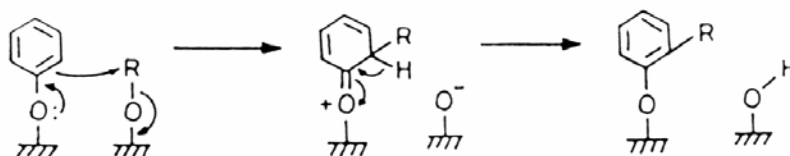
**Figura 4.14.** Meccanismo di alchilazione di fenolo con alcool su idrotalciti calcinate: A = siti acidi; B = siti basici

I catalizzatori calcinati possono essere visti come dei solidi che possiedono una coppia di siti basici di Lewis forti (ioni  $O_2^-$ ) e siti acidi di Lewis (cationi  $M^{3+}$  coordinativamente insaturi). In questo meccanismo il fenolo e l'alcool si adsorbono e, dissociando i protoni, portano alla formazione di ioni fenossidi e ioni alcossidi. I protoni sono legati ai siti basici della superficie mentre gli ioni fenossido ed alcossido sono adsorbiti sui siti acidi di Lewis. La O-alchilazione può essere considerata come una sostituzione nucleofila concertata, realizzata da parte del fenossido sull'atomo polarizzato positivamente del carbonio  $\alpha$  dell'alcool. D'altra parte, nel caso della C-alchilazione, l'attacco nucleofilo è realizzato da parte del gruppo C-2 del fenolo sul gruppo C-1 dell'alcossido dell'alcool (Figura 4.14.).

I tests catalitici condotti su idrotalciti con diverso rapporto Mg/Al hanno messo in evidenza che a basse temperature il prodotto formato in modo prevalente è

l'anisolo (formato per "reazione di alchilazione primaria" ovvero O-alchilazione), mentre ad alta temperatura l'o-cresolo e il 2,6-xilenolo vengono formati insieme all'anisolo, come prodotti di una reazione di alchilazione primaria e secondaria (C-alchilazione) [41]. Questo perché l'energia di attivazione della O-alchilazione è minore di quella della C-alchilazione. L'effetto del tempo di contatto sulla selettività del catalizzatore con Mg/Al=4.0/1.0 mostra che, a bassi tempi di contatto, l'anisolo è il prodotto principale; all'aumentare del tempo di contatto la selettività in anisolo diminuisce mentre aumentano quelle in 2-metilanisolo e 2,6-xilenolo. Questo significa che l'anisolo è in gran parte responsabile della formazione di o-cresolo, 2-metilanisolo e 2,6-xilenolo. Per confermare questa ipotesi, viene realizzata la reazione dell'anisolo e di una miscela 1:7 di anisolo:metanolo: quando l'anisolo da solo è alimentato come reagente, una grande quantità di fenolo viene ottenuto a tutte le temperature. Questo mostrava che la reazione bimolecolare, nella quale l'anisolo serve come agente alchilante di se stesso, era predominante, opposto al riarrangiamento monomolecolare (Figura 4.15).

Lo studio delle proprietà acido-base di questi catalizzatori e la correlazione con le loro prestazioni catalitiche hanno mostrato come il probabile schema di metilazione sopra CHT, che potrebbe essere dovuta alle proprietà combinate acido-base, può essere interpretato secondo lo schema di figura 4.15:



**Figura 4.15.** Schema di reazione proposto su idrotalciti per sinergia tra siti acidi e basici

La selettività in *ortho* del catalizzatore è dovuta alla natura dell'adsorbimento del fenolo sulla superficie catalitica; inoltre si è osservato che i campioni a maggior contenuto di Mg rispetto all'Al (Mg/Al=10) mostrano selettività maggiori verso la O-alchilazione, mentre campioni con maggiore contenuto di alluminio (Mg/Al=4) sono risultati essere più selettivi verso la C-alchilazione. I risultati ottenuti in questo lavoro portano a concludere che :

- Le idrotalciti non subiscono fenomeni di disattivazione significativi con il time-on-stream, al contrario dell'allumina e delle zeoliti.
- Quando il metanolo da solo attraversa il letto catalitico, non si osserva alcuna evoluzione del gas, che al contrario erano evidenti nel caso di zeoliti e allumina.
- Le idrotalciti calcinate sono più attive rispetto al MgO e/o all'allumina per l'alchilazione del fenolo con metanolo.

Idrotalciti contenenti MgAl (4.0), MgCr (4.0), MgFe (4.0) sono state preventivamente sottoposte a test di reattività tesi a valutare le proprietà acido-base [42]; la reazione consiste nel far passare sul letto catalitico ad una temperatura compresa tra i 250 ed i 300°C un flusso di MBOH (2-metil-3-butin-2-olo) il quale subisce degradazione diversa a seconda delle proprietà acido/base del catalizzatore, ed in particolare su siti acidi l'MBOH decompone a 3-metil-3-buten-1-ino, mentre su siti basici la molecola viene trasformata in acetone e acetilene. Da questi test si è ipotizzato che le idrotalciti mostrassero proprietà basiche decrescenti nell'ordine MgAl 4.0-CHT > MgCr-4.0 CHT > MgFe 4.0-CHT, indicando che il campione MgAl 4.0-CHT sia il più basico e che la basicità diminuisca quando l' $Al^{3+}$  nel framework dell'idrotalcite viene sostituito con  $Cr^{3+}$  o con  $Fe^{3+}$ . Relativamente alla reazione di alchilazione del fenolo con metanolo, si è osservato che l'attività specifica per la conversione del fenolo diminuisce nello stesso ordine, il che rivela che l'attività catalitica per la conversione del fenolo diminuisce con la diminuzione della basicità del catalizzatore, mentre la selettività per l'o-cresolo segue una tendenza inversa. La tendenza seguita nella conversione e nella selettività possono essere attribuite al fatto che la reazione di alchilazione sopra MgAl-CHT procede attraverso la formazione di anisolo (O-alchilazione) che è favorita da un aumento di basicità dei catalizzatori. D'altra parte la diminuzione di basicità per sostituzione di  $Al^{3+}$  con  $Fe^{3+}$  o  $Cr^{3+}$  nel framework dell'idrotalcite si manifesta con una maggiore selettività nella C-alchilazione per dare o-cresolo come prodotto principale. La formazione preferenziale di o-cresolo a p-cresolo su questi catalizzatori può essere attribuita alla natura dell'adsorbimento del fenolo sulla superficie del catalizzatore.

Nel lavoro riportato [43] vengono testati inizialmente alcuni diversi tipi di fosfati, tra cui il fosfato di calcio, quello di alluminio, di cromo, di zirconio, di nichel



e di boro, oltre agli ossidi di magnesio e di calcio. Di seguito sono riportati i risultati principali:

**Tabella 4.2.** Prestazioni catalitiche nell'alchilazione di fenolo con metanolo su diversi fosfati

	$\text{Ca}_3(\text{P}\text{O}_4)_2$	$\text{BPO}_4$	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{AlPO}_4$	$\text{CrPO}_4$	$\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$
Conv. Fenolo%	77.7	47	8	9	19	6	7.6	48
S. <i>o</i> -cresolo %	88	46	38	56	21	33	75	80
S. Anisolo %	22	54	62	44	79	67	25	20

Dalla tabella 4.2. si può notare come il fosfato di calcio sia un eccellente catalizzatore sia per quanto riguarda l'attività (la conversione del fenolo è più alta che per tutti gli altri catalizzatori in queste condizioni di reazione) che per quanto riguarda la selettività in *o*-cresolo. Un'altra caratteristica del  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  è legata al fatto che questo catalizzatore è responsabile della formazione di prodotti polimetilati come ad esempio i vari isomeri degli xilenoli e 2,4,6-trimetilfenolo. Gli ossidi di calcio e magnesio hanno basse attività nonostante le elevate selettività per l'*o*-alchilazione.

L'attività e la *ortho*-selettività di questi fosfati è sensibilmente inferiore a quella del  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; inoltre va sottolineato come questi catalizzatori difficilmente portano alla formazione di *m,p*-cresolo, 2,4-xilenolo o 2,4,6-trimetilfenolo. Come già precedentemente descritto, il  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$  è un catalizzatore attivo nella deidrogenazione di alcool (analogamente a quanto mostrato dal  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) ma mostra una scarsa attività per l'alchilazione di fenolo. Sul  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , il metanolo non subisce in modo apprezzabile, reazioni di gasificazione (per formare  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , e  $\text{CH}_4$ ). Le prove con il tempo condotte sul fosfato di calcio indicano che il catalizzatore diventa, al passare del tempo, sempre più selettivo verso la *o*-alchilazione, mentre le selettività negli altri prodotti crolla a valori quasi nulli (il tutto è associato ad una diminuzione di conversione da 90% a 60%); dopo 5 ore l'*o*-cresolo e 2,6-xilenolo sono gli unici prodotti ottenuti. Il cambio di attività e selettività potrebbero essere determinate dalla sparizione di siti attivi che portano alla formazione di prodotti polimetilati e anisolo,

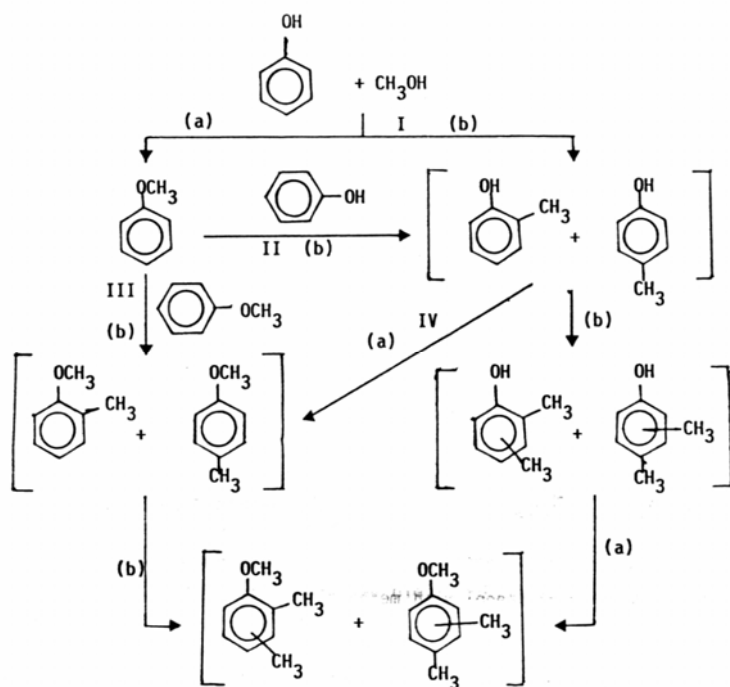
determinati probabilmente dalla deposizione di sostanze carboniose. L'aumento del tempo di contatto, per il fosfato di calcio, si riflette in un aumento della selettività dei prodotti generati da reazioni consecutive, quali ad esempio xilenoli (consecutivi all'*o*-cresolo) e trimetilfenoli. Non esiste una vera e propria correlazione tra l'attività catalitica e le proprietà acido-base di questi catalizzatori, anche se, i risultati catalitici, associati con i risultati delle titolazioni (metodo di Hammett) sembrano suggerire che l'anisolo è prodotto sopra catalizzatori con siti acidi ma non con siti basici, mentre la *ortho*-metilazione sembra avvenire su catalizzatori con siti acidi e siti basici. I dati ottenuti sembrano indicare che l'attività catalitica è correlata sia con il carattere acido che con quello basico del catalizzatore, mentre la selettività per la *o*-alchilazione sembra dipendere essenzialmente dal fatto che sulla superficie catalitica coesistano, oltre ai siti acidi, anche siti basici.

Lo studio del possibile meccanismo di reazione sempre sul fosfato di calcio indica che l'*ortho*-metilazione che produce *o*-cresolo e 2,6-xilenolo si verifica attraverso una metilazione diretta del fenolo, e non attraverso la formazione di fenileteri, come ad esempio anisolo o *o*-metilanisolo e loro successiva isomerizzazione.

### **4.3. Zeoliti/Materiali Zeolitici**

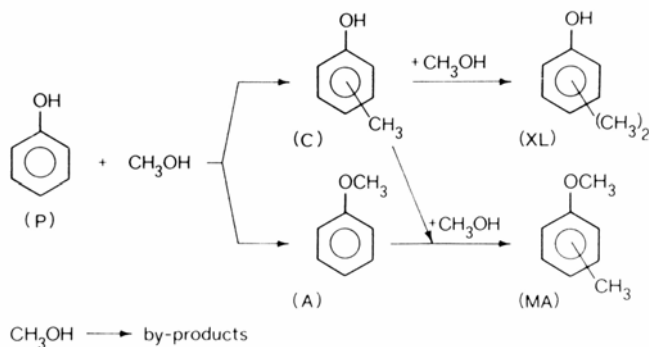
Nella prima parte di questo studio viene analizzata la reazione di alchilazione con metanolo di diversi substrati aromatici, quali fenolo, anisolo, cresoli, (questi ultimi due prodotti della reazione di alchilazione del fenolo con metanolo) su zeoliti di tipo ultrastabili HY. Nella reazione di alchilazione del fenolo con metanolo (a parte rapidi fenomeni di disattivazione sempre presenti) si è potuto osservare come anisolo e *o*- e *p*- cresoli siano i prodotti primari di questa reazione (la *O*-alchilazione è circa tre volte più veloce della *C*-alchilazione) mentre metilanisolo, dimetilfenoli, dimetilanisoli e *m*-cresoli sono prodotti che derivano da reazioni secondarie (la loro selettività tende a zero per tempi di contatto che tendono a zero). La reazione tra anisolo e metanolo (in rapporti equimolari) porta, come prodotti primari a fenolo e metilanisoli, mentre come prodotti secondari a cresoli, dimetilfenoli e dimetilanisoli. L'aggiunta di metanolo ad anisolo non cambia significativamente la selettività della reazione; il disproportionamento e l'isomerizzazione restano le principali reazioni dell'anisolo, quindi l'alchilazione dell'anisolo con metanolo è molto lenta se

confrontata al disproporzionamento dell'anisolo. Anche la reazione tra anisolo e fenolo viene studiata, ed i risultati indicano che in queste condizioni di reazione, l'alchilazione di fenolo con anisolo è due volte più veloce del disproporzionamento dell'anisolo stesso. Infine viene provata la reazione tra o-cresolo e metanolo, ed i risultati indicano che sostanzialmente l'o-cresolo non reagisce con metanolo, mentre dà disproporzionamento (a 2,4- e 2,6-dimetilfenoli) che comunque viene inibito in presenza di metanolo. L'o-metilanisolo e i dimetilfenoli in pratica, sono gli unici prodotti primari. La velocità di C-alchilazione è sostanzialmente la stessa che con il fenolo, ma la O-alchilazione è 1,4 volte più veloce che non la C-alchilazione, mentre è 3 volte più veloce che con il fenolo. Questo significa che per la C-alchilazione, l'attivazione dell'anello aromatico attraverso il gruppo metilico è compensata dalla perdita di una delle posizioni *ortho* per la reazione. D'altra parte, la O-alchilazione dell'o-cresolo è più lenta perché essa è impedita dal gruppo metilico. I risultati di questa prima parte dello studio sono schematizzati nello schema di figura 4.16. che include sia reazioni di O-alchilazione che di C-alchilazioni; o-cresoli e p-cresoli sono formati entrambe come prodotti primari (per alchilazione diretta del fenolo con metanolo). Metilanisoli possono essere formati sia attraverso metilazione dei cresoli con metanolo o per disproporzionamento di anisolo. I dimetilcresoli (xilenoli) risultano dall'alchilazione di cresoli sia con metanolo che con anisolo. La trasformazione intramolecolare di anisolo in cresoli non è osservata.



**Figura 4.16.** Schema di reazione per l'alchilazione di fenolo con metanolo a) O-alchilazione, b) C-alchilazione su zeoliti USHY

Il metanolo sulle zeoliti reagisce per portare alla formazione di idrocarburi, anche se al momento non è ancora stata trovata una chiara correlazione tra siti acidi della zeolite (numero e forza) e conversione del metanolo. Nel caso della reazione di alchilazione del fenolo con metanolo la reazione parallela di conversione del metanolo è sempre presente (dal momento che la conversione del metanolo è più alta rispetto a quella della reazione di fenolo) anche se una parte di metanolo non reagito viene sempre trovato tra gli effluenti alla fine della reazione [45]. Nello schema di figura 4.17. viene riportato un possibile schema di reazione rappresentato in base ai dati catalitici ottenuti su questi tipi di catalizzatori (l'acqua, prodotta ad ogni stadio, è omessa).



**Figura 4.17.** Meccanismo proposto per la reazione tra fenolo e metanolo su zeoliti di varia natura

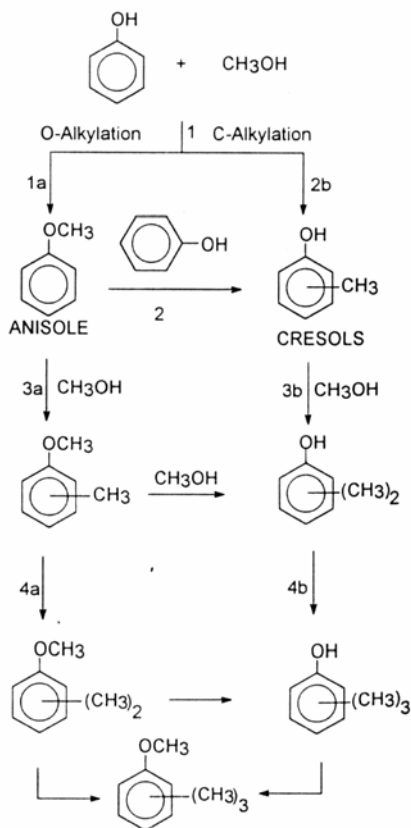
L'abbondanza di isomeri del cresolo segue un ordine di tipo  $o > p > m$ ; in alcuni casi una maggiore quantità di m-cresoli viene osservata sui catalizzatori freschi. Dal momento che i rapporti di equilibrio a 250°C sono  $o:p:m = 32:4:64$ , il prodotto cinetico ha una composizione compatibile con una tipica sostituzione elettrofila. Inoltre il rapporto  $o/p$  è, in queste condizioni di reazione, sempre maggiore di 1. La prevalenza di isomero *ortho* sembra suggerire che su questi catalizzatori non si ha shape selectivity, dal momento che l'isomero più favorito in questo caso dovrebbe essere quello para (l'orientazione *ortho/para* è quella prevalente anche tra i metilanisoli e probabilmente anche tra gli xilenoli). A conclusione di questo lavoro viene riportato come le zeoliti HY danno rese più alte in o,p-cresoli, ed in generale, la più alta selettività nell'alchilazione al nucleo, rispetto all'ossigeno. Subito dopo le HY troviamo zeoliti sostituite con terre rare come la LaX e HRENaY, che danno rese in o,p-cresoli confrontabili anche se leggermente inferiori, ma rese decisamente superiori in anisolo; inoltre la loro attività diminuisce molto rapidamente con il time-on-stream. Per la maggior parte degli altri catalizzatori testati l'anisolo era il prodotto principale. E' stato verificato, inoltre, che il dimetiletere è molto meno attivo che non il metanolo nella metilazione del fenolo. Questo mostra che il DME non è un intermedio di reazione.

Diversi campioni di zeoliti scambiate con quantitativi diversi di sodio, in particolare con 0.03, 0.44 e 0.77 w/w, sono stati provati [46]. I dati catalitici mettono

in evidenza come all'aumentare del contenuto di sodio si osserva una diminuzione dell'attività iniziale della zeolite accompagnata da una migliore stabilità dei solidi alla disattivazione provocata dalla deposizione di coke. Questo comportamento è tutto sommato atteso dal momento che i siti acidi più forti presenti inizialmente sulla zeolite, che catalizzano reazioni secondarie per la produzione di polialchil fenoli (responsabili della disattivazione del catalizzatore) sono neutralizzati durante lo scambio cationico.

La distribuzione dei prodotti per queste tre zeoliti è molto simile, e questo può essere spiegato assumendo che i tre diversi campioni mostrano differenti velocità di disattivazione; la maggiore velocità di disattivazione produce un più netto cambio nel numero dei siti acidi della zeolite iniziale in confronto a quello osservato per la zeolite a più alto contenuto di sodio. L'analisi del rapporto anisolo/cresolo a conversioni costanti, per i catalizzatori freschi indica chiaramente un aumento del rapporto A/C all'aumentare del contenuto di sodio nelle zeoliti, passando da 3 per quella a contenuto 0.03% a 13 per quella a contenuto 0.77% (va considerato che comunque le selettività in anisolo non superano mai il 30%). Questi risultati coincidono con quanto è già stato precedentemente osservato per l'alchilazione di fenolo su zeoliti HZSM-5; la O-alchilazione si può verificare facilmente sui catalizzatori meno acidi, mentre la C-alchilazione richiede la presenza di siti acidi più forti (Figura 4.18). Questi dati sono poi stati confermati attraverso prove di adsorbimento e desorbimento di NH<sub>3</sub>. Si è osservato che catalizzatori che desorbono ammoniaca a temperature inferiori ai 200°C (liberazione dei siti acidi deboli) producono solo anisolo (rapporto A/C  $\approx \infty$ ) mentre quelli che desorbono a più alte temperature intorno ai 300-500°C (liberazione dei siti acidi medi e forti) producono, nelle condizioni di reazione, sia anisolo che cresoli. Questa differenza nel rapporto anisolo/cresolo non è funzione della variazione di conversione dei campioni, ma è chiaramente dovuto alla forza acida dei siti in grado di attivare la O- o la C-alchilazione.

Quindi, concludendo, nella reazione di fenoli con metanolo la O-alchilazione o la C-alchilazione si verificano su siti acidi di forza diversa. Mentre la O-alchilazione richiede siti acidi deboli ( $T_{\text{des NH}_3} < 250^\circ\text{C}$ ) la C-alchilazione ha bisogno della presenza di siti acidi più forti ( $T_{\text{des NH}_3} > 250^\circ\text{C}$ ).



**Figura 4.18.** Schema di reazione proposto su zeoliti HY.

La basicità di un catalizzatore zeolitico dipende dal tipo di catione scambiato e dal metodo di preparazione [47]. Scambiando diverse zeoliti NaX con ioni alcalini, si osserva come all'aumentare della basicità del metallo, la conversione di fenolo aumenta. Il livello di conversione correla bene il potenziale di ionizzazione dei metalli alcalini usati; il prodotto di reazione ottenuto con questi catalizzatori è solo l'anisolo,

suggerendo già che la selettività nella reazione di O-alchilazione per questi catalizzatori non è funzione della conversione. E' riportato che i catalizzatori solidi acidi possono essere usati per catalizzare l'alchilazione di fenolo con metanolo; con catalizzatori acidi, comunque i prodotti di C-alchilazione, quali ad esempio cresoli e xilenoli, sono prodotti parallelamente all'anisolo (O-alchilazione). In particolare, i prodotti C-alchilati sono i principali prodotti ad elevate conversioni, indicando che la selettività è funzione della conversione per i catalizzatori acidi. Prove condotte con zeoliti X scambiate con Cs hanno dimostrato, invece, come su catalizzatori basici non si ha variazione della selettività al variare della conversione di fenolo (la selettività è sempre 100% ad anisolo). Questo significa che la selettività ad anisolo non è più una funzione della conversione. Per confermare questo aspetto sono state effettuate prove alimentando solo anisolo al reattore su catalizzatori rispettivamente acidi e basici, ad una temperatura di 300°C circa; quello che si è visto è che mentre su catalizzatori acidi (allumina) l'anisolo produce prodotti come fenolo, cresolo, metilanisolo e xilenoli, su catalizzatori basici (CsNaX-0.5I) l'unico prodotto presente in tracce è il metilanisolo (la conversione comunque non supera il 2%). Questo suggerisce i vari possibili schemi di reazione per i catalizzatori acidi che coinvolgono reazioni tipo decomposizione dell'anisolo a fenolo e alchilazione diretta sull'anello a cresoli, metilanisoli, e xilenoli, che si manifestano riducendo sensibilmente la selettività nella reazione di alchilazione del fenolo. Si può quindi concludere che l'elevata selettività ad anisolo da catalizzatori basici è dovuta alla soppressione di queste reazioni che si verificano sui catalizzatori acidi.

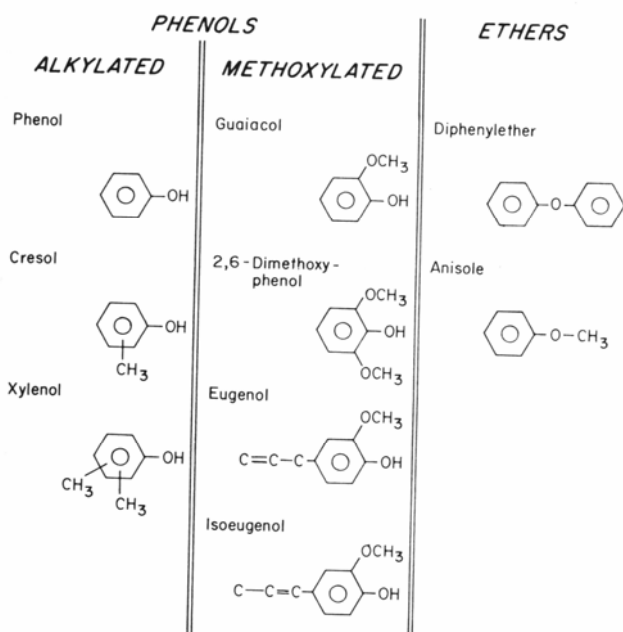
In questo lavoro vengono valutate anche le proprietà acide/basiche dei reagenti e come queste si ripercuotono sul percorso di reazione, e sulla selettività verso la O-alchilazione. In particolare in un primo momento vengono fatti reagire, separatamente, fenolo, mono e dimetilfenolo con metanolo; le selettività in composti tipo metossibenzene (quindi tipo anisolo) erano del 100% in tutti i tests. Tra i reagenti, il fenolo comunque, mostrava la più alta attività iniziale. L'attività iniziale diminuisce con l'aumentare del numero di gruppi metilici nel reagente. Nonostante sia evidente una rapida disattivazione per il fenolo, la più alta attività iniziale può essere associata alla maggior acidità del fenolo rispetto a quella del mono o del dimetil fenolo, dal momento che l'acidità è ridotta dalla presenza di gruppi alchilici



sull'anello benzenico. In un test separato è stato poi dimostrato che un rapporto molare metanolo/fenolo minore di 4 causa una rapida disattivazione del catalizzatore.

Derivati del fenolo con differente acidità e differenti gruppi funzionali come ad esempio nitro, cloro, ammino, ed idrossi gruppi vengono usati per testare l'effetto di questi gruppi funzionali sull'attività catalitica nella O-alchilazione. Tra i gruppi funzionali analizzati, il metil, l'idrossi e l'ammino gruppo sono elettroni donatori e quindi diminuiscono l'acidità del corrispondente reagente, mentre il cloro, ed il nitro gruppo sono elettroni attrattori e quindi aumentano l'acidità del reagente. Per via dell'elevata temperatura di ebollizione di questi reagenti, la reazione viene condotta in fase liquida con un eccesso di metanolo. Relativamente all'acidità dei reagenti impiegati, la distribuzione dei prodotti è sensibilmente diversa; in particolare il nitrofenolo mostra la più alta conversione tra i reagenti usati (che potrebbe essere attribuito alla sua maggiore acidità, rispetto agli altri reagenti impiegati). Nel caso dell'ammino fenolo prodotti mono o di-N-alchilati sono principalmente ottenuti piuttosto che prodotti O-alchilati per via della più forte acidità dei gruppi arylammino ( $pK_a$  dell'acido coniugato, ione anilinio=4.6) rispetto a quella del gruppo idrossilico ( $pK_a=10$ ). L'idrochinone viene anche testato in fase liquida; il 4-metossifenolo è prodotto dalla O-alchilazione dell'idrochinone utilizzando una zeolite basica scambiata con Cs, utilizzata in questo studio. Per produrre il monometossifenolo in modo selettivo, viene provata anche la sintesi degli eteri di Williamson su diversi catalizzatori solidi acidi, ma aumentare la selettività si è rivelato molto difficile a causa della formazione di sottoprodotti generati per C-alchilazione. Al contrario, utilizzando una zeolite scambiata con Cs, il 4-metossifenolo viene prodotto selettivamente a 220°C. Al di sopra dei 290°C la frazione di dimetossibenzene aumenta rapidamente con la conversione, indicando come il monometossifenolo produce ulteriore reazione con metanolo per dare dimetossifenolo.

Nel lavoro [48] vengono provate diverse reazioni di alchilazione di substrati aromatici (dal fenolo al difenilettere) a diverse temperature di reazione, su catalizzatori a base di HZSM-5.



**Figura 4.19.** *Composti fenolici ottenuti dall'alchilazione di fenolo con metanolo su zeoliti HZSM-5*

Le prime prove condotte coinvolgono la reazione di fenolo diluito rispettivamente con metanolo ed acqua (90/10 percentuali in peso) alimentato a temperature comprese tra i 350 ed i 450°C. La conversione di fenolo aumenta da un 20-25% ad un 50-67% passando dalla miscela di reazione diluita con H<sub>2</sub>O a quella diluita con metanolo, e questo è in gran parte dovuto alla maggior formazione di fenoli alchilati. Questi ultimi, d'altra parte, si formano in modo consistente anche in assenza di metanolo quindi si ipotizza che il coke, che sempre viene trovato tra i prodotti di reazione, possa agire come sorgente di agenti alchilanti. Il coke è comunque presente in quantità minori in presenza di acqua. Il dato più interessante è la presenza di difeniletere tra i prodotti per tutti gli esperimenti; poiché il fenolo è una specie acida è difficile visualizzare l'effetto dei siti acidi di Bronsted della HZSM-5 nella sua disidratazione (Figura 4.19.). L'alimentazione di difenileteri con metanolo

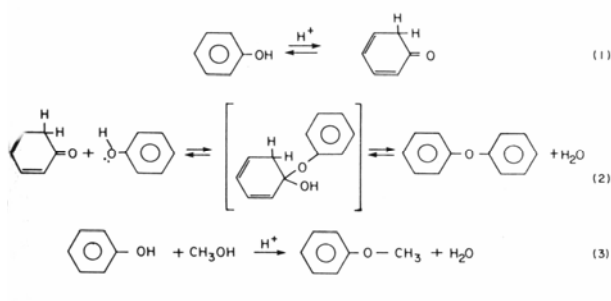
porta a conversioni del difenilettere molto basse e principali prodotti trovati sono fenolo, fenoli alchilati, aromatici e coke (l'anisolo è trovato solo in tracce in tutti gli esperimenti). Negli esperimenti con difenilettere puro (senza metanolo) l'elevata conversione a coke suggerisce ancora che queste specie di coke potrebbero essere una sorgente di agenti alchilanti, acqua e idrogeno. Nel caso di anisolo alimentato in presenza o in assenza di metanolo, le conversioni sono molto più elevate che non per il caso del difenilettere (probabilmente per problemi di diffusività nelle cavità zeolitiche), ed i principali prodotti ottenuti sono fenolo e fenoli alchilati. I tests realizzati con 2,6-dimetoxifenolo mostrano conversioni del 18-40% e del 12-30% in presenza ed in assenza di metanolo nell'alimentazione; questi valori di conversione sono decisamente più piccoli di quelli osservati per il fenolo e sono coerenti con le dimensioni più elevate del dimetoxifenolo rispetto al fenolo. I prodotti principali di questa reazione sono fenolo e fenoli alchilati. La presenza di metanolo è comunque molto più importante nel caso del fenolo che non con il 2,6-dimetoxifenolo, indicando come il gruppo metossi sia in effetti un sorgente di agenti alchilanti. E' interessante notare la totale assenza di difeniletteri tra i prodotti di reazione in questo caso. A 450°C la formazione di coke è davvero molto importante. L'ultima reazione provata si riferisce alla conversione di fenoli metilati (cresoli e 2,4-dimetilfenoli) e fenoli metossilati. Il confronto dei risultati dal cresolo puro e del 2,4-dimetilfenolo con quelli ottenuti con fenolo/acqua mostra una continua diminuzione nella conversione con la metilazione ed una costante produzione di coke. La maggior parte del cresolo è disproporzionato a fenolo e xilenoli quasi stechiometricamente dal momento che il rapporto delle loro percentuali in peso è quasi uguale al rapporto del loro peso molecolare. Con il 2,4-dimetilfenolo puro si verifica il disproporzionamento a trimetilfenolo e cresolo o fenolo ma esso è accompagnato anche da perdita di gruppi metilici che portano ad aromatici e C1-C4.

Con *o*-, *m*-, e *p*-cresolo l'effetto del metanolo è di aumentare l'alchilazione al di-, e tri-metilfenoli e di aumentare la produzione di coke. L'eugenolo e l'isoeugenolo danno prodotti molto simili, in particolare depropenilazione si verifica quando il guaiacolo è formato, ma è per la maggior parte accompagnato dalla demetossilazione a fenoli alchilati che restano ancora i prodotti più importanti. Il guaiacolo puro mostra una sorprendente bassa conversione soprattutto perché bassi contenuti di guaiacolo nei prodotti formano 2,6-dimetossifenolo suggerendo una rapida conversione di questo composto. In presenza di metanolo, fenoli metilati sono ancora ottenuti.

In tutti gli esperimenti con fenoli sostituiti non vengono trovati difenileteri in completo contrasto con i risultati ottenuti con il fenolo dove il difeniletere è sempre presente nei prodotti. L'anisolo non viene mai trovato in questi test.

Una caratteristica chiave nell'interpretazione di questi risultati è la presenza di difeniletere tra i prodotti di conversione del fenolo. La deidratazione del fenolo che porta a questo etere può essere vista come reazione (1) o reazione (2) di Figura 4.20, dove si assume che l'acidità delle zeolite favorisce lo spostamento dell'equilibrio cheto-enolico verso la forma chetonica.

Simultaneamente la O-alchilazione che porta ad anisolo si verifica realmente, ma la velocità di conversione dell'anisolo è molto più alta di quella del difeniletere. L'anisolo quindi è prodotto in tracce; in accordo con Balsama la selettività ad anisolo è più alta a basse temperature ed a più alte concentrazioni di metanolo.

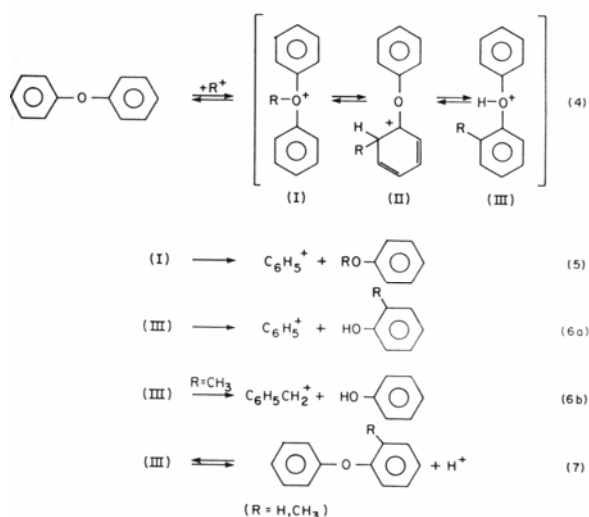


**Figura 4.20.** Meccanismo proposto per giustificare la formazione di difeniletere su zeoliti HZSM-5

Per analogia con la formazione di ioni ossonio da dimetiletere nella conversione di MTG gli autori dell'articolo propongono che il difeniletere aumenta gli ioni alchil aril ossonio durante l'alchilazione di anisolo in un mezzo fortemente acido. Questa reazione è descritta dall'equazione (4) che mostra la possibile isomerizzazione dello ione ossonio attraverso un'alchil migrazione che porta alla formazione di uno ione carbonio intermedio (II).

Gli ioni ossonio (I) e (III) possono dissociare per reazioni tipo (5) e (6) generando ioni fenolici e aril carbonio. Questi ioni potrebbero produrre aromatici attraverso reazioni con  $H_2$  o composti fenolici per reazioni con  $H_2O$ . I difenileteri metilati potrebbero essere generati per reazioni tipo (7). Poiché questo composto non

è trovato tra i prodotti della reazione di fenolo o difenilietere, si deve assumere che questa diffusione nei pori della struttura della ZSM-5 è molto lenta. Inoltre questo composto dovrebbe essere interamente convertito per reazioni simili alla (4), (5) e (6) di Figura 4.21., spiegando così la formazione di aromatici polimetilati e fenoli polimetilati. Come dimostrato sperimentalmente le reazioni dell'anisolo sono più veloci di quelle del difenilietere.

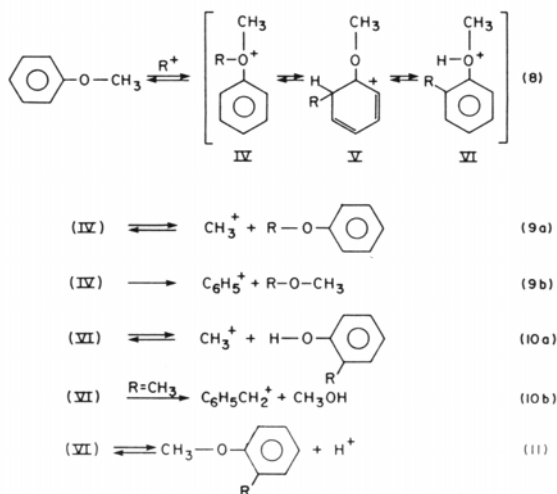


**Figura 4.21.** Possibile isomerizzazione dello ione ossonio attraverso migrazione del gruppo alchilico

Così l'anisolo, benché non sia determinato sperimentalmente tra i prodotti della conversione di fenolo, resta comunque un probabile intermedio. Esso potrebbe reagire, in accordo con la reazione (8) di Figura 4.22. producendo ioni ossonio (IV) e (VI) e lo ione carbonio (V). La dissociazione di (IV) e (VI) potrebbe essere indotta da reazioni tipo (9) e (10), nonostante la (9a) e la (10a) siano favorite rispetto la (9b) e la (10b). La deprotonazione della specie (VI) in accordo con la reazione (11) produce metilanisolo che è anche in grado di reagire velocemente seguendo una reazione simile alla (8) ed infine producendo polialchilfenoli per reazioni simili alla (10a).

La questione della determinazione dell'importanza relativa della via del difeniletere (reazioni (4)-(7)) confrontata con la via dell'anisolo (reazioni (8)-(11)) per la produzione di fenoli metilati è ancora senza risposta. I dati ottenuti sembrano indicare una più alta selettività ad aromatici quando si utilizza difeniletere, ma questo non fornisce un criterio quantitativo; ovviamente, comunque, la via difeniletere è favorita quando la concentrazione di metanolo diminuisce.

L'altra questione aperta è legata alla natura dei siti acidi coinvolti nelle reazioni studiate, ovvero valutare se queste ultime si realizzino sui siti acidi interni o esterni della matrice zeolitica; D'altra parte, se l'assenza di difeniletere (metilati e non-metilati) nei prodotti di conversione di tutti i fenoli sostituiti, è interpretata come una totale conversione dovuta alla loro bassa diffusione nei pori della ZSM-5, questo certamente implica che il difeniletere è attualmente presente nei pori. In altre parole, nonostante il coke si formi inevitabilmente sulla superficie esterna dei cristalli della ZSM-5, l'alchilazione dovrebbe verificarsi sui siti acidi di Bronsted localizzati all'interno dei pori.



**Figura 4.22.** *Trasformazione dell'anisolo nelle condizioni di reazione.*

Gli alluminofosfati e silicofosfati sono due nuove classi di setacci molecolari con caratteristiche "morfologiche" simili alle zeoliti; anche se il reticolo dell'ALPOS è neutro, i gruppi ossidrilici superficiali dell'Al-OH e P-OH possono presentare

carattere idrofilico e acido. SAPOs, in generale possono essere classificati come materiali debolmente acidi con proprietà di shape selectivity uniche. Generalmente sono più attivi degli ALPOs ma sono meno attivi delle corrispettive zeoliti.

L'alchilazione di fenolo su SAPOs e su ALPOs [49] in termini di conversione è bassa e diminuisce con il time-on-stream indicando fenomeni di disattivazione dei catalizzatori sia a 523 che a 573°K; apparentemente sembra comunque che il SAPO-5 sia meno attivo dell'ALPO-5 catalizzatori di SAPO-5 e SAPO-11 producono solo anisolo e anisolo più o-cresolo, rispettivamente, mentre il SAPO-34 e l'ALPO-5 generano anche m-, e p- cresolo e altri aromatici. L'anisolo sembra essere il principale prodotto sui siti acidi deboli, mentre i cresoli si formano preferibilmente sui siti acidi medi e forti. Dal momento che i siti acidi di Bronsted aumentano in ordine SAPO-5<SAPO-11<SAPO-34, il cresolo si forma già a partire dal campione di SAPO-11 che possiede elevata acidità e diametro dei pori adeguato. Il fatto che il rapporto anisolo/cresolo diminuisce con l'aumento della temperatura su questi materiali, indica che la formazione di cresolo è una reazione secondaria. L'acidità di questi setacci molecolari, determinata attraverso reazione di cracking del n-butano, mostra che l'ALPO-5 è il catalizzatore più debole mentre SAPO-5, SAPO-11 e SAPO-34 hanno acidità più forte. In particolare l'ALPO-5 ha pori molto grandi con pochi siti acidi di Bronsted, mentre la sua acidità complessiva è associata ad acidità di Lewis. Tanabe [50] ha definito che il benzene dà accoppiamento degli anelli aromatici, attraverso l'ossigeno fenolico, interagendo fortemente con la superficie, favorendo così la reazione di C-alchilazione. Questo potrebbe spiegare il fatto che l'ALPO-5 ha una bassa selettività per la formazione di anisolo (la più forte interazione è rivelata anche dai prodotti di cracking che non sono stati osservati con il SAPO-5 ed il SAPO-11). D'altra parte non è da escludere l'influenza delle dimensioni e della geometria dei pori sulla conversione e sulla selettività della reazione. In particolare le caratteristiche strutturali dei materiali catalitici hanno un effetto diretto sui fenomeni di disattivazione che sono probabilmente dovuti ad un effetto di restringimento dei pori dovuto al deposito di materiale carbonioso all'interno dei canali. Questa risulta essere anche la giustificazione più plausibile per l'aumento della selettività in cresolo che si manifesta per lunghi time-on-stream.

#### 4.4. Conclusioni

L'analisi della letteratura scientifica relativa alla reazione di alchilazione di fenolo (o diidrossibenzene) con metanolo (o alcoli a basso peso molecolare) in realtà non riporta dati particolarmente concordanti. L'unico dato realmente confermato in tutti i lavori è che la selettività di questa reazione è influenzata dalle proprietà acido/base del catalizzatore impiegato, ma mancano ancora indicazioni chiare e definite.

Cercando di riassumere i punti comuni possiamo sottolineare i seguenti aspetti;

- I catalizzatori più acidi sono molto più attivi (in termini di conversione del fenolo) e quindi forniscono conversioni del substrato aromatico maggiori anche a temperature più basse.
- I catalizzatori meno acidi mostrano conversioni del fenolo più basse, e diventano attivi solo per temperature di reazione maggiori.
- I catalizzatori basici sono attivi solo a temperature molto alte (700-800°K)
- Catalizzatori con proprietà di acidità forte o basicità forte danno prevalentemente alchilazione all'anello (C-alchilazione).
- Al contrario catalizzatori con proprietà di acidità blanda danno O-alchilazione.
- I siti acidi di Bronsted sembrano essere quelli responsabili della disattivazione dei catalizzatori per formazione di peci.
- L'alchilazione sull'anello aromatico porta principalmente a prodotti o-alchilati (nonostante il prodotto termodinamicamente più favorito sia l'isomero meta); questo è dovuto all'adsorbimento "perpendicolare" del fenolo sulla superficie catalitica (la posizione *ortho* è quella più vicino alla superficie, e quindi quella più attiva). I catalizzatori molto acidi, al contrario, danno una forte interazione con la nuvola elettronica  $\pi$  dell'anello benzenico, e quindi l'alchilazione può avvenire in qualsiasi posizione.
- All'aumentare della temperatura di reazione il rapporto O-alchilazione/C-alchilazione diminuisce.
- A seconda dei catalizzatori impiegati l'anisolo può o meno dare riarrangiamento a cresolo (in particolare sembra che su catalizzatori



molto acidi, tipo zeoliti, il riarrangiamento intramolecolare sia possibile, mentre su ossidi misti le reazioni che portano alla O-alchilazione o alla C-alchilazione sono parallele).

D'altra parte l'assenza di isomerizzazione scheletrale suggerisce l'assenza di intermedi di tipo cationico, supportando il meccanismo di tipo  $S_N$  sia per la O-alchilazione che per la C-alchilazione.

- Sembra abbastanza definito che l'anisolo è favorito per rapporti fenolo/metanolo di molto inferiori all'unità (3/7), mentre per rapporti fenolo metanolo di 1/1 il prodotto favorito è il cresolo (questo potrebbe confermare una delle molte ipotesi di meccanismo secondo cui lo ione del metanolo, adsorbito sulla superficie catalitica poiché più basico del fenolo, reagisce con il fenolo della fase gas; per rapporti fenolo/metanolo troppo bassi probabilmente anche il fenolo viene adsorbito sulla superficie del catalizzatore, attivando quindi la reattività dell'anello aromatico).

- Per catalizzatori acidi l'acqua formatasi in ambiente di reazione inibisce la reazione stessa (diminuzione della conversione del fenolo).

- I catalizzatori molto acidi, d'altra parte favoriscono anche le reazioni di gasificazione del metanolo a metano.

- Infine, la medesima reazione provata con alcoli di diversa natura ha mostrato come la reazione di alchilazione diminuisca di efficacia passando dal metanolo al t-butanolo (in particolare passando all'alcol isopropilico, e quindi al t-butilico, aumenta sensibilmente la produzione di olefine, mentre diminuisce la conversione del fenolo).

#### 4.5. Bibliografia.

- [1] V.Durgakumari, S.Narayanan, *J.of Mol.Catal.*, 65 (1991) 385.
- [2] K.Tanabe, M.Misono, Y.Ono, H.Hattori (eds), *New Solid Acid and Base (Stud.Surf.Sci.Catal.)*, 51 (1989) 231.
- [3] S.Velu, C.S.Swamy, *Appl.Catal.*, A:General, 119 (1994) 223.
- [4] L.K.Minsker, G.Jenrer, L.Pliasova, A.Renken, *Stud.Surf.Sci.Catal.*, 101 (1996) 171.
- [5] S.Porchet, S.Su, R.Doepper, A.Renken, *Chem.Eng.Technol.*, 17 (1994) 108.
- [6] T.Nishizaki, K.Tanabe, *Shokubai*, 14 (1972) 138.
- [7] K.Tanabe, T.Nishizaki, *Proc.6<sup>th</sup> ICC* B26 (1977) 1.
- [8] R.Tleimat-Manzalij, D.Bianchi, G.M.Pajonk, *Appl.Catal. A:General*, 101 (1993) 339.
- [9] E.Santaceraria, D.Grasso, *Appl.Catal. A:General*, 64 (1990) 83.
- [10] K.Tananbe, *Solid Acid and Base*, (1970).
- [11] P.Beltrame, P.L.Beltrame, P.Carniti, A.Castelli, L.Forni, *Appl.Catal.*, 29 (1987) 327.
- [12] P.Beltrame, P.L.Beltrame, P.Carniti, A.Castelli, L.Forni, *Gazz.Chim.Ital.*, 116 (1986) 473.
- [13] J.Kaspi, G.A.Olah, *J.Org.Chim.*, 43 (1978) 3142.
- [14] N.D.Limankina, E.A.Vdovtsova, A.S.Sultanov, *Vzb.Khim.Zh.*, 6 (1977) 34.
- [15] N.D.Limankina, E.A.Vdovtsova, A.S.Sultanov, *Chem.Abst.*, 89 (1976) 1764.
- [16] M.E.Winfield, *Cataltysis*, Vol. VIII (1960) 93.
- [17] H.Knozinger, *The Chemistry of the Hydroxyl Group*, (1971) 641.
- [18] C.Bezouhanova and M.A.Al-Zihari, *A.Catalysis A: General*, 83 (1992) 45
- [19] S.Isikawa, M.Matuhasi, *Sci.Rep.Tokyo Burinka Daigaku*, A3, 249 (1939).
- [20] H.Knozinger, L.Kudla, *Naturwissenschaften*, 53 (1966) 431.
- [21] K.Narayanan, C.N.Pillai, *Indian J.Chem.*, 7 (1969) 409.
- [22] P.Canesson, M.Blanchard, *J.of Catal.*, 42 (1976) 205.
- [23] S.Karuppannasamy, K.Narayanan, C.N.Pillai, *J.of Catal.*, 66 (1980) 281.
- [24] S.V.Kannan, C.N.Pillai, *Indian J.Chem.*, 8 (1970) 1144.
- [25] V.N.Vinogradova, G.D.Kharlampovich, *Khim.Khim.Teknolo.*, 18 (1975) 71.
- [26] L.H.Klemm, J.Shabtai, D.R.Taylor, *J.Org.Chem.*, 33 (1968) 1480.

- [27] J.R.Jain, C.N.Pillai, *J.Catal.*, 9 (1967) 322.
- [28] R.Pierantozzi, A.F.Nordquist, *Appl.Catal.*, 21 (1986) 263.
- [29] L.Gilbert, M.Janin, A.M.Le Govic, P.Pommier, A.Aubry.
- [30] C.Bezouhanova, M.A.Al-Zihari, *Appl.Catal., A:General*, 83 (1992) 45.
- [31] A.S:Wingrove, R.L.Caret, *J.Org.Chem.*, (1981) 753.
- [32] T.Kotanigawa, M.Yamamoto, K.Shimokawa, Y.Yoshida, *Bull.Chem.Soc.Jap.*, 44 (1971) 1961.
- [33] M.Inoue, S.Enomoto, *Chem.Pharm.Bull.*, 24 (1976) 2199.
- [34] V.V.Rao, V.D.Kumara, S.Narayanan, *Appl.Catal.*, 49 (1989) 165.
- [35] S.Namba, T.Yashima, Y.Itaba, N.Hara, *Catal.by Zeolites*, (1980) 105.
- [36] S.Balsama, P.Beltrame, P.L.Beltrame, P.Carniti, L.Forni, G.Zuretti, *Appl.Catal.*, 13 (1984) 161.
- [37] V.Durgakumari, S.Narayanan, *J.of Mol.Catal.*, 65 (1991) 385.
- [38] H.Noller, J.A.Lercher, H.Vineik, *Mater.Chem.Phys.*, 18 (1978) 577.
- [39] M.Inoue, S.Enomoto, *Chem.Pharm.Bull.*, 24 (1976) 2199.
- [40] J.S.Valente, *Tesi di dottorato* (Università Claude Bernard-Lyon) (1999).
- [41] S.Velu, C.S.Swany, *Appl.Catal., A:General*, 119 (1994) 241.
- [42] S.Velu, C.S.Swany, *Appl.Catal., A:General*, 162 (1997) 81.
- [43] F.Nozaki, I.Kimura, *Bull.Chem.Soc.Jap.*, 50 (1977) 614.
- [44] M.Marczewski, J.P.Bodibo, G.Perot, M.Guisnet, *J.of Mol.Catal.*, 50 (1989) 211.
- [45] S.Balsama, P.Beltrame, P.L.Beltrame, P.Carniti, L.Forni., G.Zuretti, *Appl.Catal.*, 13 (1984) 161.
- [46] L.Garcia, G.Giannetto, M.R.Goldwasser, M.Guisnet, P.Magnoux, *Catal.Letters*, 37 (1996) 121.
- [47] H.Tsuji, F.Yagi, H.Hattori, *Chem.Letters*, (1991) 1881.
- [48] P.D.Chantal, S.Kaliaguine, J.L.Grandmaison, *Appl.Catal.*, 18 (1985) 133.
- [49] V.Durgakumari, S.Narayanan, L.Guczi, *Catal.Letters*, 5 (1990) 377.
- [50] T.Nishizaki, K.Tanabe, *Shokubai*, 14 (1972) 138.



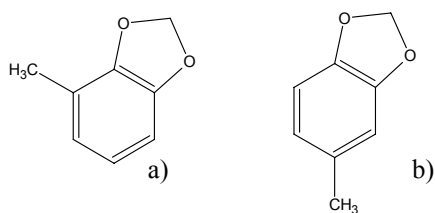
## CAPITOLO 5

### Sintesi dei metilbenzodiossoli

#### 5.1 Introduzione

I composti di interesse prodotti nei processi di chimica fine sono in buona parte rappresentati da sostanze di origine aromatica. Il fenolo e i suoi derivati costituiscono degli importantissimi building block per la sintesi di composti utili nelle applicazioni di chimica fine. Le reazioni di funzionalizzazione di substrati aromatici rivestono quindi notevole interesse.

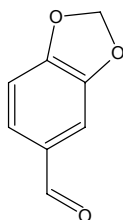
La funzionalizzazione del catecolo per dare 4-metil 1,3-benzodiossolo e 5-metil 1,3-benzodiossolo (figura 5.1) è una reazione molto interessante dal punto di vista industriale, in quanto produce una classe di intermedi molto usata per la produzione di insetticidi.



*Figura 5.1: Formule di struttura: a) 4-metil 1,3-benzodiossolo; b) 5-metil 1,3- benzodiossolo*

Questi composti possiedono, oltre ad un anello benzenico avente un gruppo metilico in posizione orto o para, un sistema eterociclico a cinque atomi.

Uno dei maggiori impieghi di questi composti si trova nella sintesi del PIPERONALE (figura 5.2).



**Figura 5.2:** formula di struttura del piperonale.

Tale composto, ottenuto per ossidazione del 5-metil 1,3-benzodiossolo, rappresenta un importante componente per gli insetticidi naturali (piretrine). Il piretro viene estratto con petrolio dai fiori essiccati del crisantemo, esso ha un potente effetto sugli insetti volanti, ma diventa innocuo di fronte all'enzima esterasi, che gli insetti producono per assuefazione. Per superare l'inconveniente dato dall'esterasi, al piretro viene aggiunto il piperonale che inibisce l'esterasi.

I metodi industriali di preparazione prevedono l'utilizzo di agenti alchilanti clorurati in quanto essendo estremamente reattivi, permettono la sintesi di questi composti in scala industriale.

Il nostro obiettivo è quello di utilizzare reagenti alternativi a quelli attualmente impiegati industrialmente allo scopo di soddisfare le richieste, sempre in crescita, di processi puliti. Si evidenzia infatti come il concetto di "chimica sostenibile" determini in misura crescente il tipo di processo da sviluppare in modo che vi siano minori produzioni di reflui tossici difficili da smaltire e che contemporaneamente ci sia una riduzione dei costi di impianto. La scelta dei reagenti quindi viene determinata in base a queste considerazioni.

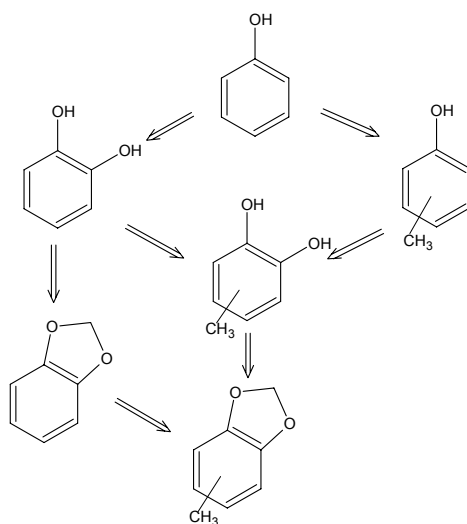
Il cloruro di metile è l'agente alchilante maggiormente impiegato per la metilazione del fenolo. La sostituzione del cloruro con il metanolo porterebbe

a grossi vantaggi in termini di economicità del processo, in quanto, prodotto in impianti di larga scala, è ampiamente disponibile e inoltre risulta essere un reagente avente un minore impatto ambientale rispetto agli alogenuri alchilici in quanto coproduce acqua.

Lo svantaggio è nella sua bassa reattività come agente alchilante nei confronti dell'anello aromatico essendo meno elettrofilo del cloruro. La scelta quindi del sistema catalitico è in questo caso molto importante per attivare i reagenti in modo da favorire la sostituzione elettrofila aromatica.

Nell'ottica dell'applicazione industriale la catalisi eterogenea presenta grossi vantaggi rispetto alla catalisi omogenea, come è stato detto nei precedenti capitoli. E' stata quindi studiata la reattività dei substrati in catalisi eterogenea acida e basica.

Sono state proposte varie strade per la sintesi di questi intermedi, i vari stadi sono riportati nello schema seguente (figura. 5.3):



**Figura 5.3 :** *schema delle vie proposte per la sintesi degli intermedi di interesse.*

Una possibile via prevede la formazione del catecolo per idrossilazione del fenolo, tale metodo è applicato industrialmente per la sua sintesi. Successivamente si possono seguire due strade: l'alchilazione del catecolo

seguito dalla reazione di chiusura dell'anello, oppure invertendo i due stadi, eseguire prima la reazione di formazione dell'anello metilenico e poi alchilare la molecola in modo selettivo.

Alternativamente alle due strade proposte, si potrebbe alchilare direttamente il fenolo e successivamente introdurre il secondo gruppo idrossilico sull'anello per poter formare l'anello metilenico.

Uno degli obiettivi del lavoro descritto in questo capitolo è, tra le varie strade proposte, ricavare la successione degli stadi che, in modo selettivo, porti alla formazione di uno dei due isomeri. Ciò è possibile solo dopo una ricerca attenta e mirata di catalizzatori e condizioni di reazioni ottimali per ciascuno stadio.

La ricerca dei catalizzatori attivi per le reazioni di interesse è una fase importante per la realizzazione industriale del processo, in quanto è fondamentale raggiungere rese e selettività accettabili.

Come già detto in precedenza, reagenti poco reattivi, come il metanolo nella reazione di alchilazione del fenolo, necessitano dell'attivazione sui siti attivi presenti sulla superficie del catalizzatore. L'attivazione è legata alle proprietà acido-base dei substrati coinvolti. Nel caso del metanolo questo substrato può attivarsi su un sito acido per idrogenazione del gruppo ossidrilico con formazione di una carica positiva sull'ossigeno, mentre il fenolo, avendo caratteristiche più acide del metanolo, potrebbe risultare più acido anche nei confronti del sito. Le proprietà acido-base dei catalizzatori sono quindi relative ai reagenti utilizzati, questo aspetto risulta essere determinante per la scelta dei catalizzatori. Per questo motivo si è effettuato un confronto tra i vari catalizzatori classificati come "acidi" e "basici" allo scopo di valutare l'influenza dei diversi siti sull'attività e sulla selettività della reazione di alchilazione del fenolo con metanolo.



## **5.2 Alchilazione del fenolo**

La prima parte di questo lavoro è incentrata sulla reazione di alchilazione del fenolo con metanolo. Il fenolo, rispetto al catecolo presenta un punto di ebollizione minore e quindi si minimizzano i problemi relativi alla condensazione dei reagenti nel sistema di reazione verificata per composti altobollenti come il catecolo. Oltre a rappresentare una molecola modello per la reazione di alchilazione, il fenolo risulta essere anche un reagente da cui ricavare i prodotti di interesse, come visto nello schema di figura 5.3.

La reazione di alchilazione dipende da diversi fattori come: la natura e la forza dei siti acidi e basici, la temperatura e la pressione di reazione.

La selettività dei prodotti dipende essenzialmente dall'adsorbimento del composto fenolico sulla superficie catalitica, che a sua volta dipende dalle proprietà acido-base del catalizzatore; ciò va ad influenzare la selettività verso la O- o la C-alchilazione, per quanto riguarda la C-alchilazione, influenza anche la selettività dei prodotti metilati all'anello aromatico: l'alchilazione può essere diretta selettivamente nella posizione orto o para rispetto al gruppo ossidrilico.

Per valutare l'influenza dei diversi siti sull'attività e sulla selettività della reazione di alchilazione del fenolo con metanolo, sono stati testati catalizzatori caratterizzati da differenti proprietà: il primo catalizzatore è un ossido misto costituito da Mg e Fe, il secondo è caratterizzato da siti acidi di Brønsted e il terzo da siti acidi di Lewis.

### **5.2.1 Ossido misto Mg/Fe:**

Il primo sistema catalitico utilizzato per l'alchilazione del fenolo è costituito da un ossido misto avente un rapporto Mg/Fe = 0,25. Tale sistema presenta una fase avente una struttura tipica di uno spinello ( $M(II)M(III)_2O_4$ )

in cui il metallo bivalente è costituito dal Mg e quello trivalente dal Fe. Tale fase è stata identificata attraverso tecnica XRD dell'ossido misto.

I dati ottenuti alimentando una soluzione con un rapporto molare fenolo/metanolo=1/10 sono riportati in grafico (figura 5.4)

Sul catalizzatore MgFe 0,25 si raggiunge una conversione del fenolo pari al 74% e una selettività in o-cresolo superiore al 90%.

Si può notare anche la presenza, in piccole quantità a 450°C, delle specie 2,6 DMP, 2,5 DMP e 2,4,6 TMP.

In un precedente lavori di tesi<sup>1</sup>, dal confronto effettuato fra l'ossido misto e gli ossidi che lo compongono (MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), si è visto che la selettività in orto-C-alchilazione è maggiore con l'ossido misto. L'introduzione di una acidità di Lewis attribuita dagli ioni Fe<sup>3+</sup>, fa di questo sistema il miglior catalizzatore per ottenere una alta selettività nell'isomero orto.

È stato inoltre osservato che il metanolo in sistemi basici decompone a CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>. Questi composti incondensabili sono stati osservati alimentando solo metanolo sui sistemi basici studiati.

Sono riportate in grafico le rese percentuali di incondensabili sviluppati sull'ossido misto (figura 5.5)

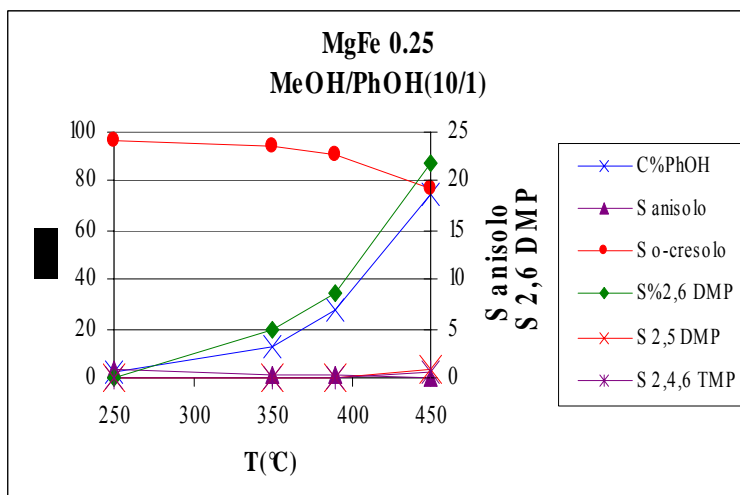


Figura 5.4: Conversione del fenolo e selettività nei prodotti alchilati, alimentando MeOH/PhOH(10/1) su MgFe 0,25.

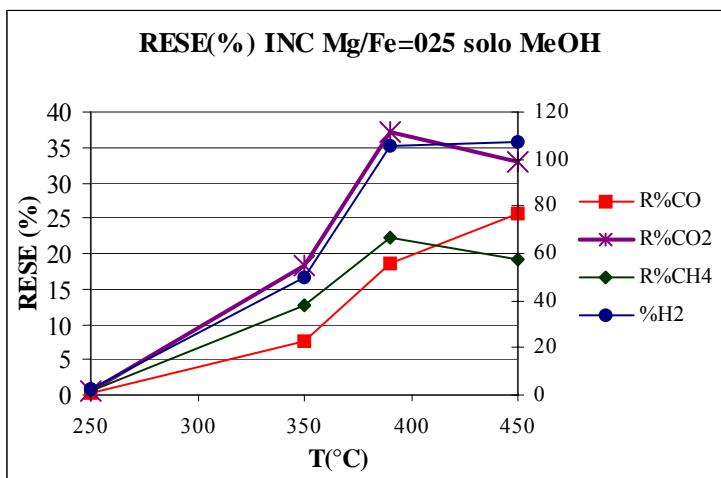
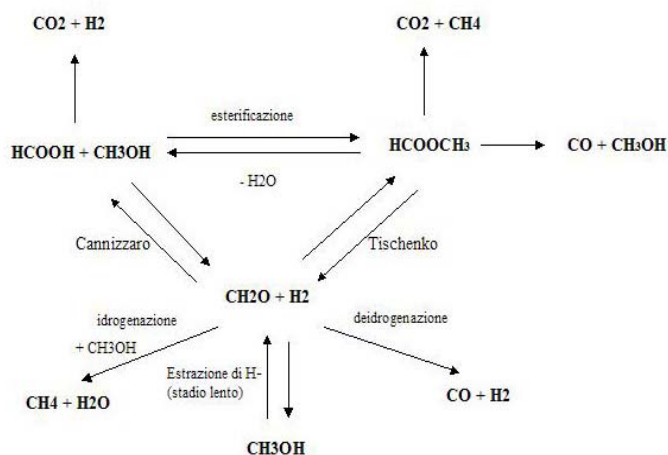


Figura 5.5: Rese(%) degli incondensabili su Mg/Fe 0,25, alimentando MeOH/PhOH (10/1).

E' stato proposto, in un lavoro precedente<sup>1</sup>, uno schema delle possibili reazioni che interessano il metanolo. Si è supposto che il metanolo in ambiente basico, deidrogeni per dare formaldeide; questa in ambiente basico, reagisce secondo reazioni classiche, come Cannizzaro e Tischenko, per formare rispettivamente acido formico (identificato al TPD) e metilformiato. La decomposizione di acido formico fornisce  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ , mentre quella del metilformiato dà  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ .



**Figura 5.6:** Schema di reazione della decomposizione del metanolo

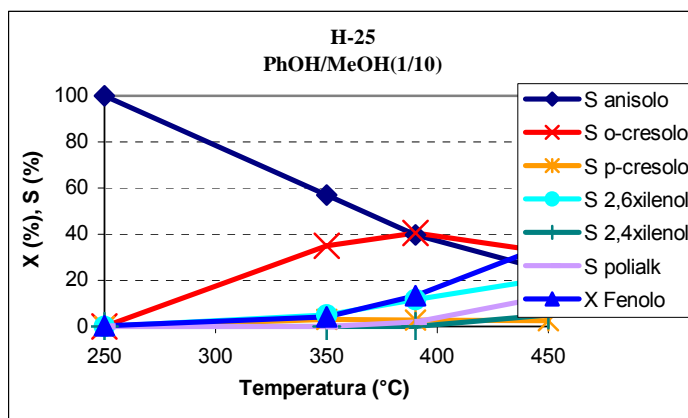
Le prove effettuate alimentando metanolo e gli intermedi prodotti dalle reazioni di equilibrio, formaldeide e metilformiato, hanno dimostrato che, quest'ultimi, in ambiente basico, portano alla formazione degli stessi prodotti di O- e C- alchilazione della reazione con metanolo. Si ipotizza che il meccanismo di reazione coinvolge la formazione di un intermedio comune agli agenti alchilanti presenti nell'ambiente di reazione.

## 5.2.2 Catalizzatori acidi

Allo scopo di studiare l'influenza dei diversi siti acidi sull'attività e sulla selettività della reazione di alchilazione del fenolo con metanolo sono stati provati dei catalizzatori caratterizzati da diverse proprietà acide. In particolare sono state confrontate due tipi di zeoliti aventi diversa forza acida e dimensione dei canali: H $\beta$ -25 (Si/Al=13) e HM-40 (Si/Al=20), entrambe utilizzate in forma estrusa. Successivamente si è provato un catalizzatore caratterizzato da proprietà acide di Lewis: AlF<sub>3</sub>. Il trifluoruro di alluminio è stato utilizzato allo scopo di verificare eventuali differenze nell'attivazione dei reagenti sui siti acidi di Brønsted e di Lewis.

### 5.2.2.1 Catalizzatori acidi di Brønsted

I dati ottenuti dalle prove effettuate utilizzando H $\beta$ -25 vengono riportati di seguito:



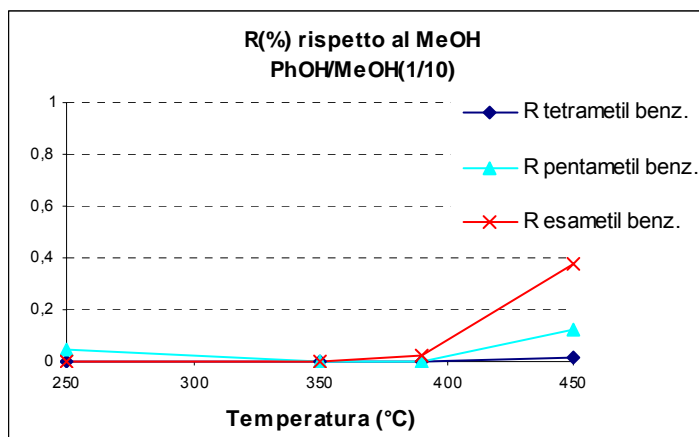
**Figura 5.7:** Conversione del fenolo e selettività nei prodotti alchilati, alimentando PhOH/MeOH (1/10).

Sulla zeolite H $\beta$ -25 si raggiunge una conversione del fenolo pari al 35%. A bassa temperatura il prodotto principale risulta essere l'anisolo; la selettività nel prodotto di O-alchilazione diminuisce con l'aumentare della temperatura. Si raggiunge una selettività in o-cresolo a T=390°C pari al 40% , a temperature superiori si osservano, anche se in piccole quantità, i prodotti consecutivi quali 2,6-DMP e 2,4-DMP.

In catalisi acida, a differenza di quella basica, si ha la formazione del prodotto metilato in para rispetto all'ossidrilile, anche se con una selettività molto bassa.

Un'ulteriore differenza fra la catalisi basica e quella acida riguarda la reattività del metanolo sui diversi sistemi catalitici.

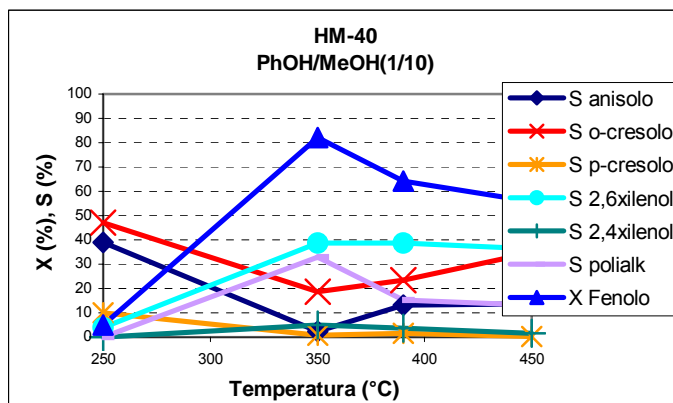
Sul sistema catalitico in esame il metanolo reagisce, oltre a formare dimetiletere porta alla formazione di benzeni polimetilati, come evidenziato nel grafico seguente:



**Figura 5.8:** Rese (%) riferite al MeOH di benzeni polimetilati su H $\beta$ -25, alimentando PhOH/MeOH (1/10).

La formazione di benzeni polimetilati da metanolo è stata confermata alimentando metanolo sulla zeolite. Infatti a  $T=250^{\circ}\text{C}$  si ha la formazione di tetra-, penta- ed esametilbenzene oltre a dimetiletere.

Le prove effettuate con la HM-40 hanno dato i seguenti risultati:



**Figura 5.9:** Conversione del fenolo e selettività nei prodotti alchilati, alimentando PhOH/MeOH (1/10).

Con la zeolite HM-40 la conversione del fenolo è superiore rispetto a quella ottenuta con la H $\beta$ -25, infatti a  $T=350^{\circ}\text{C}$  si raggiunge una conversione pari all'80%; a temperature superiori si osserva una diminuzione dell'attività attribuibile alla disattivazione della zeolite.

Se si confrontano le selettività nei prodotti fra le due zeoliti ad isoconversione si nota che la distribuzione dei prodotti non varia molto. La mordenite risulta essere più attiva e selettiva verso l'o-cresolo nell'intervallo di temperatura considerato e la selettività in 2,6-DMP è superiore rispetto alla zeolite precedente.

La disattivazione più rapida della zeolite può essere causata dalla maggiore quantità di benzeni polimetilati formati dal metanolo:





La forza acida delle due zeolite viene valutata attraverso misure al TPD con NH<sub>3</sub>:

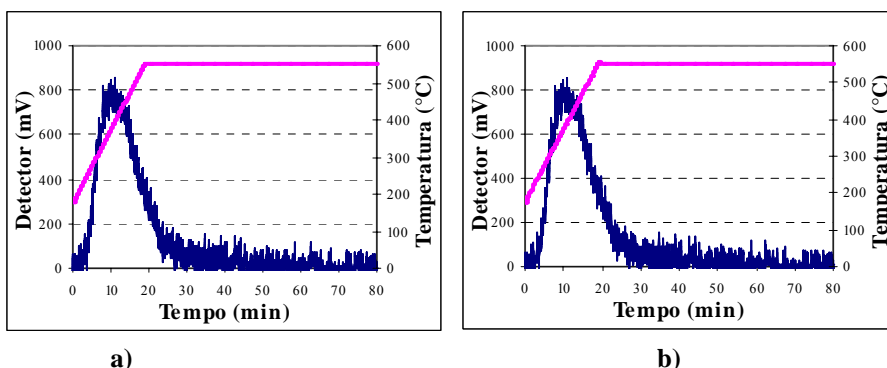


Figura 5.12: profili TPD delle zeoliti in esame: a) HM-40, b) Hβ-25.

Dai profili TPD ottenuti si osserva che la zeolite avente una maggiore forza acida risulta essere la zeolite tipo mordenite (figura 5.11.a) in quanto il desorbimento di NH<sub>3</sub> (molecola sonda utilizzata) avviene ad una temperatura superiore rispetto alla zeolite Hβ-25. In tabella vengono riportate le temperature di desorbimento e la quantità di NH<sub>3</sub> adsorbita per entrambe le zeoliti:

	T1 des (°C)	T2 des (°C)	Area tot	molNH3/g cat
<b>H MOR 40 E</b>	376	537	109858	0,001363171
<b>H BETA 25 E</b>	389	****	79191	0,000990272

Figura 5.13: temperature di desorbimento e quantità di ammoniacca adsorbita relative alle zeoliti HM-40 e Hβ-25.

Per quanto riguarda la mordenite, la prima temperatura di desorbimento rilevata è relativa all'adsorbimento sull'allumina, utilizzata come legante per conferire resistenza meccanica agli estrusi.

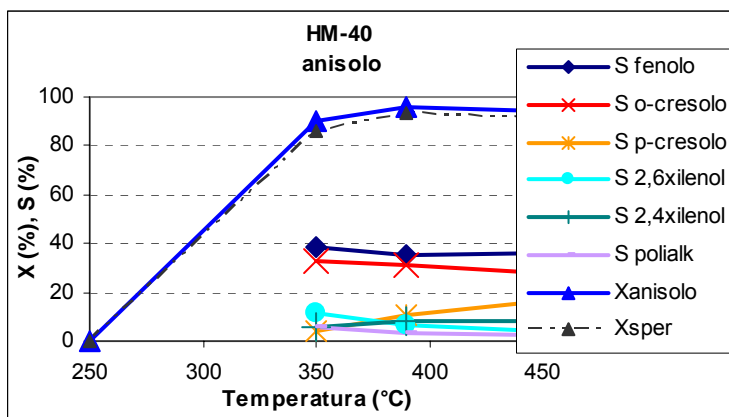
La diminuzione della selettività in anisolo e l'aumento della selettività in o-cresolo all'aumentare della temperatura (figura 5.7) ci indirizza verso due possibili ipotesi:

1) le reazioni che conducono a questi prodotti sono parallele in cui l'energia di attivazione della C-alchilazione risulta essere maggiore.

2) il prodotto di O-alchilazione, alle alte temperature è responsabile della formazione del prodotto metilato sull'anello di migrazione del gruppo metile.

Allo scopo di verificare se l'anisolo, nelle condizioni di reazione utilizzate, sia un intermedio per la produzione di prodotti metilati sull'anello sono state effettuate delle prove alimentando anisolo. Si alimenta anisolo con una portata molare uguale a quella del fenolo utilizzata nelle soluzioni precedenti.

I dati ottenuti sulla mordenite sono riportati di seguito:



**Figura 5.14** : Conversione di anisolo e selettività nei prodotti ottenuti alimentando anisolo su HM-40.

A  $T=250^{\circ}\text{C}$  la mordenite non mostra nessuna attività verso l'anisolo; a temperature superiori l'anisolo raggiunge una conversione pari al 90%. I prodotti principali risultano essere il fenolo e l'o-cresolo.

La migrazione del metile dall'ossigeno sull'anello aromatico non giustificherebbe la presenza di fenolo.

Il fenolo potrebbe formarsi attraverso due vie:

1) per trasposizione intermolecolare con formazione di metilanisolo nello stesso rapporto del fenolo.

2) per decomposizione di due molecole di anisolo si ottengono due molecole di fenolo e una di etilene.

L'assenza nell'ambiente di reazione dell'anisolo metilato porta ad escludere la prima ipotesi. La presenza di etilene e di altre specie incondensabili, quali metano ed etano, confermano invece la seconda ipotesi.

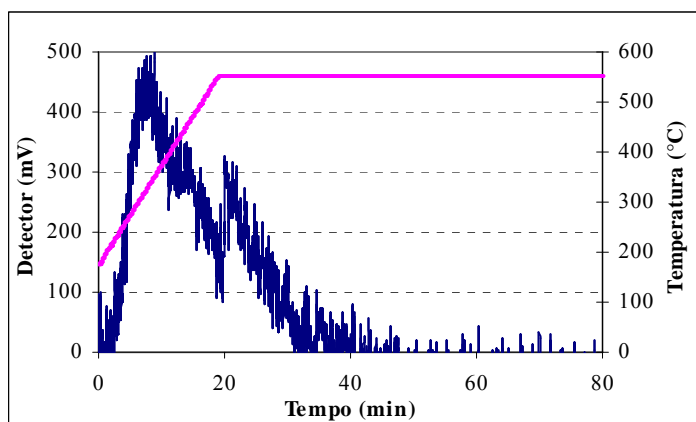
Dal confronto con il grafico di figura 5.9 si può affermare che a bassa temperatura l'o-cresolo osservato derivi dalla metilazione diretta all'anello aromatico; l'anisolo e il prodotto metilato in orto, rispetto al gruppo ossidrilico risultano essere prodotti da reazioni parallele. A temperature superiori, lo schema di reazione risulta essere più complesso: l'anisolo contribuisce alla formazione del fenolo, rigenerando il reagente, e dei prodotti alchilati per migrazione del metile.

### **5.2.2.2 Catalizzatore acido di Lewis**

L'alluminio trifluoruro è poco utilizzato in questo tipo di reazioni come catalizzatore a causa del potenziale sviluppo di HF in presenza di vapor d'acqua. L'alluminio trifluoruro comunque presenta buone caratteristiche acide di Lewis. La diversa natura dei siti acidi rispetto alle zeoliti, potrebbe influenzare l'attivazione dei reagenti. La maggiore differenza fra i siti acidi di Brønsted e di Lewis si potrebbe avere nell'attivazione del fenolo. Infatti sui siti acidi di Lewis potrebbe verificarsi un'interazione con gli elettroni

$\pi$  dell'anello aromatico portando ad una coordinazione parallela alla superficie del catalizzatore.

Per valutare la forza acida dell'alluminio trifluoruro si è eseguita un'analisi al TPD con ammoniaca (figura 5.15):



*Figura 5.15 : profilo TPD dell'alluminio trifluoruro.*

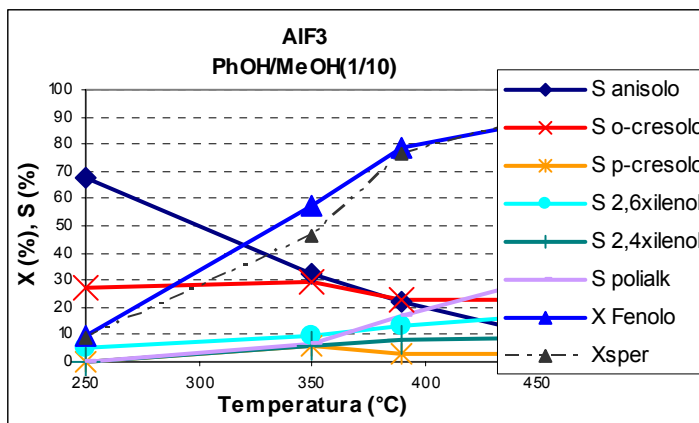
Dal grafico ottenuto si possono osservare due famiglie di siti acidi aventi una forza diversa. Le temperature di desorbimento sono riportate in tabella con la quantità totale di ammoniaca adsorbita:

	<b>T1 des (°C)</b>	<b>T2 des (°C)</b>	<b>Area tot</b>	<b>molNH3/g cat</b>
<b>AlF<sub>3</sub></b>	348	550	67087	0,000840545

*Figura 5.16 : temperature di desorbimento e quantità di ammoniaca adsorbita per AlF<sub>3</sub>.*

Dal confronto con i risultati ottenuti dai profili TPD delle zeoliti (figura 5.13), la forza dei siti acidi di Lewis è confrontabile con quella relativa ai siti acidi di Brønsted della mordenite, ma la quantità di ammoniaca adsorbita risulta essere minore rispetto alle due zeoliti esaminate.

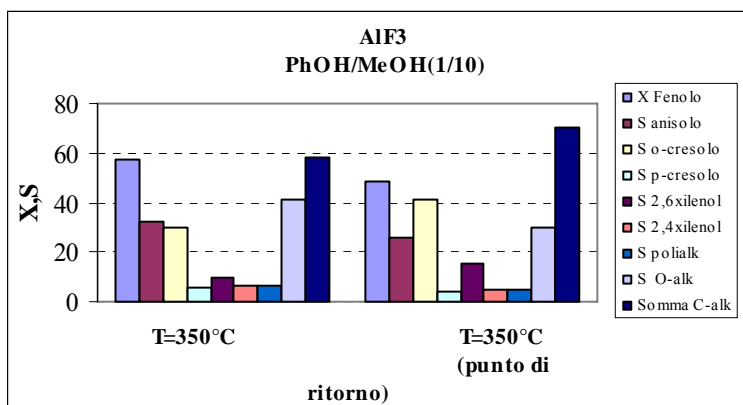
Le prove con  $\text{AlF}_3$  alimentando la soluzione di fenolo e metanolo (1/10) hanno dato i seguenti risultati:



**Figura 5.17** : Conversione del fenolo e selettività nei prodotti alchilati, alimentando  $\text{PhOH/MeOH}$  (1/10).

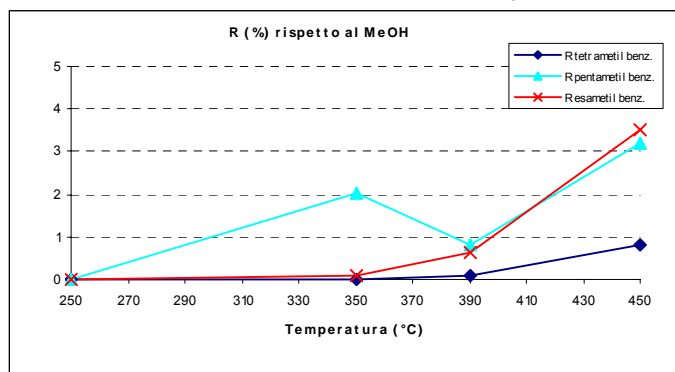
Sul catalizzatore  $\text{AlF}_3$  il fenolo raggiunge una conversione quasi del 90% dimostrando un'attività superiore alle zeoliti e una disattivazione minore. La selettività in anisolo diminuisce con l'incremento della temperatura; la selettività in o-cresolo, anche su questo sistema catalitico, risulta essere maggiore rispetto a quella in p-cresolo, come nel caso delle zeoliti.

Per quanto riguarda la disattivazione del sistema catalitico, eseguendo una prova di ritorno a  $T=350^\circ\text{C}$  la conversione risulta diminuita di circa il 10% come dimostrato nello schema seguente:



**Figura 5.18** : confronto fra la conversione (%) di fenolo e le selettività (%) dei prodotti ottenuti alimentando PhOH/MeOH(1/10) su AlF<sub>3</sub> a T=350°C e il punto di ritorno a T=350°C.

Sono stati osservati, anche con questo catalizzatore, i benzeni polimetilati, oltre al dimetiletere, con una percentuale, riferita al metanolo, poco inferiore a quella ottenuta con la mordenite (figura 5.10). Questo potrebbe essere la causa della disattivazione dell'AlF<sub>3</sub>.



**Figura 5. 19** : Rese (%) riferite al MeOH di benzeni polimetilati ottenuti alimentando PhOH/MeOH (1/10) su AlF<sub>3</sub>.

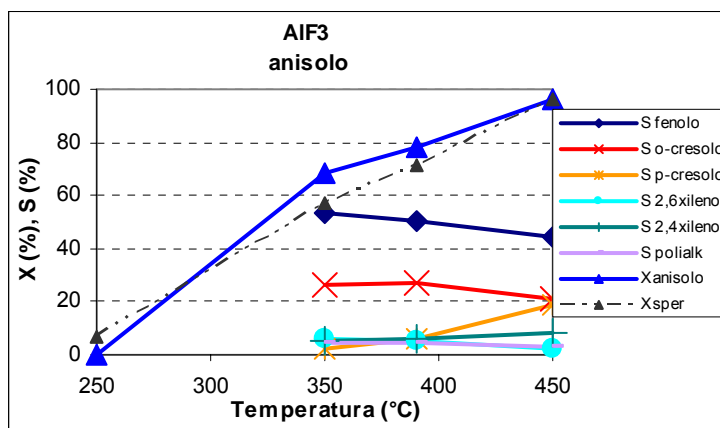
Effettuando una prova alimentando solo metanolo sul catalizzatore  $\text{AlF}_3$ , non si osservano i benzeni polimetilati. Sulle zeoliti si è dimostrato invece che il metanolo, in seguito all'attivazione sui siti acidi e attraverso un meccanismo di policondensazione, porta alla formazione dei derivati benzenici polimetilati.

Poiché alimentando la soluzione di fenolo e metanolo si osservano i benzeni polimetilati, come detto in precedenza, si può ipotizzare che le trasformazioni del metanolo necessitano di siti acidi di Brønsted.

Nel caso dell'alluminio trifluoruro, i siti di Brønsted potrebbero derivare dai protoni acidi del fenolo. Il gruppo ossidrilico del fenolo, in seguito alla coordinazione degli elettroni  $\pi$  dell'anello aromatico sui siti acidi di Lewis, risulta libero e i protoni disponibili forniscono l'acidità di Brønsted.

Come si può notare confrontando i grafici relativi all'alchilazione del fenolo con metanolo sulle zeoliti e sul catalizzatore  $\text{AlF}_3$ , non si osservano differenze sostanziali; ciò potrebbe confermare la possibilità che si generi sul secondo sistema catalitico un'acidità di Brønsted e che questa sia responsabile dell'attivazione dei reagenti.

Come realizzato sulla mordenite, anche su  $\text{AlF}_3$  è stato alimentato anisolo allo scopo di determinare un eventuale schema di reazione:



**Figura 5.20** : Conversione di anisolo e selettività nei prodotti ottenuti alimentando anisolo su  $\text{AlF}_3$ .

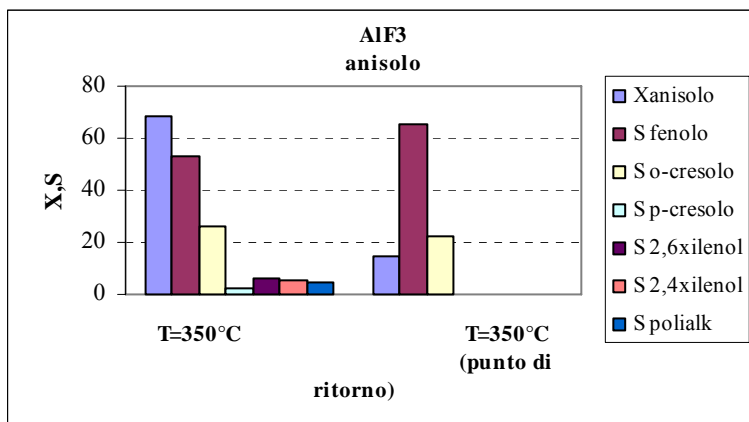
A bassa temperatura l'anisolo non converte; a  $T=450^\circ\text{C}$  raggiunge quasi la conversione totale. I prodotti principali risultano essere fenolo e o-cresolo; la selettività in p-cresolo aumenta con la temperatura.

Gli andamenti dei vari prodotti sono simili a quelli ottenuti con la mordenite (figura 5.14). La reattività dell'anisolo, quindi, risulta essere la stessa sia sulla mordenite che sull'alluminio trifluoruro.

Dal grafico (figura 5.17), riferito alla soluzione di fenolo con metanolo, si nota che si ha la formazione di o-cresolo a  $T=250^\circ\text{C}$ . Dal confronto dei dati ottenuti alimentando solo anisolo sul catalizzatore  $\text{AlF}_3$  (figura 5.20), si può affermare che l'alchilato all'anello derivi dalla diretta metilazione del fenolo a basse temperature. Ad alte temperature invece il prodotto di O-alchilazione diventa un intermedio di reazione da cui si ottiene il fenolo e i prodotti di C-alchilazione.



I dati ottenuti a  $T=350^{\circ}\text{C}$  e quelli dalla prova di ritorno effettuata a  $T=350^{\circ}\text{C}$  sono riportati in grafico:



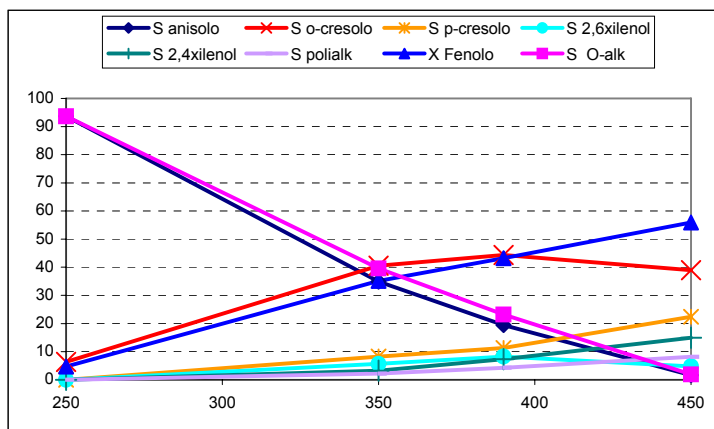
**Figura 5.21** : confronto fra la conversione (%) di anisolo e le selettività (%) dei prodotti ottenuti alimentando anisolo su  $\text{AlF}_3$  a  $T=350^{\circ}\text{C}$  e il punto di ritorno a  $T=350^{\circ}\text{C}$ .

Si nota un calo di conversione superiore rispetto a quello osservato nel caso in cui si alimenta la soluzione costituita da fenolo e metanolo.

### 5.2.3 Alchilazione del fenolo con metilformiato

Successivamente si è spostata l'attenzione sull'influenza dell'agente alchilante nei confronti della distribuzione dei prodotti. Si alimenta, quindi sull'alluminio trifluoruro, una soluzione costituita da fenolo e metilformiato. Il metilformiato, rispetto al metanolo, presenta un migliore gruppo uscente, ciò potrebbe influenzare la reattività dell'agente alchilante nei confronti del fenolo.

I dati ottenuti alimentando una soluzione equimolare tra fenolo e metilformiato sono riportati di seguito:



**Figura 5.22** : Conversione di fenolo e selettività nei prodotti alchilati, alimentando PhOH/MF (1/1).

La conversione del fenolo raggiunta con metilformiato risulta essere minore rispetto a quella ottenuta con il metanolo (figura 5.17). E' quasi sicuramente dovuto all'utilizzo di un minore rapporto molare fra fenolo e metilformiato. A  $T=450^{\circ}\text{C}$  si raggiunge un rapporto tra gli isomeri alchilati, orto e para, circa uguale a due. Tale valore non è stato mai raggiunto alimentando metanolo come agente alchilante sui vari sistemi catalitici analizzati.

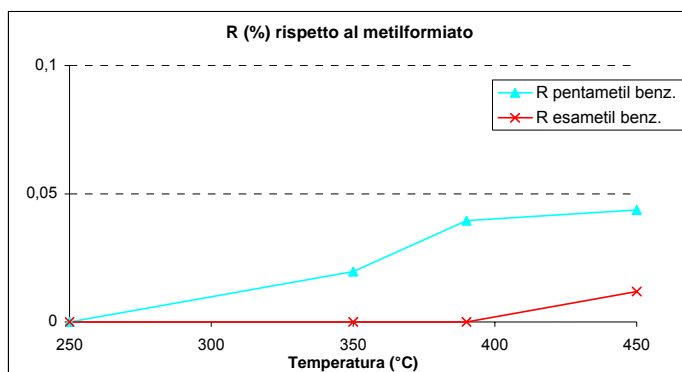
La causa di questo rapporto tra gli isomeri orto e para potrebbe essere dovuto al maggior rapporto tra fenolo e metilformiato che porterebbe ad una maggiore attivazione del fenolo.

A tale effetto si aggiunge la minore basicità del gruppo uscente, rispetto al gruppo idrossilico del metanolo, che porta conseguentemente ad una minore interazione con i siti acidi.

Una possibile spiegazione potrebbe trovarsi nel diverso meccanismo di reazione che coinvolge la formazione dell'o-cresolo e del p-cresolo.

E' noto in letteratura che un meccanismo di tipo monomolecolare dirige la metilazione in posizione para, mentre un meccanismo di tipo bimolecolare in posizione orto. La maggiore polarizzazione del legame carbonio-ossigeno dell'agente alchilante, dovuta alla presenza di un miglior gruppo uscente nel caso del metilformiato, abbassa l'energia di attivazione dello stato di transizione che conduce alla formazione dell'isomero para, favorendo un meccanismo di tipo monomolecolare. Tale ipotesi è ancora da verificare.

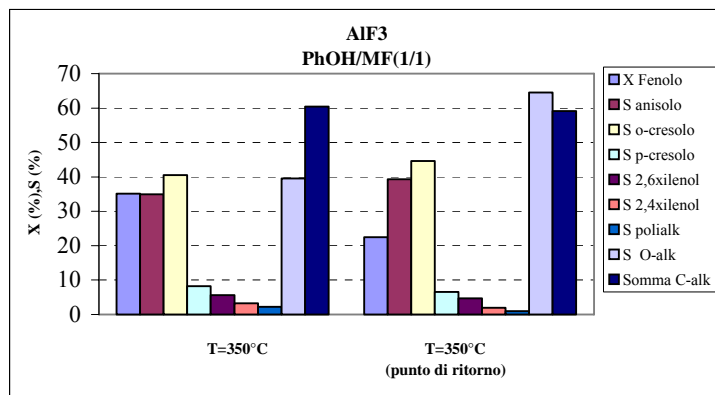
Anche con il metilformiato si osserva la formazione dei benzeni polimetilati, come mostrato in grafico:



**Figura 5.23** : Rese (%) di benzeni polimetilati ottenuti alimentando PhOH/MF (1/1).

Le rese osservate sono minori rispetto a quelle ottenute nel caso del metanolo (figura 5.19). Anche in questo caso occorre tener conto del rapporto tra i reagenti, il metilformiato è stato alimentato con una portata molare minore rispetto al metanolo.

Il confronto della prova a T=350°C con il punto di ritorno (figura 5.24) ha evidenziato un calo di conversione simile a quello ottenuto con il metanolo.



**Figura 5.24** : confronto fra la conversione (%) di fenolo e selettività (%) nei prodotti ottenuti alimentando PhOH/MF(1/1) a  $T=350^{\circ}\text{C}$  e il punto di ritorno a  $T=350^{\circ}\text{C}$ .

#### 5.2.4 Confronto fra la catalisi basica ed acida

I prodotti ottenuti dalla reazione di alchilazione del fenolo con metanolo sono gli stessi sia in catalisi acida che basica, quello che cambia è la loro selettività, perché cambiando il tipo di catalisi varia il meccanismo di reazione e quindi gli intermedi coinvolti.

In catalisi basica, sull'ossido misto, si ha una elevata selettività a o-cresolo mentre non si nota la formazione di p-cresolo. In catalisi acida al contrario si ha la formazione di p-cresolo, anche se in piccole quantità.

Per quanto riguarda le reazioni di O-alchilazione, queste risultano essere favorite alle basse temperature.

Nei sistemi acidi le elevate temperature favoriscono le reazioni successive all'anisolo. Lo schema di reazione risulta complesso in quanto sono implicate più reazioni: una reazione monomolecolare che porta alla formazione prevalentemente dell'o-cresolo e una reazione bimolecolare da cui si ottiene fenolo ed etilene. Queste reazioni hanno un contributo maggiore alle

alte temperature rispetto alla reazione parallela di metilazione diretta del fenolo.

Prove effettuate variando il tempo di contatto sull'ossido misto hanno dimostrato che le rese in o-cresolo ed anisolo aumentano costantemente con la conversione del fenolo, confermando uno schema di tipo parallelo. Ad elevate temperature sono favorite le reazioni successive di metilazione sui prodotti primari portando alla formazione di 2,6-DMP e 2,5-DMP dall'o-cresolo.

Un'ulteriore osservazione riguarda la reattività del metanolo sui sistemi basici ed acidi studiati. Il comportamento acido o basico del catalizzatore nei confronti del metanolo, può essere caratterizzato considerando la natura dei prodotti derivanti dal metanolo.

In catalisi basica il metanolo decompone formando: CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>.

In catalisi acida il metanolo subisce altri tipi di reazioni. In seguito alla protonazione di una molecola di metanolo, si ha la formazione di dimetiletere per attacco di una seconda molecola di metanolo<sup>2</sup> e la fuoriuscita di una molecola di acqua. E' noto inoltre in letteratura che il metanolo in catalisi acida formi benzeni polimetilati<sup>3</sup>, soprattutto in presenza di siti acidi forti di Brønsted.

Le prove effettuate con l'alluminio trifluoruro, un sistema avente siti acidi di Lewis, hanno evidenziato che la formazione di questi derivati benzenici polimetilati necessita la presenza del fenolo. Il protone del fenolo potrebbe fornire l'acidità di Brønsted richiesta per attivare il metanolo, in seguito alla coordinazione dell'anello aromatico sui siti acidi di Lewis si ha maggiore disponibilità del protone.

Questo aspetto non è stato ancora chiarito e sarà quindi approfondito nei prossimi lavori.

### **5.3. Il catecolo**

Il catecolo, nello schema iniziale di figura 5.3, rappresenta un'importante materia prima per ottenere i prodotti di interesse (figura 5.1). Infatti sono possibili due strade di sintesi a partire da catecolo.

Nei prossimi paragrafi si svilupperanno in ordine i seguenti punti:

1) l'alchilazione del catecolo sui sistemi acidi, evidenziando le eventuali differenze riscontrate con il fenolo, trattato nei precedenti capitoli.

2) la reazione di chiusura dell'anello a partire da catecolo utilizzando un agente alchilante a minor impatto ambientale rispetto a quello impiegato attualmente attraverso una catalisi eterogenea.

Per entrambe le reazioni sono state effettuate prove in fase liquida in un'autoclave e in fase gas nello stesso sistema in continuo utilizzato per le prove di alchilazione del fenolo.

Il confronto fra la distribuzione dei prodotti tra le diverse condizioni di reazione potrebbero evidenziare differenze sul meccanismo di reazione.

Evidenziati gli aspetti più importanti delle due reazioni principali implicanti il catecolo, nell'ottica della sintesi degli intermedi si possono trarre delle considerazioni sulle vie di sintesi proposte.

#### **5.3.1 Alchilazione del catecolo con metanolo**

Il catecolo presenta, rispetto al fenolo, un secondo gruppo ossidrilico legato all'anello benzenico.

E' interessante studiare l'influenza di questo secondo gruppo ossidrilico sulla distribuzione dei prodotti nella reazione di alchilazione con metanolo.

### 5.3.1.1 Prove in autoclave

Le prove in autoclave vengono svolte utilizzando catalizzatori aventi forti siti acidi, quali zeoliti di vario tipo e forza acida: HM-40, H $\beta$ -25, HY-330 (Si/Al<sub>03</sub>) e HY-350 (Si/Al=5).

Dalle prove effettuate utilizzando catecolo e metanolo con un rapporto pari 0,5 in H<sub>2</sub>O e in DMF, si è osservato che le zeoliti non presentano alcuna attività. E' stato necessario quindi utilizzare metanolo in massa. Nelle condizioni di reazione, l'utilizzo di metanolo in massa non ha condotto a prodotti successivi di polimetilazione. Ciò rappresenta un grosso vantaggio, in quanto l'impiego di un solvente in un processo industriale determina le dimensioni dell'impianto ed oltre ad implicare elevati costi di separazione, non è da trascurare il costo del solvente stesso.

Allo scopo di confrontare la reattività delle varie zeoliti, si effettuano delle prove a tre diverse temperature e con un tempo di reazione pari a tre ore.

Da questo confronto è risultato che la mordenite, in queste condizioni, è la zeolite meno attiva, mentre quella più attiva a T=200°C risulta essere la HY-350, come mostrato in tabella:

	T(°C)	RESE								
		O-ALCHILAZIONE				C-ALCHILAZIONE		Prodotti non identificati		
zeolite	catecolo	Fenolo	MDB	Guaiac	Veratr.	o-metilato	P-metilato	166	160	178
H $\beta$ 25	0,75	0,1	0,35	0,3	0	0	0	0	0	0
HY-330	4,7	0,1	0,11	21,6	0,69	0,56	tracce	1,34	0	0,31
HY-350	0,6	0,05	0,13	28,9	0,7	0,65	0	0	0,14	0

**Figura 5.25** : conversione del catecolo e rese nei vari prodotti ottenuti caricando in autoclave catecolo e MeOH in massa a T=200°C con le zeoliti: H $\beta$ -25, HY-330 e HY-350.

A temperature minori l'attività delle zeoliti risulta diminuire; vengono riportati di seguito i dati ottenuti nel caso della HY-350:

	HY-350	RESE								
		O-ALCHILAZIONE				C-ALCHILAZIONE		prodotti non identificati		
T (°C)	X catecolo	Fenolo	MDB	Guaiacolo	Veratrolo	o-metil	p-metil	166	160	240
130	1,8	0,04	0,08	1,44	0,05	0	0	0	0,12	0,07
160	4,2	0,08	0,95	2,92	0	0,05	0	0	0,13	0
200	30,6	0,05	0,13	28,9	0,7	0,65	0	0	0,14	0

*Figura 5.26 : conversione del catecolo e rese nei vari prodotti ottenuti caricando in autoclave catecolo e MeOH in massa a T=130, 160 e 200°C con la zeolite HY-350.*

Come si può notare il prodotto principale è il guaiacolo con una selettività che raggiunge il 94,4% a T=200°C. I prodotti metilati all'anello aromatico sono presenti solo in tracce.

Variando la natura del substrato aromatico, caricando fenolo e resorcinolo, il catecolo è risultato essere più attivo in queste condizioni. Sia il fenolo che il resorcinolo danno esclusivamente prodotti di O-alkilazione con minore resa.

In autoclave l'utilizzo di zeoliti come catalizzatori acidi e di metanolo come agente alchilante, non hanno condotto alla metilazione del substrato aromatico, bensì è stata dimostrata la capacità di questi sistemi acidi di eterificare selettivamente le funzioni idrossiliche presenti sull'anello aromatico.

Si può concludere che la C-alkilazione, probabilmente, non si è verificata per le condizioni di reazioni troppo blande, piuttosto che per la poca



acidità del sistema dal momento che si lavora con sistemi aventi forti siti acidi di Brønsted.

### 5.3.1.2 Prove in fase gas

Le prove di alchilazione del catecolo in catalisi basica hanno evidenziato la difficoltà di metilare tale substrato aromatico in quanto, la presenza di metanolo e le alte temperature favoriscono la sua decomposizione.

<b>Mg/Fe=0,75</b>				
<b>catecolo/MeOH (1/10)</b>				
<b>T (°C)</b>	<b>X catecolo</b>	<b>S cresoli</b>	<b>S fenolo</b>	<b>S xilenoli</b>
<b>250</b>	0	0	0	0
<b>350</b>	38	25	75	0
<b>390</b>	97	38	37	25

**Figura 5.27** : conversione (%) di catecolo e selettività (%) dei prodotti ottenuti alimentando catecolo/MeOH(1/10) sull'ossido misto Mg/Fe=0,75.

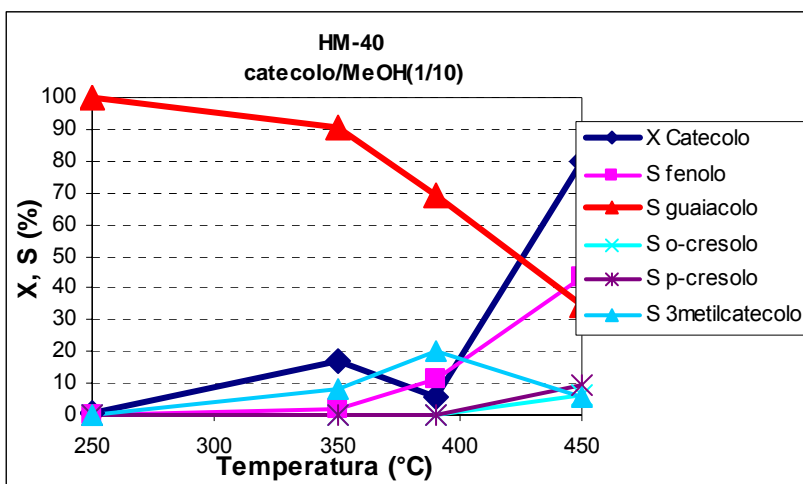
Nel caso del fenolo non è stato evidenziato questo tipo di problema: la deidrossilazione risulta essere più difficile rispetto al catecolo; in catalisi basica, la metilazione del fenolo è diretta principalmente in posizione orto mentre nel caso del catecolo si ha una maggiore selettività per il fenolo e cresoli.

In catalisi acida, le prove vengono effettuate utilizzando la mordenite e l'alluminio trifluoruro. Allo scopo di poter eseguire confronti sulla reattività dei due substrati aromatici sono stati analizzati i sistemi catalitici utilizzati per l'alchilazione del fenolo.

Il catecolo presenta un punto di ebollizione superiore a quello del fenolo, ciò provoca problemi nell'apparato sperimentale in quanto si ha parziale condensazione del catecolo nel reattore. L'aumento del flusso del gas

inerte evita in gran parte l'accumulo di catecolo nel sistema di reazione, ciò comporta una diminuzione del tempo di contatto.

Sulla mordenite sono stati ottenuti i seguenti risultati:



*Figura 5.28: conversione del catecolo e selettività nei vari prodotti ottenuti alimentando catecolo/MeOH(1/10) sulla zeolite HM-40.*

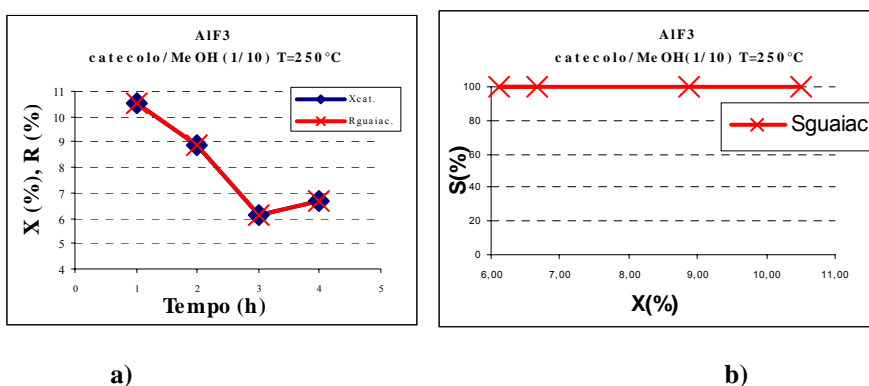
Come riscontrato in fase liquida, la zeolite favorisce la reazione di O-alchilazione, il guaiacolo infatti presenta una elevata selettività alle basse temperature. Si osserva il prodotto metilato in orto (3-metilcatecolo) mentre non si ha la formazione del metilato in para (4-metilcatecolo). A temperature elevate risultano favorite le reazioni di deidrossilazione e successiva metilazione con la formazione di fenolo e cresoli. Queste reazioni sono indesiderate in quanto parallele alla reazione di alchilazione.

Nelle prove effettuate, la distribuzione dei prodotti potrebbe essere influenzata, oltre che della temperatura, anche dall'effetto della disattivazione del catalizzatore in esame.

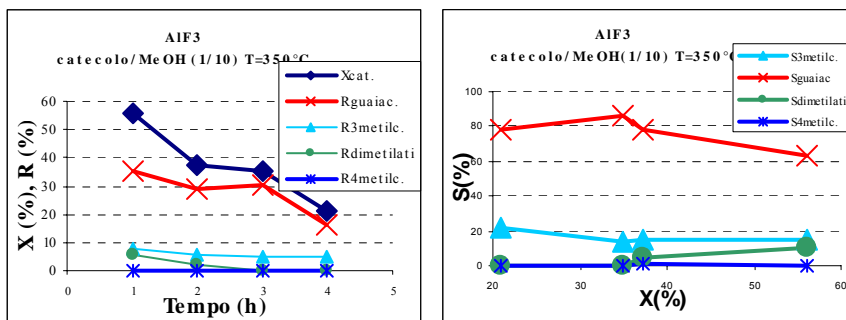
Le prove condotte sull'alluminio trifluoruro sono state svolte in modo da considerare separatamente l'effetto della temperatura da quello della

disattivazione. Infatti si eseguono per ogni temperatura dai quattro ai cinque accumuli in modo da esaminare la disattivazione in funzione del tempo di reazione. Il catalizzatore fresco viene caricato ad ogni aumento di temperatura, in questo modo si possono fare confronti allo stesso tempo di vita del catalizzatore e notare l'effetto della temperatura sulla distribuzione dei prodotti.

I grafici relativi alla reazione di alchilazione del catecolo con metanolo su  $AlF_3$  sono riportati di seguito:



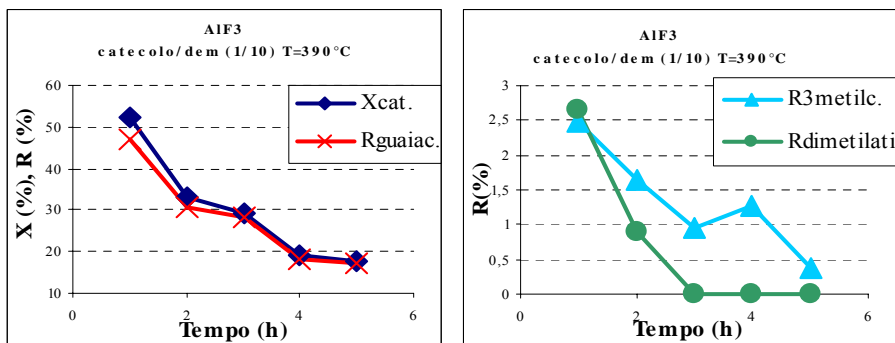
**Figura 5.29:** **a)** conversione (%) del catecolo e resa (%) in guaiacolo, **b)** selettività (%) in guaiacolo, ottenute alimentando catecolo/MeOH (1/10) a  $T=250^{\circ}C$  su  $AlF_3$ .



a)

b)

**Figura 5.30 :** a) conversione (%) del catecolo e rese (%) e b) selettività (%) nei prodotti alchilati, ottenuti alimentando catecolo/MeOH (1/10) a  $T=350^{\circ}\text{C}$  su  $\text{AlF}_3$ .



**Figura 5.31:** conversione (%) del catecolo e resa (%) nei prodotti ottenuti alimentando catecolo/MeOH (1/10) a  $T=390^{\circ}\text{C}$  su  $\text{AlF}_3$ .

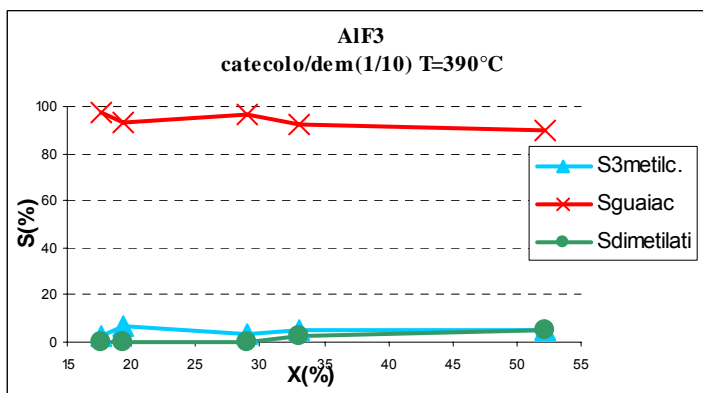


Figura 5.32 : rese (%) nei prodotti alchilati ottenuti alimentando catecolo/MeOH (1/10) a  $T=390^{\circ}\text{C}$  su  $\text{AlF}_3$

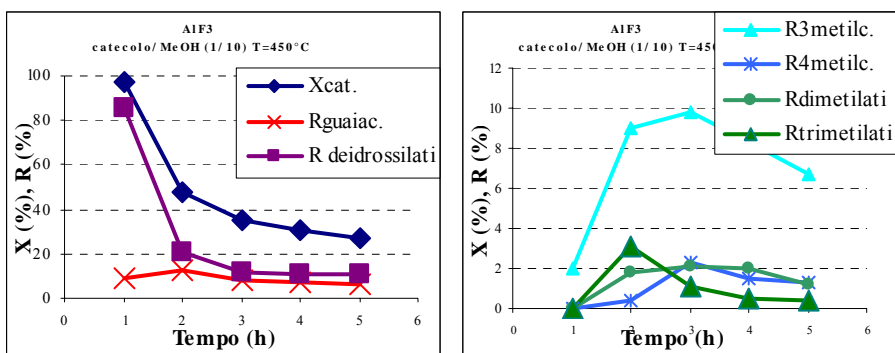
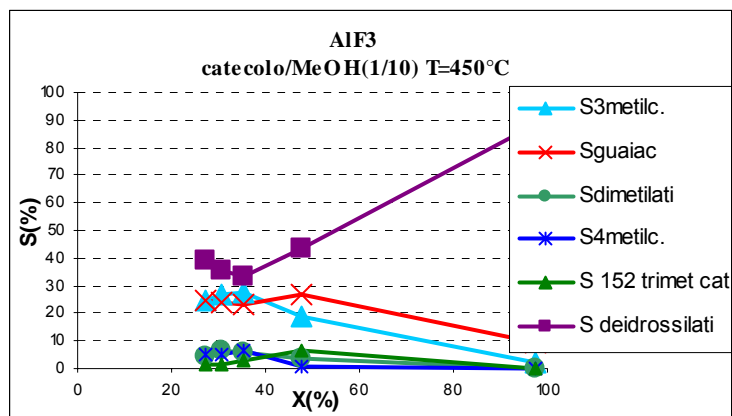


Figura 5.33: conversione (%) del catecolo e rese (%) nei prodotti deidrossilati ottenuti alimentando catecolo/MeOH (1/10) a  $T=450^{\circ}\text{C}$  su  $\text{AlF}_3$ .



**Figura 5.34** : selettività (%) nei prodotti alchilati ottenuti alimentando catecolo/MeOH (1/10) a  $T=450^{\circ}\text{C}$  su  $\text{AlF}_3$ .

A  $T=250^{\circ}\text{C}$  il sistema catalitico porta alla formazione unicamente del prodotto di O-alchilazione (figura 5.29). All'aumentare della temperatura si osservano anche prodotti di C-alchilazione, anche se con piccole rese, e fra questi, maggiormente favorito risulta essere il 3-metilcatecolo (figure 5.30-5.31-5.33).

A  $T=450^{\circ}\text{C}$ , anche su questo catalizzatore, si favorisce la reazione di deidrossilazione con formazione di fenolo e per successive metilazioni si osservano anche cresoli, xilenoli, metil anisoli e trimetilati del fenolo. Questi prodotti in grafico (figure 5.33-5.34) sono raggruppati come deidrossilati e risultano essere i prodotti principali a questa temperatura.

Come si può notare dal confronto dei grafici, la conversione del catecolo aumenta all'aumentare della temperatura e, per tutte le temperature, si ha una diminuzione di conversione all'aumentare del tempo di vita del catalizzatore.

Allo scopo di comprendere lo schema di reazione possibile su questo sistema catalitico, si alimenta guaiacolo: il prodotto di O-alchilazione. Si verifica, come si è fatto precedentemente con l'anisolo, se vi siano reazioni

successive che conducano alla formazione di prodotti metilati all'anello a partire da guaiacolo. Tenendo conto della rapida disattivazione del catalizzatore, si eseguono due prove, una a  $T=300^{\circ}\text{C}$  e una a  $T=390^{\circ}\text{C}$ , analizzando i prodotti in funzione del tempo di vita del catalizzatore si ottengono le seguenti distribuzioni dei prodotti:

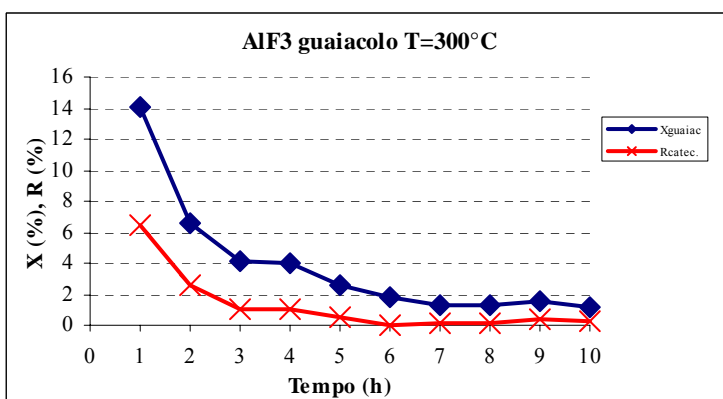


Figura 5.35: conversione (%) del guaiacolo e resa (%) in catecolo ottenuti alimentando guaiacolo a  $T=300^{\circ}\text{C}$  su  $\text{AlF}_3$ .

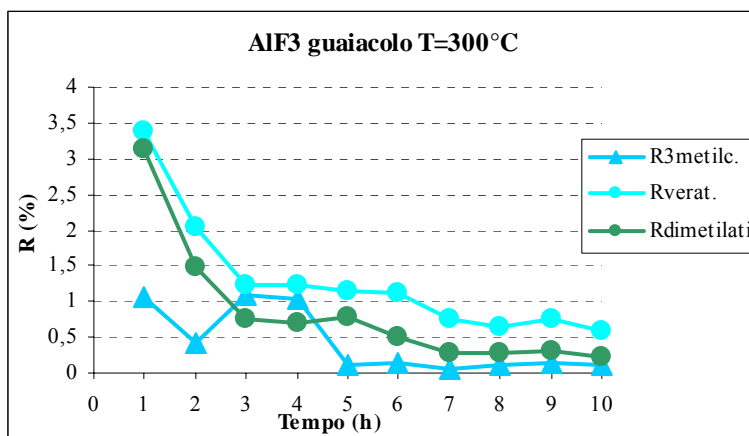
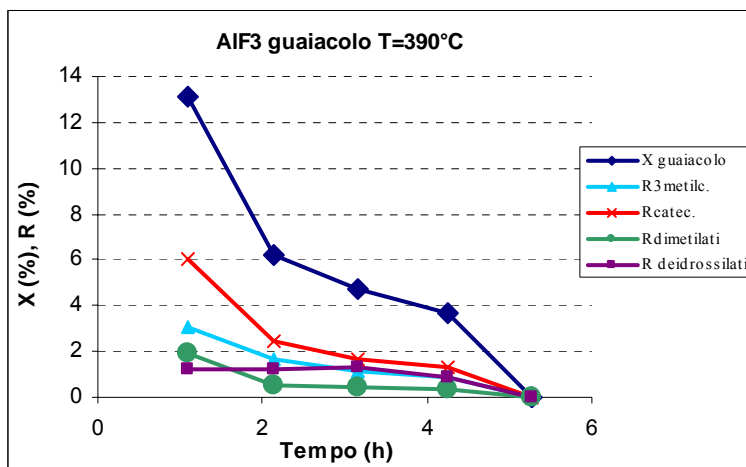


Figura 5.36 : rese (%) nei prodotti ottenuti alimentando guaiacolo a  $T=300^{\circ}\text{C}$  su  $\text{AlF}_3$ .



**Figura 5.37** : conversione (%) del guaiacolo e rese (%) nei prodotti ottenuti alimentando guaiacolo a  $T=390^{\circ}\text{C}$  su  $\text{AlF}_3$ .

A  $T=390^{\circ}\text{C}$  il catalizzatore si disattiva più rapidamente rispetto a  $T=300^{\circ}\text{C}$ , infatti la conversione si annulla dopo cinque ore di reazione. Il guaiacolo mostra una elevata reattività, si ha la formazione di catecolo e di prodotti metilati sull'anello, principalmente in posizione orto. Alle elevate temperature ( $T=390^{\circ}\text{C}$ ) si rivela la presenza di prodotti derivanti dalla reazione di deidrossilazione del catecolo e di successiva metilazione ( fenolo, cresoli, dimetilati e tetrametilati del fenolo).

Si riportano inoltre le selettività in funzione della conversione per entrambe le temperature:



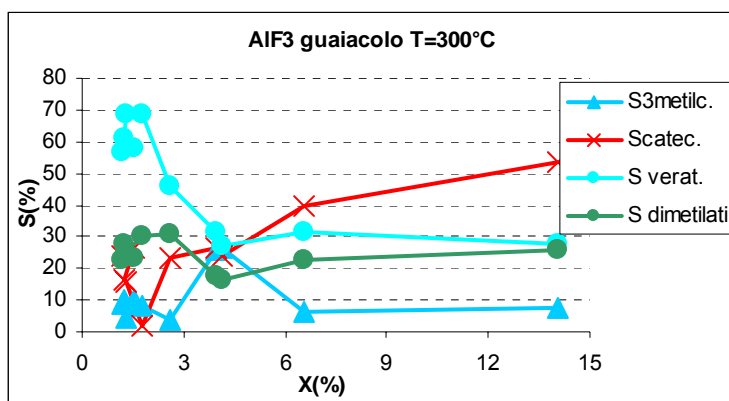


Figura 5.38 : selettività (%) nei prodotti ottenuti alimentando guaiacolo a  $T=300^{\circ}\text{C}$  su AIF3 in funzione della conversione (%) di guaiacolo.

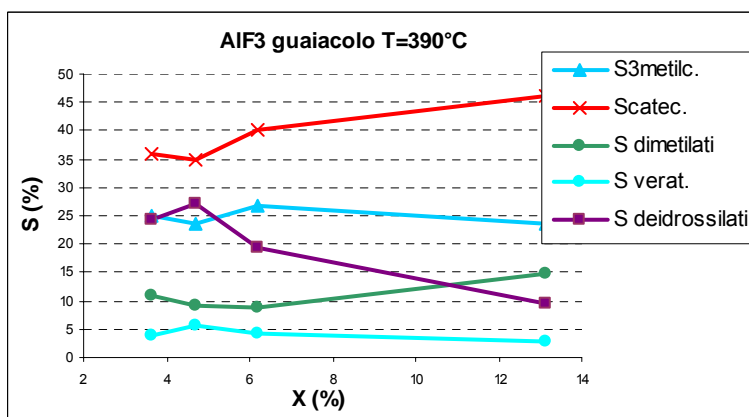
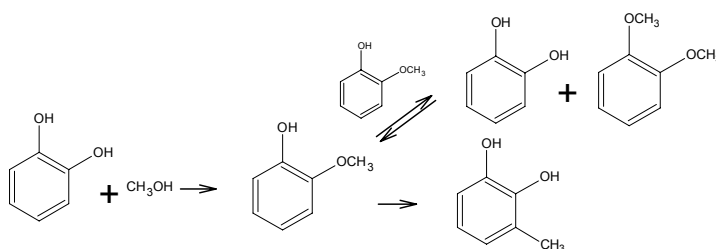


Figura 5.39 : selettività (%) nei prodotti ottenuti alimentando guaiacolo a  $T=300^{\circ}\text{C}$  su AIF3 in funzione della conversione (%) di guaiacolo.

I grafici relativi alla selettività in funzione della conversione del guaiacolo alle due temperature hanno lo stesso tipo di andamento. Si nota che le selettività in catecolo e in dimetilati all'anello aumentano con la conversione, mentre la selettività in 3-metilcatecolo risulta essere indipendente

dalla conversione del guaiacolo. Ciò potrebbe evidenziare la presenza di due reazioni competitive sul guaiacolo.

A T=300°C si osserva che la selettività in dimetilati è minore di quella in 3-metilcatecolo mentre a temperatura maggiore le distribuzioni delle selettività sono opposte. Lo schema di reazione proposto per la reazione di alchilazione del catecolo con metanolo è rappresentato di seguito:



**Figura 5.40** : *schema di reazione proposto per la reazione di alchilazione del catecolo con metanolo su catalizzatori acidi.*

Il prodotto di O-alchilazione risulta essere il prodotto primario dal quale, per reazione di alchilazione intermolecolare si ottiene catecolo e veratrolo e per trasposizione del gruppo metilico il prodotto metilato in orto. La reazione bimolecolare di equilibrio è favorita a bassa temperatura mentre la trasposizione a temperature più alte.

### 5.3.2. Alchilazione del catecolo con metilformiato

La difficoltà di ottenere prodotti metilati del catecolo, in catalisi basica e in misura minore in catalisi acida, a causa della decomposizione del catecolo, si potrebbe risolvere con l'utilizzo di metilformiato, un agente alchilante più attivo del metanolo. E' interessante studiare l'attività catalitica dei sistemi acidi e basici utilizzando un agente alchilante che sia maggiormente attivo alle

basse temperature in modo da evitare le reazioni di deidrossilazione e di successiva metilazione.

### 5.3.2.1. Catalisi basica

Le prove in fase gas sull'ossido misto vengono realizzate alimentando una soluzione di catecolo e metilformiato. Si sono ottenuti i seguenti risultati:

<b>Mg/Fe=0,25</b>						
<b>catecolo/Metilformiato (1/10)</b>						
<b>T (°C)</b>	<b>X catecolo</b>	<b>S cresoli</b>	<b>S fenolo</b>	<b>S guaiacolo</b>	<b>S 166</b>	<b>S 3-metilcat</b>
<b>250</b>	0	0	0	0	0	0
<b>350</b>	38	25	75	0	5,4	6,7
<b>390</b>	97	38	37	25	6,9	7

**Figura 5.41** : conversione (%) del catecolo e selettività (%) dei prodotti ottenuti alimentando catecolo/MF (1/10) sull'ossido misto Mg/Fe=0,25 a T=250, 350 e 390°C.

Il prodotto principale risulta essere il guaiacolo; si ottiene anche il 3-metilcatecolo ma con una bassa selettività.

Dal confronto con i dati riportati in figura 5.27, relativi all'alchilazione del catecolo con metanolo, si nota che i prodotti di deidrossilazione/metilazione, presentano una minore selettività nel caso del metilformiato. Le elevate temperature contribuiscono comunque alla decomposizione del catecolo a sfavore della reazione di alchilazione.

### 5.3.2.2. Catalisi acida

Le prove in catalisi acida vengono effettuate sull'alluminio trifluoruro, alimentando una soluzione di catecolo con metilformiato.

Le prove effettuate in funzione della temperatura vengono riportate in grafico (figura 5.42):

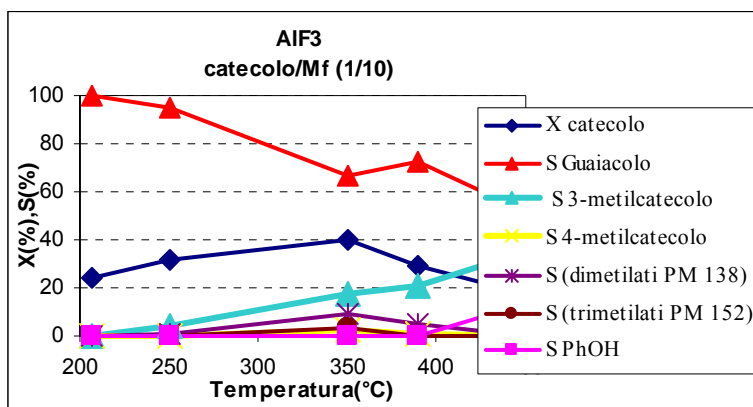


Figura 5.42 : conversione (%) del catecolo e selettività (%) dei prodotti ottenuti alimentando catecolo/metilformiato (1/10) su  $\text{AlF}_3$ .

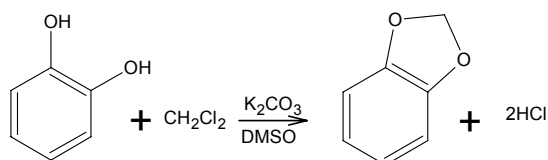
Dal confronto con i grafici relativi all'alchilazione del catecolo con metanolo su  $\text{AlF}_3$ , possiamo notare che già a  $T=250^\circ\text{C}$  si osserva il prodotto metilato sull'anello in posizione orto, rilevato con metanolo soltanto a temperature superiori, a conferma del fatto che il metilformiato è un agente alchilante più attivo del metanolo. Il prodotto metilato in para presenta una selettività confrontabile con quella ottenuta alimentando metanolo a tutte le temperature ed inoltre si osserva alle alte temperatura il fenolo, prodotto dalla deidrossilazione del catecolo.

### 5.3.3 Reazione di chiusura dell'anello

La reazione di chiusura dell'anello può essere vista come una "doppia" reazione di O-alchilazione sui due gruppi ossidrilici presenti nel catecolo.

L'agente alchilante deve avere due buoni gruppi uscenti e capace di favorire la formazione di un anello a cinque atomi.

La sintesi di MDB viene realizzata industrialmente mediante reazione tra catecolo e cloruro dimetilene, in ambiente basico (in presenza di  $K_2CO_3$ ) e in presenza di un solvente aprotico dipolare. I dati dei brevetti<sup>45</sup> rivendicano rese pari al 90%, che abbiamo confermato replicando le procedure descritte.



Il composto eterociclico sintetizzato è conosciuto con il nome di metilendioossibenzene, più comunemente con l'acronimo MDB. L'utilizzo di un agente clorurato per la sua sintesi presenta molti svantaggi, come ampiamente esposto nei capitoli precedenti. La sostituzione dell'agente alchilante, anche in questo caso, è di primaria importanza.

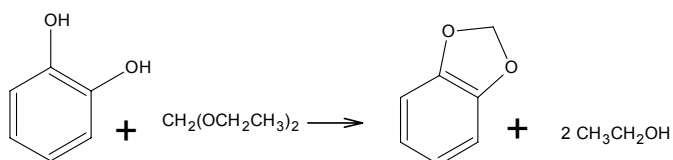
I primi tentativi sono stati effettuati in catalisi basica (ossido misto  $Mg/Fe=0,75$ ) con formaldeide. A  $T=250^\circ C$  si osservano prodotti ottenuti dalla reazione di metilazione sull'ossigeno e non si ha la formazione di MDB. (figura 5.43).

<b>Mg/Fe=0,75</b> <b>catecolo/formaldeide (1/3)</b>						
<b>T (°C)</b>	X catecolo	S guaiacolo	S veratrolo	S dimetilati	S 240	S mdb
250	32	22	67	0	10	0
300	19	0	15	62	21	0

**Figura 5.43** : conversione (%) del catecolo e selettività (%) dei prodotti ottenuti alimentando catecolo/formaldeide (1/3) sull'ossido misto Mg/Fe=0,75 a T=250 e 300°C.

La formaldeide quindi, in catalisi basica, si comporta come agente metilante nei confronti del catecolo.

Il dietossimetano mostra le caratteristiche idonee per essere utilizzato come agente alchilante: buoni gruppi uscenti e non presenta problemi per quanto riguarda la produzione di reflui tossici difficili da smaltire.



Le prove per la sintesi di MDB utilizzando il dietossimetano vengono effettuate sia in fase liquida che in fase gas con catalizzatori eterogenei sia acidi che basici. Uno screening preliminare di diversi catalizzatori e la ricerca di condizioni ottimali di lavoro costituiscono le fasi principali del lavoro allo scopo di realizzare un processo di interesse industriale.

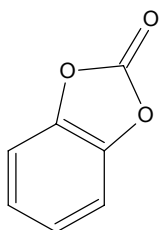
### 5.3.3.1 Prove in fase liquida

In seguito alla replica del brevetto eseguita in un pallone a 5 colli, il passo successivo è stato la sostituzione del diclorometano con dietossimetano; nelle stesse condizioni non si è però ottenuto il prodotto desiderato. Le prove vengono eseguite a P=1 atm e a T=100°C con un rapporto tra catecolo e dietossimetano pari a 0,5.

Successivamente è stato variato il sistema catalitico: si sono provati catalizzatori eterogenei sia acidi che basici. Come catalizzatori acidi sono stati utilizzate due zeoliti aventi un diverso rapporto silice su allumina: HM-45 e HM-116. Si è però notato che i solventi utilizzati nel caso delle reazioni condotte con zeoliti, come il DMF e o-xilene, risultano essere reattivi e quindi le zeoliti non risultano essere catalizzatori adatti per la reazione.

Inoltre l'utilizzo di catalizzatori acidi eterogenei in fase liquida non ha portato ad alcuna attività, questo può essere dovuto anche al fatto che il dietossimetano da facilmente reazioni di decomposizione sui catalizzatori acidi.

Sono stati testati anche ossidi basici, quali CuO e Cu<sub>2</sub>O. Anche in questo caso non si è ottenuto il MDB. Si è osservata la presenza in piccola quantità del composto ossidato del MDB (figura 5.44).



**Figura 5.44** : formula di struttura del composto identificato come prodotto ossidato di mdb.

L'ossido di rame (II) presenta un'attività superiore rispetto all'ossido di rame (I), si ipotizza che il Cu(II) ossidi il composto eterociclico appena si formi e in seguito venga riossidato a Cu(II) dall'aria.

Si è passati successivamente alle prove in autoclave, le reazioni sono state condotte in assenza di aria e a pressione autogena. Viene mantenuto lo stesso rapporto tra i reagenti delle prove in pallone e si utilizzano catalizzatori sia acidi che basici allo scopo di valutare quale sia la catalisi ottimale per la reazione di chiusura dell'anello.

Le zeoliti utilizzate, quali HM-45, H $\beta$ -25 e HY-330, non hanno presentato alcuna attività nei confronti dei reagenti.

Nei test catalitici si è notata una maggiore reattività dei solventi (DMF, o-xilene e DMSO) rispetto ai substrati.

In conclusione, in catalisi acida, anche a bassa temperatura, si osserva la decomposizione del dietossimetano, con la formazione di dimetiletere e di dietiletere.

Considerando i risultati ottenuti in pallone con gli ossidi di rame, sono stati provati in autoclave CuO e MgO utilizzando come solvente il THF, composto inerte in ambiente basico.

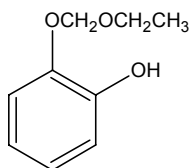
In catalisi basica la specie attiva risulta essere il catecolo deprotonato.

Gli ossidi sono risultati essere più attivi rispetto ai catalizzatori acidi infatti a temperature elevate si ha la formazione, anche se con bassissima resa, di MDB. Nonostante la maggiore attività, gli ossidi utilizzati presentano un grande svantaggio, nelle condizioni di reazione si forma un complesso tra l'anione del catecolo e il metallo dell'ossido. Questo complesso è favorito principalmente con il catione dell'ossido di magnesio. La formazione di questo complesso, con l'ossido di rame (II), si è osservato soprattutto a T=200°C. Ciò determina principalmente un errore nella valutazione della conversione del catecolo. Inoltre, in seguito alla filtrazione della soluzione,



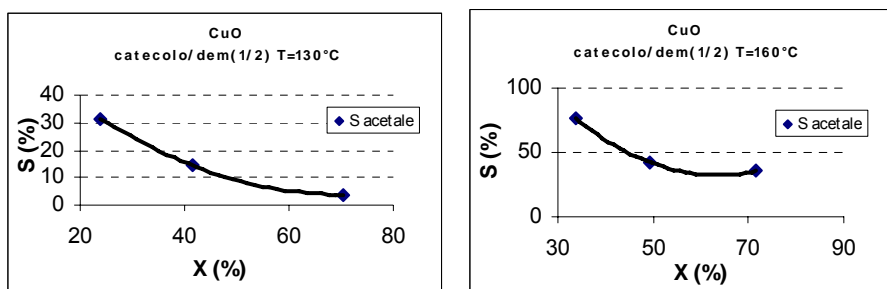
alcuni prodotti potrebbero rimanere sul filtro oppure nella colonna del sistema di analisi perché troppo pesanti.

Dai dati ottenuti con CuO a  $T=130^{\circ}\text{C}$  e a  $T=160^{\circ}\text{C}$ , comunque è possibile fare alcune osservazioni importanti relativi alla reazione tra catecolo e dietossimetano. Ad entrambe le temperatura è presente, con elevata selettività, un composto identificato come l'acetale derivante dal primo attacco sull'ossigeno del catecolo (figura 5.45)



**Figura 5.45** : formula di struttura del composto identificato avente peso molecolare pari a 168, derivante dalla prima alchilazione sull'ossigeno del catecolo.

Si è posta l'attenzione quindi sulla variazione della selettività in questo prodotto in funzione della temperatura e del tempo di reazione.



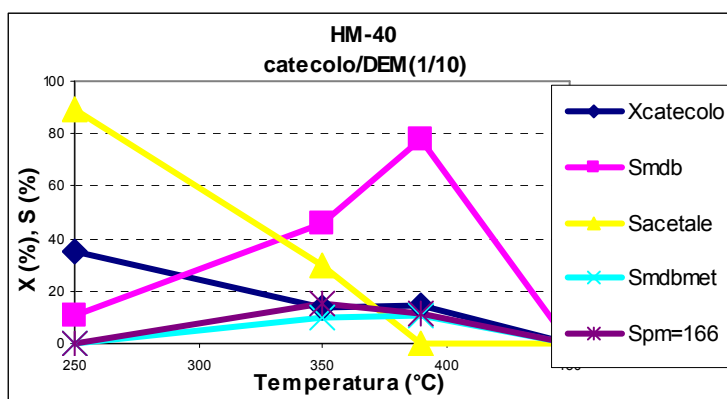
**Figura 5.46** : selettività (%) in acetale in funzione della conversione (%) di catecolo caricando in autoclave catecolo/dem (1/2) in THF a  $T=130^{\circ}\text{C}$  e  $T=160^{\circ}\text{C}$ .

Dai grafici si nota che la selettività nell'acetale aumenta con la temperatura e diminuisce con l'aumento del tempo di reazione.

### 5.3.3.2 Prove in fase gas

La sintesi di mdb con dietossimetano è stata realizzata anche in fase gas in catalisi acida, utilizzando gli stessi catalizzatori provati precedentemente per le reazioni di alchilazione: la mordenite (HM-40) e l'alluminio trifluoruro.

I dati ottenuti con la mordenite sono rappresentati in grafico (figura 5.47), le prove in fase sono svolte alimentando una soluzione avente un rapporto fra catecolo e dietossimetano pari a 0,1.



**Figura 5.47** : conversione (%) e selettività (%) nei prodotti ottenuti alimentando catecolo/dem (1/10) sulla zeolite HM-40.

Come si può notare dal grafico, in fase gas si ha la formazione dell'anello eterociclico. si nota anche che la selettività aumenta con la temperatura. Da notare che il composto identificato in fase liquida come il prodotto della prima eterificazione è presente con una selettività del 90% a bassa temperatura.

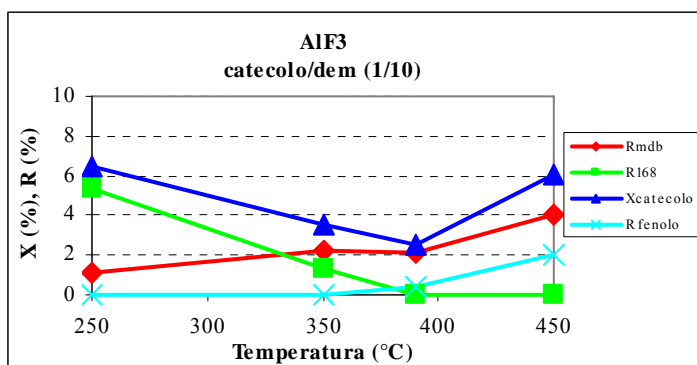
Dall'andamento della conversione si nota che la zeolite si disattiva rapidamente raggiungendo una conversione del catecolo nulla a T=450°C.

Questo problema era già emerso nelle precedenti prove di alchilazione del fenolo e successivamente del catecolo con metanolo. In questo caso però la disattivazione è particolarmente evidente, ciò potrebbe essere dovuto alla maggior formazione di coke sulla superficie catalitica. L'elevata reattività della zeolite porta alla formazione direttamente del composto d'interesse (5-metil 1,3- benzodiossolo ).

La bassa resa e la difficoltà di ottimizzare il processo sono i motivi per cui si è stabilito di abbandonare l'ipotesi di sintetizzare gli intermedi in un unico stadio.

Oltre alla presenza di etanolo, coprodotto della reazione di O-alchilazione, nell'ambiente di reazione sono stati identificati: acetato di etile, acetaldeide e dietilere, prodotti derivanti dal dietossimetano, reattivo nelle condizioni di reazione.

Le prove con l'alluminio trifluoruro hanno dato risultati differenti come mostrato in grafico:



**Figura 5.48** : conversione (%) di catecolo e rese (%) nei prodotti ottenuti alimentando catecolo/dem (1/10) su  $AlF_3$ .

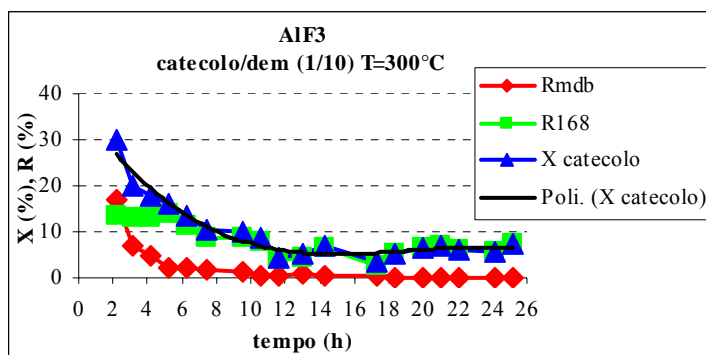
La conversione del catecolo risulta essere più bassa rispetto a quella ottenuta con la mordenite. Non si osserva la formazione di prodotti metilati all'anello, quali il 3-metilcatecolo e del metilendiossibenzene metilato in posizione orto; si ha invece, a temperature maggiori di 390°C, la formazione

di fenolo, prodotto dalla reazione di deidrossilazione del catecolo. Non si notano invece variazioni degli andamenti delle selettività in funzione della temperatura per l'acetale e il mdb.

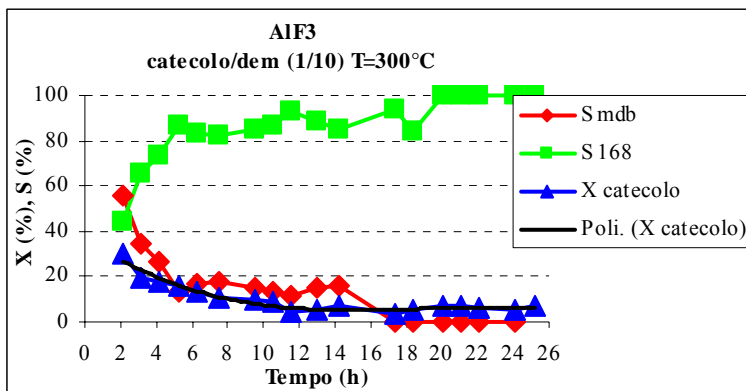
Sono state proposte due ipotesi per quanto riguarda lo schema di reazione possibile. Uno schema di tipo parallelo in cui la reazione di O-alchilazione, che porta alla formazione dell'acetale, presentando una energia di attivazione minore rispetto alla reazione di chiusura dell'anello, è favorita alle basse temperature. La chiusura diretta dell'anello si ha soltanto alle alte temperature. Dai dati ottenuti per entrambi i catalizzatori acidi si potrebbe ipotizzare anche uno schema di tipo consecutivo: il mdb potrebbe formarsi da una reazione successiva all'acetale.

Allo scopo di verificare il meccanismo di reazione si effettuano delle prove in funzione del tempo di vita del catalizzatore a due diverse temperature. In questo modo si evidenzia l'effetto della temperatura sulla distribuzione dei prodotti considerando separatamente il contributo della disattivazione del catalizzatore.

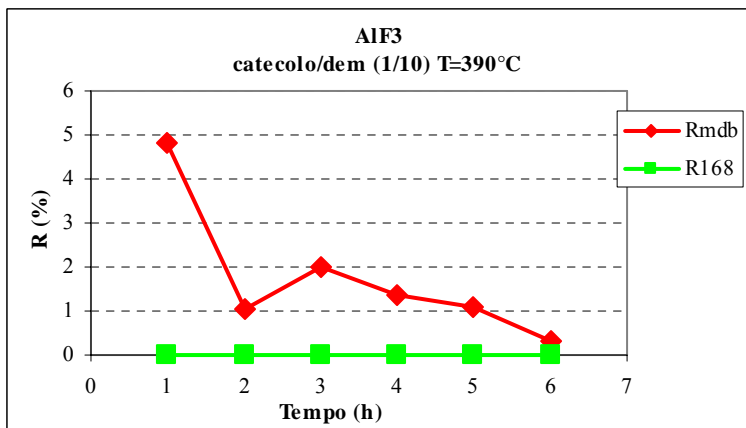
Nei grafici sono riportati sia le rese che le selettività dell'acetale e del mdb in funzione del tempo (figura 5.49).



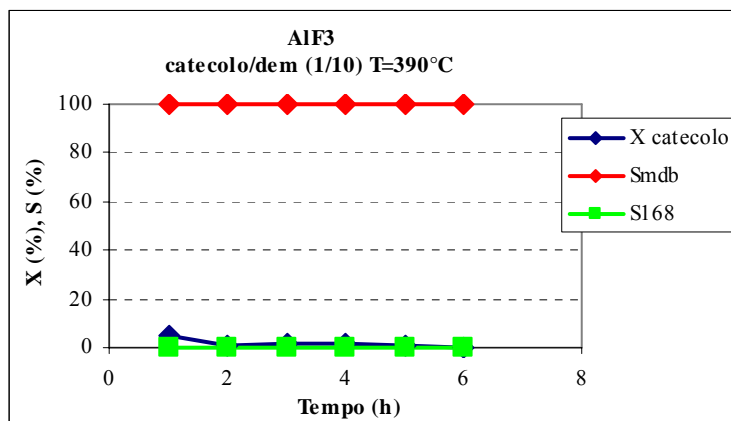
**Figura 5.49** : conversione (%) di catecolo con andamento polinomiale e rese (%) dei prodotti ottenuti alimentando catecolo/dem(1/10) su AIF3 a  $T=300^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 5.50** : conversione (%) di catecolo con andamento polinomiale e selettività (%) dei prodotti ottenuti alimentando catecolo/dem(1/10) su AIF3 a T=300°C.



**Figura 5.51** : rese (%) dei prodotti ottenuti alimentando catecolo/dem(1/10) su AIF3 a T=390°C.



**Figura 5.52** : conversione (%) di catecolo e selettività (%) dei prodotti ottenuti alimentando catecolo/dem(1/10) su AlF<sub>3</sub> a T=390°C.

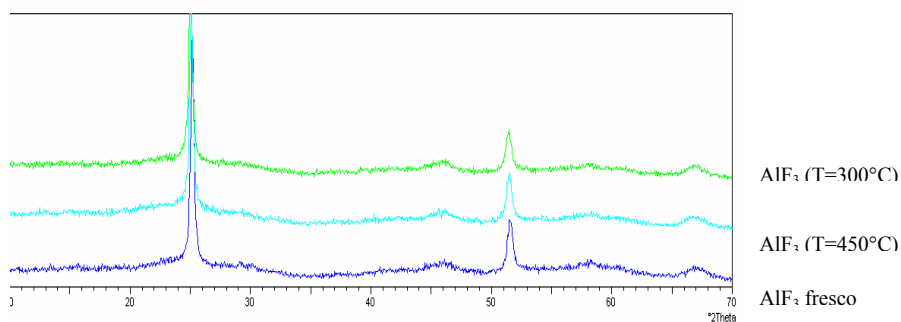
Il catalizzatore si disattiva più rapidamente a T=390°C rispetto a T=300°C. A T=300°C viene confermata l'ipotesi di uno schema di tipo consecutivo, in quanto a conversione maggiore, raggiunta nelle prime ore di reazione, la selettività in mdb è superiore alla selettività nell'acetale. Con la disattivazione, si ha la conseguente diminuzione di conversione del catecolo e l'aumento della selettività nell'acetale.

A T=390°C si osserva che non si ha formazione dell'acetale ma ottiene, con basse rese, mdb.

La temperatura alta favorisce la chiusura dell'anello ma in queste condizioni, si verifica la rottura dell'anello metilenico e la reazione di deidrossilazione del catecolo. L'alluminio trifluoruro non è un catalizzatore abbastanza attivo tale da abbassare l'energia di attivazione della reazione di chiusura dell'anello in modo da evitare la decomposizione di mdb e la reazione parallela sul catecolo alle alte temperature.

Per verificare l'assenza di modificazioni strutturali causate dall'aumento della temperatura e che potrebbero influenzare la distribuzione

dei prodotti, sono stati eseguite analisi XRD dell'alluminio trifluoruro scaricati. Si confrontano gli spettri relativi al catalizzatore fresco, all'alluminio trifluoruro scaricato in seguito alla prova di reattività in funzione della temperatura ( $T_{max}=450^{\circ}\text{C}$ ) e quello relativo alla prova effettuata a  $T=300^{\circ}\text{C}$  in funzione del tempo di vita del catalizzatore (figura 5.53).



**Figura 5.53** : confronto degli spettri XRD relativi a tre campioni di  $\text{AlF}_3$ .

Come si può notare, nelle condizioni di reazione, non si hanno modifiche nella struttura del nostro catalizzatore. In letteratura sono note diverse forme cristalline attribuite all'alluminio trifluoruro<sup>6</sup>, nel nostro caso le prove di reattività sono state effettuate utilizzando la forma  $\gamma\text{-AlF}_3$ .

Prove di sintesi di mdb sono state eseguite anche in catalisi basica con  $\text{CuO}$  in pellets per avere un confronto con le prove effettuate in fase liquida con l'ossido.

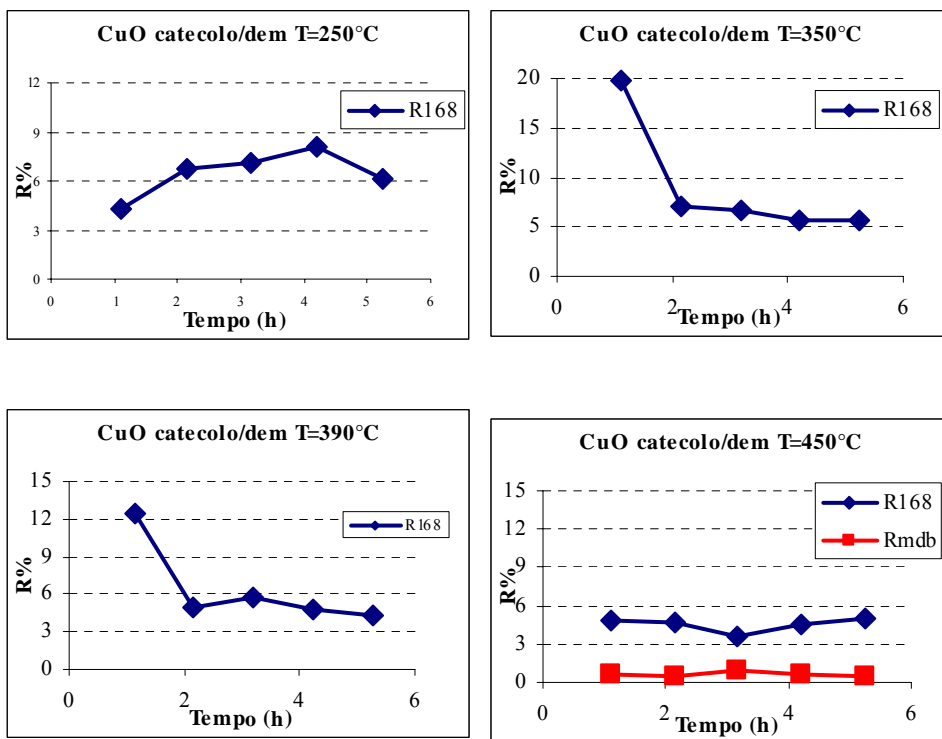


Figura 5.54 : rese (%) prodotti ottenuti alimentando catecolo/dem (1/10) su CuO in pellets a diverse temperature.

Come si può notare dai grafici, il metilendiossibenzene si ottiene solo a T=450°C con basse rese, mentre l'acetale è l'unico prodotto rilevato alle temperature più basse. I valori di resa in acetale sembrano non essere influenzati dall'aumento della temperatura.

In conclusione possiamo affermare che la catalisi acida favorisce maggiormente la reazione di chiusura dell'anello rispetto alla catalisi basica.



### 5.3.4 Alchilazione del metilendirossibenzene

Le strade di sintesi proposte per la formazione dei composti aromatici aventi un sistema eterociclico e un gruppo metilico sull'anello aromatico sono state schematizzate in figura 5.3.

Una via di sintesi prevede la metilazione del metilendirossibenzene.

Le prove di alchilazione sono state effettuate in autoclave utilizzando metanolo in massa. In tabella (figura 5.55) sono riportati i risultati ottenuti con le zeoliti tipo H $\beta$ -25 e HY-350.

<b>RESE</b>									
zeolite	T (°C)	X mdb	catecolo	fenolo	guaiacol o	veratrolo	3- metilcat	4- metilcat	pesanti
H-25	200	6	6	0	0	0	0	0	0
HY-330	160	13,8	10,5	0	0	0,08	0,05	0,3	2,9
	200	16,7	14,6	0,26	0,12	0,21	0,09	0,55	0,88

*Figura 5.55 : conversione (%) del catecolo e rese (%) dei prodotti ottenuti caricando in autoclave mdb/MeOH (1/2) in DMF con le zeoliti H $\beta$ -25 e HY-350.*

Con la H $\beta$ -25 si ottiene catecolo con selettività totale mentre con la HY-350 si osservano anche i prodotti metilati del catecolo.

Per quanto riguarda la successione degli stadi schematizzati in figura 5.2 si può concludere che, se si parte da catecolo come materia prima, si dovrà alchilare il substrato aromatico e in seguito formare l'anello metilenico.

## **5.4 Bibliografia**

---

<sup>1</sup> Ambra Montaletti, Tesi di Laurea in Chimica Industriale, 2004

<sup>2</sup> Wei Wang, Andreas Buchholz, Michael Seiler, Michael Hunger, "Evidence for an Initiation of the Methanol-to-Olefin Process by Reactive Surface Methoxy Groups on Acidic Zeolite Catalysts", *J.AM.CHEM.SOC.* (2003) 125, 15260-15267.

<sup>3</sup> Mikkelsen, S. Kolboe, "The conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-beta", *microporous and mesoporous materials* 29 (1999) 173-184.

<sup>4</sup> Endura S.p.A., Bologna (IT), "Process for the synthesis of 5-( $\alpha$ -hydroxyalkyl) benzo [1,3] dioxols", US 6,342,613 B1.

<sup>5</sup> Borregaard Italia S.p.A, Milano (IT), "Process for the preparation of aromatic compounds containing a heterocyclic system", EP 0 877 023 A1.

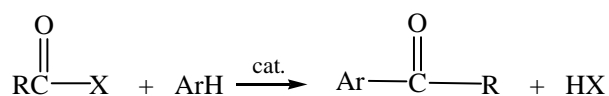
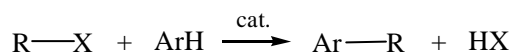
<sup>6</sup> Brevet d'invention, "Procédé de preparation du fluorure de vinyle et du 1,1-difluoro-ethane", E.I. DU PONT DE NEMOUR AND COMPANY.

## CAPITOLO 6

### Reazione di acilazione

#### 6.1 Acilazione

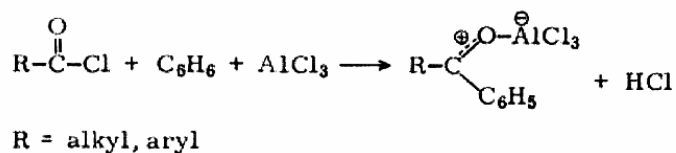
Le reazioni di acilazione fanno parte, insieme alle alchilazioni, delle reazioni di Friedel-Crafts e sono sostituzioni elettrofile aromatiche di prima importanza nella chimica organica di sintesi[1] in quanto le molecole aromatiche ottenute nel processo sono impotanti intermedi per la produzione di farmaci, insetticidi, plasticizzanti, profumi e altri prodotti commerciali[2]. In questo tipo di reazione avviene la formazione di un chetone aromatico in seguito all'interazione fra un composto aromatico ed un agente acilante che può essere un alogenuro acilico, un'anidride, un acido o un estere in presenza di un catalizzatore acido:



L'acilazione è una reazione molto versatile in quanto consente la scelta fra una vasta serie sia di agenti acilanti sia di substrati aromatici e porta alla formazione di una gran varietà di prodotti fra i quali aldeidi aromatiche, chetoni alchilici o arilici, chetoni diarilici simmetrici e asimmetrici, oltre a diversi prodotti ciclici[2,3,4].

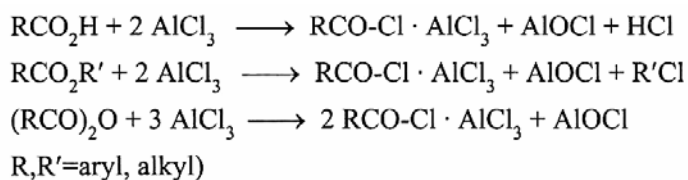
Attualmente il processo di acilazione è condotto utilizzando catalizzatori di tipo acido di Lewis in fase omogenea, in particolare si preferisce usare l' $\text{AlCl}_3$ , ed è stato osservato che la presenza di impurità

come  $\text{FeCl}_3$  o tracce di acqua, aumenta la produttività e la reattività del sistema[5]. Il meccanismo di reazione (figura 6.1) procede attraverso la formazione di un complesso stabile dell'acido di Lewis con il chetone aromatico da cui il prodotto si forma in seguito ad idrolisi:



*Figura 6.1. Formazione del complesso stabile fra acido di Lewis e chetone aromatico in una reazione di acilazione acido catalizzata.*

In base a tale meccanismo, la quantità di catalizzatore nell'ambiente di reazione deve essere almeno stechiometrica nei confronti dell'alogenuro di acile, deve essere doppia se l'agente acilante è un acido carbossilico o un estere e tre volte superiore se l'agente acilante è un'anidride (figura 6.2). Infatti, nel caso di acido carbossilico come agente acilante, il catalizzatore interagisce anche con l'acqua che si forma durante la reazione, mentre nel caso in cui l'agente acilante sia un'anidride il catalizzatore interagisce sia con l'acido carbossilico derivante dall'anidride sia con l'acqua che si forma.



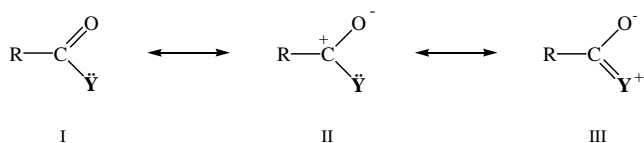
*Figura 6.2. Dipendenza della quantità di catalizzatore acido necessaria dal tipo di reagente.*

### 6.1.1. Agente acilante

In linea generale è possibile stabilire il seguente ordine di reattività per gli agenti acilanti:



Questo andamento si basa sul concetto di stabilizzazione del carbocatione intermedio. Infatti, i composti più reattivi risultano essere quelli in cui il gruppo acilico è coordinato ad anioni tetrafluoroborato oppure perchlorato e che si presentano quindi in forma puramente ionica. Negli altri casi, in cui il legame non è puramente ionico, la reattività del gruppo acilico è tanto più alta quanto più il sostituente legato ad esso è elettronegativo[6]. Per capire meglio questo discorso, consideriamo le forme di risonanza riportate di seguito,

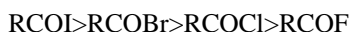


l'aggiunta di un nucleofilo, avviene tanto più rapidamente quanto più grande è la carica positiva parziale sul carbonio. La possibilità di risonanza diminuisce l'importanza della forma II; tende a rimuovere la carica positiva dal carbonio carbonilico. Un elemento meno elettronegativo (come l'N) rispetto ad un elemento più elettronegativo (come l'O) sarà molto più disponibile a condividere il suo doppietto elettronico. L'ossigeno centrale dell'anidride può accoppiare i suoi elettroni con due gruppi carbonilici, quindi ciascuno di essi riceve una minore neutralizzazione della propria carica positiva

rispetto a quanto succede al carbonile dell'esterere. Quindi il carbonile dell'anidride è più positivo del carbonile dell'estere e di conseguenza anche più reattivo.

Indipendentemente dalla forza dell'agente acilante, la presenza del catalizzatore è indispensabile per rendere accettabile il tempo di reazione o, in alcuni casi, per rendere possibile la reazione stessa; ad esempio, nel caso dell'acilazione degli esteri e delle ammine, in assenza di catalizzatore non avviene alcuna reazione anche usando come reagenti il perclorato e tetratetrafluoroborato di acile che sono gli agenti acilanti più reattivi.

Gli agenti acilanti più utilizzati nel campo industriale e più studiati nell'ambito della ricerca, sono gli alogenuri di acile, la cui reattività segue l'andamento riportato di seguito:



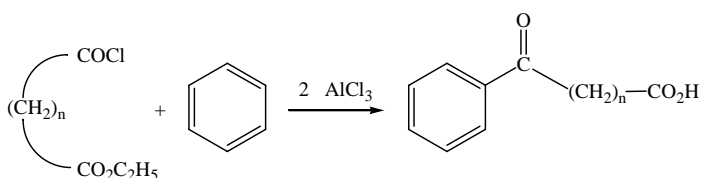
Anche questo ordine di reattività, come in precedenza spiegato, dipende dalla capacità dell'alogeno di stabilizzare il gruppo acilico e più questo è stabilizzato meno è reattivo nella reazione di acilazione. Lo iodio è il sostituito che rende più attivo il gruppo carbonilico in quanto, essendo l'alogeno più grande, sovrappone i suoi orbitali con quelli del carbonio in modo peggiore rispetto agli altri alogeni.

Comunque, non solo il tipo di alogeno influenza la reattività, ma anche il residuo alchilico o arilico in quanto questo, in base al suo effetto più o meno elettron-donatore può influenzare la stabilità del carbocatione intermedio[4].

Anche gli alogenuri acilici bifunzionali possono agire da agenti acilanti come nel caso della reazione fra ossanoil cloruro e un substrato aromatico altamente attivato, come l'anisolo, che porta alla formazione del corrispondente derivato benzilico[7], o come la reazione, molto importante dal punto di vista commerciale, fra fosgene e N,N-

dimetilammina da cui deriva il 4,4'-bis(dimetilammino)benzofenone che è un intermedio nella produzione di coloranti.

Utilizzando un agente acilante bifunzionale asimmetrico, come il cloruro di un acido carbossilico contenente un gruppo estereo, reagisce solo il gruppo acilico più attivo[8] (figura 6.3):



*Figura 6.3. Reazione del solo gruppo acilico più attivo di un agente acilante bifunzionale.*

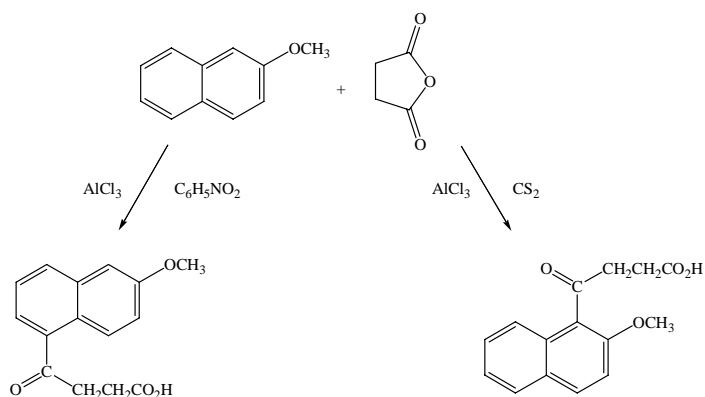
Anche isocianati, isotiocianati e  $CO_2$  possono essere agenti acilanti in presenza di  $AlCl_3$  per dare acidi carbossilici aromatici o loro derivati[9].

### **6.1.2. Solvente**

La velocità di reazione e la selettività nel prodotto desiderato sono influenzate dal solvente nel quale viene condotta la reazione di acilazione, infatti in base alla sua polarità può favorirla stabilizzando l'intermedio acilico mediante solvatazione; ma contemporaneamente, in catalisi eterogenea, potrebbe inibirla perché può competere con le molecole reagenti per la diffusione all'interno dei pori e per l'adsorbimento sui siti acidi[10]. Possono essere solventi di reazione il substrato aromatico stesso, solventi non polari come  $CCl_4$  oppure  $CS_2$ , solventi di media polarità come il diclorometano oppure l' 1,2-dicloroetano, solventi di elevata polarità come il nitrobenzene. Se il

catalizzatore impiegato è  $\text{AlCl}_3$ , si forma un sistema eterogeneo in seguito all'utilizzo dei solventi sopra descritti e un sistema omogeneo si ottiene solo usando solventi come nitrometano o nitrobenzene anche se questo comporta una riduzione della reattività in seguito alla formazione di complessi.

Un esempio di reattività influenzata dal solvente utilizzato è riportato di seguito[11] (figura 6.4):



*Figura 6.4. Esempio di reattività influenzata dal solvente.*

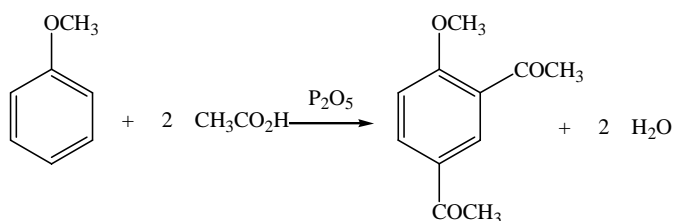
In questa reazione è importante considerare il rischio derivante dalla miscela  $\text{AlCl}_3$ -nitrobenzene che tende a decomporre in modo esplosivo ad alta temperatura. Pertanto, la scelta del solvente deve essere oculata e deve avvenire considerando il rischio legato alla formazione di miscele pericolose nelle condizioni di reazione del sistema necessarie.



### **6.1.3. Effetto dei sostituenti sulla molecola acilata**

In base al meccanismo mediante il quale procede il processo di catalisi realizzato dall'acido di Lewis sulla reazione di acilazione, il gruppo sostituito legato all'anello aromatico ha effetti importanti sulla reattività della molecola acilata. Infatti, substrati aromatici contenenti sostituenti elettron-attrattori, come il gruppo nitro, acile, carbossile o nitrile, sono attaccati con grande difficoltà anche dagli agenti acilanti più forti; mentre composti aromatici con sostituenti di tipo elettron-donatore, come i gruppi alchilici, idrossilici o alcossido, determinano un aumento della reattività del sistema rispetto ad uno in cui il substrato aromatico non presenta sostituenti. Infatti, la reazione di acilazione consiste in un attacco elettrofilo da parte del gruppo acilico e quindi la reazione è più favorita quanto più è alta la densità elettronica dell'anello aromatico del substrato. È importante anche l'entità dell'effetto elettron-donatore del sostituente in quanto ad essa è direttamente proporzionale la reattività del sistema. Inoltre, l'utilizzo di substrati aromatici costituiti da più di un sostituente di tipo elettron-donatore determina un notevole aumento della reattività stessa.

In seguito all'introduzione di un primo gruppo acilico, il substrato aromatico diventa abbastanza ingombrato, facendo risultare difficile l'introduzione di un altro gruppo acilico e rendendo rara la disostituzione[2]. Uno dei pochi casi di disostituzione conosciuti è la diacilazione dell'anisolo con una miscela di acido acetico glaciale e pentossido di fosforo[12] (figura 6.5).



*Figura 6.5. Reazione di disostituzione sull'anisolo.*

Oltre al benzene e ai suoi derivati, anche composti aromatici come il naftalene, il difenile, l'antracene, il fenantrene e il pirene possono essere substrati nelle reazioni di acilazione. Ottimi substrati aromatici in quanto particolarmente attivati, sono i composti eterociclici ricchi di elettroni come il pirrolo, il furano ed il tiofene come anche i loro derivati policiclici, mentre piridina e crinolina non reagiscono se non preventivamente attivate con qualche sostituzione. Substrati aromatici non contenenti una funzione benzenica e attivi nella reazione di acilazione includono l'azulene e il ferracene[3].

## **6.2. Problemi legati all' $\text{AlCl}_3$**

L' $\text{AlCl}_3$  è attualmente il catalizzatore più utilizzato a livello industriale per le reazioni di acilazione in quanto determina valori di resa e produttività ottimali accompagnati da velocità di reazione molto elevate. Comunque, l' $\text{AlCl}_3$  è un catalizzatore che comporta numerosi inconvenienti. Infatti, essendo corrosivo ed irritante risulta essere una sostanza che richiede diversi accorgimenti per poter essere utilizzata senza problemi[13] e rende necessario l'impiego di materiali adatti, in genere molto costosi, per la costruzione dei reattori in modo da renderli resistenti nel tempo al contatto con sostanze acide di questo tipo.

Un altro problema è la necessità di utilizzare tale catalizzatore in quantità stechiometrica rispetto all'alogenuro di acile, come visto in

precedenza, a causa della formazione di un complesso stabile. L' $\text{AlCl}_3$  non è riciclabile in quanto viene idrolizzato durante la reazione, rendendone necessaria la disponibilità in grandi quantità e la produzione di un imponente mole di reflui da trattare[14].

Alla fine della reazione il catalizzatore è eliminato dall'ambiente di reazione effettuando un'idrolisi acida o basica che implica un'aggiunta di acqua. Tale processo è complicato dalla formazione, da parte del catione metallico e soprattutto del catione di alluminio, di complessi poliossi- e/o poliidrossi- alluminio di una consistenza che ne rende difficile la separazione. Da questo deriva la necessità di un trattamento successivo all'idrolisi che comprende l'estrazione della fase organica, la separazione della fase acquosa dalla fase organica e l'essiccamento di quest'ultima[15]. Pertanto il procedimento di eliminazione del catalizzatore dall'ambiente di reazione è un'operazione lunga che incide parecchio sui tempi e sui costi dell'intero processo industriale di acilazione. Inoltre, sono necessari altri costosi trattamenti successivi mirati a neutralizzare gli effluenti salini acquosi che sono sostanze pericolose ed inquinanti[15]. Tutti questi problemi con i relativi oneri economici sono aggravati dalla scarsa selettività che si ottiene in fase omogenea[16].

In alcuni casi l'elevata attività dell' $\text{AlCl}_3$  rende possibili reazioni secondarie indesiderate come per esempio la decomposizione di eterocicli reattivi, la decomposizione di eteri o il riarrangiamento di gruppi alchilici[17]. In questi casi si può moderare l'attività di  $\text{AlCl}_3$  mediante l'aggiunta di solventi complessanti come il nitrobenzene nella stessa quantità del catalizzatore, oppure si possono utilizzare sostanze alternative allo stesso  $\text{AlCl}_3$ , come  $\text{BF}_3$  e  $\text{SnCl}_4$  che sono ottimali per gli eterocicli molto attivi.

I problemi sopra elencati, hanno spinto le industrie che basano la loro produzione su prodotti derivanti da reazioni di Friedel- Crafts a investire parecchio sulla ricerca di vie alternative per condurre la

reazione in modo più economico e ambientalmente compatibile. In questo senso si è sviluppata rapidamente la catalisi acida di tipo eterogeneo che risolve molti dei problemi di tipo ambientale ed economico legati all'utilizzo dell' $\text{AlCl}_3$ .

### 6.3. Esempi industriali di acilazione

La reazione di acilazione dell'anidride ftalica con toluene o clorobenzene avviene in due passaggi e presenta come prodotto principale l'antrachinone sostituito in posizione 2, mentre avviene direttamente la corrispondente reazione sul 4-clorofenolo che porta alla produzione di 1,4-diidroosiantrachinone (figura 6.6).

Con successive reazioni di ossidazione, nitratura o amminazione si ottengono importanti intermedi per la chimica fine. Inoltre il 2-etilantrachinone è utilizzato nella sintesi di  $\text{H}_2\text{O}_2$ [18].

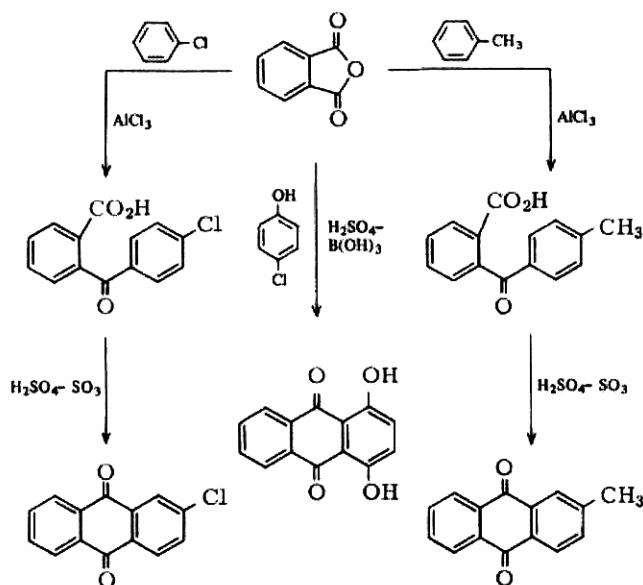
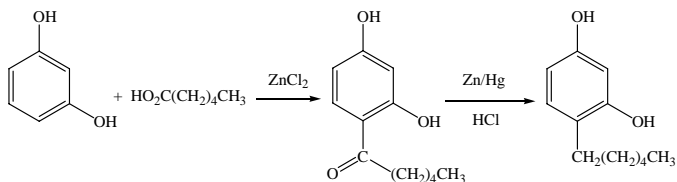


Figura 6.6. Acilazione dell'anidride ftalica con toluene, clorobenzene o 4-clorofenolo come esempi industriali di acilazione.

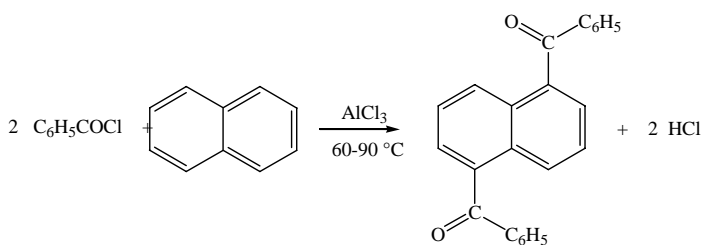
L'esilresorcinolo è un fenolo alchilico lineare prodotto con un'acilazione seguita da riduzione (figura 6.7).



*Figura 6.7. Reazione industriale di produzione dell'esilresorcinolo.*

Questo composto ha importanza commerciale in quanto agisce da disinfettante[19].

Altro esempio di prodotto di acilazione industriale commercialmente importante è l' 1,5-dibenzoilnaftalene, derivante dalla reazione riportata in figura 6.8.



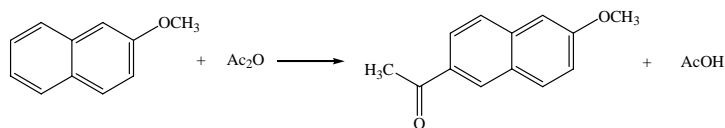
*Figura 6.8. Produzione dell'1,5-dibenzoilnaftalene per acilazione.*

In seguito a fusione con cloruro di alluminio sodico, esso forma il di benzopirenechinone che è un colorante[20].

Gli esteri organici rappresentano un'importante famiglia di intermedi largamente utilizzati in sintesi organiche di chimica fine e i

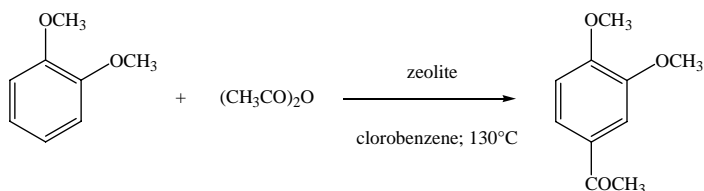
prodotti finiti possono essere plasticizzanti, profumi, conservanti, cosmetici, farmaci e solventi[21]. Procedure industriali consolidate per ottenere esteri organici, sono essenzialmente acilazioni di alcol con anidridi o cloruri di acile in presenza di quantità stechiometriche di basi amminiche come la 4-pirrolidinopiridina[22]. Attualmente è stata sviluppata qualche altra procedura basata sull'utilizzo di catalizzatori acidi di Lewis, come il  $\text{CoCl}_2$ [23] o il  $\text{TaCl}_5$ [24].

Uno dei prodotti più importanti derivanti da un'acilazione acido catalizzata è il 2-acetil-6-metossinaftalene (figura 6.9) che è un intermedio nella sintesi dell'(s)-Naproxene, uno degli antinfiammatori più attivi e venduti[25].



*Figura 6.9. Produzione del 2-acetil-6-metossinaftalene per acilazione.*

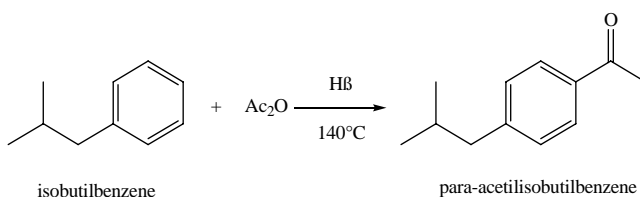
I prodotti di acilazione degli eteri arilici e soprattutto del veratrolo (figura 6.10), sono molto interessanti dal punto di vista commerciale in quanto presentano ottime proprietà contro la tosse[26].



*Figura 6.10. Reazione di acilazione del veratrolo.*

Un'altra sostanza importante dal punto di vista commerciale in quanto intermedio nel processo di produzione dell'ibuprofene, che è un

medicinale antinfiammatorio, è il para-acetilisobutilbenzene prodotto con alte rese e selettività mediante acilazione dell'isobutilbenzene con anidride acetica[27] (figura 6.11)



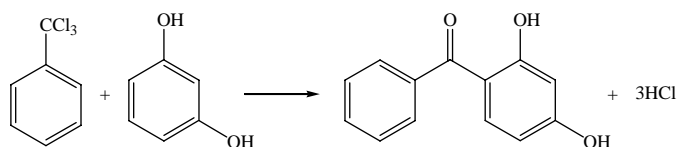
*Figura 6.11. Acilazione dell'isobutilbenzene con anidride acetica.*

#### **6.4. Produzione del 2,4-diidrossibenzofenone**

Il 2,4-diidrossibenzofenone riveste grande importanza commerciale in quanto materiale di partenza di una classe di composti aventi la proprietà di assorbire radiazioni UV, ottenuti in seguito all'esterificazione del gruppo OH situato in posizione 4. Un primo processo di produzione del 2,4-diidrossibenzofenone, risalente a circa un centinaio di anni fa, prevedeva la reazione fra resorcinolo e benzoiltricloruro in ambiente acquoso[28]. L'idrolisi del prodotto e la formazione di sostanze secondarie intensamente colorate come gli xantenoni, che rendono necessari successivi trattamenti di purificazione, sono problemi che hanno impedito alla reazione di assumere importanza industriale.

### 6.4.1 Processi industriali odierni

Attualmente il 2,4-diidrossibenzofenone è prodotto sfruttando la reazione di acilazione del benzoiltricloruro sul resorcinolo (figura 6.12) in acido acetico acquoso in presenza di forti acidi di Lewis oppure in HCl acquoso contenente acidi mercaptocarbossilici[29]:

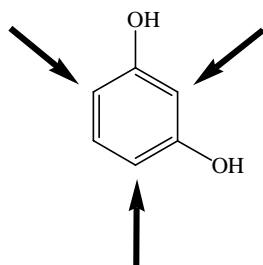


*Figura 6.12. Reazione di acilazione fra benzoiltricloruro e resorcina per produrre 2,4-diidrossibenzofenone.*

Il meccanismo di questa reazione consiste nella formazione di un intermedio carbocationico dovuta ad un attacco elettrofilo dell'acido di Lewis sull'acido benzoico, e in un successivo attacco diretto del carbocatione sull'anello aromatico del resorcinolo.

L'importanza industriale di questo procedimento è legata alle conversioni e selettività in 2,4-diidrossibenzofenone che risultano essere molto elevate. Gli alti valori di conversione sono dovuti all'elevata reattività dell'intermedio carbocationico formato in seguito all'interazione del benzoiltricloruro con l'acido di Lewis. La selettività, invece, deriva dal fatto che le posizioni sul resorcinolo favorite per un attacco elettrofilo sono in 2,4 oppure in 2,2 in seguito all'effetto induttivo positivo imputabile ai gruppi idrossilici (figura 6.13), ma in posizione 2,2 esiste anche un forte impedimento sterico che rende molto difficile l'ingresso del carbocatione in questa posizione.





*Figura 6.13. Posizioni attivate sul resorcinolo.*

Il problema principale della reazione, oltre a quelli legati all'utilizzo di  $\text{AlCl}_3$  come catalizzatore già analizzati in precedenza, è la coproduzione di tre moli di acido cloridrico per ogni mole di reagente, rendendo la reazione ambientalmente incompatibile e costosa da gestire per quanto riguarda il trattamento dei reflui, in funzione delle attuali norme giuridiche molto severe nei confronti di questo tipo di problematiche.

Altri processi attualmente utilizzati per la produzione di 2,4-diidrossibenzofenone si basano essenzialmente sull'acilazione di Friedel-Crafts e sulla reazione di Hoesch del resorcinolo rispettivamente con cloruro di benzoile e con benzonitrile[30, 31]. Tali processi non risolvono la questione ambientale in quanto comportano anch'essi la produzione di ingenti quantità di sottoprodotti acidi.

#### **6.4.2. Produzione del 2,4-diidrossibenzofenone in fase eterogenea**

Una via alternativa e ambientalmente compatibile per condurre la produzione industriale del 2,4-diidrossibenzofenone, consiste nell'acilazione catalitica del resorcinolo con acido benzoico catalizzata da materiali solidi e acidi, come ad esempio zeoliti e resine solfoniche[32]. Le resine solfoniche hanno dimostrato un'attività

maggiore rispetto alle zeoliti ma bassa selettività in seguito alla formazione di grandi quantità di resorcinoldibenzoato e xantenoni intensamente colorati. La formazione di queste molecole, o comunque di composti voluminosi, è preclusa nelle cavità zeolitiche per restrizioni dovute alle dimensioni dei pori. Il tipo di zeolite che ha dato i risultati migliori è la beta[33]

Per spiegare l'andamento di questa reazione, sono stati proposti due meccanismi[25]. Secondo l'ipotesi più accreditata, la produzione del 2,4-diidrossibenzofenone avviene con una esterificazione dell'acido benzoico, seguita da un riarrangiamento di Fries. Nella seconda ipotesi, il prodotto si forma in seguito all' acilazione diretta dell'acido benzoico sul resorcinolo (figura 6.14).

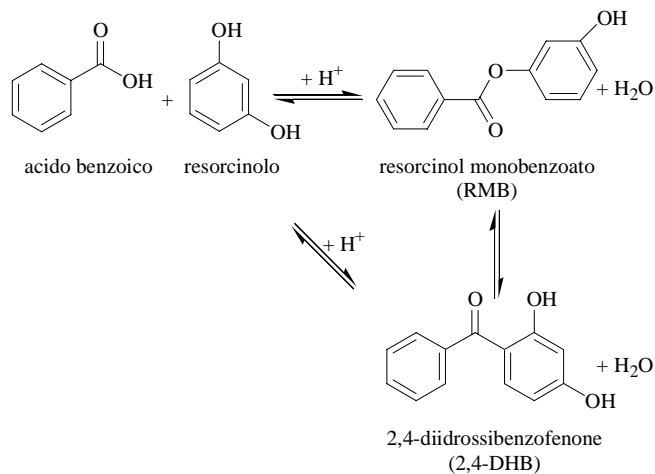


Figura 6.14. Produzione di 2,4-diidrossibenzofenone partendo da acido benzoico e resorcinolo.

I vantaggi che si possono riscontrare producendo il 2,4-diidrossibenzofenone in questo modo, sono molteplici, ma il più importante consiste nella produzione di acqua come unico sottoprodotto, eliminando così tutti i problemi economici ed ambientali derivanti dalla presenza di sottoprodotti acidi. Inoltre, l'acido benzoico è un reagente meno costoso e più maneggiabile del benzoiltricloruro e questo è un aspetto non trascurabile in ambito industriale.

I vantaggi propri della reazione condotta utilizzando reagenti diversi, sono accompagnati da una serie di altri vantaggi derivanti dalla natura eterogenea di questa reazione :

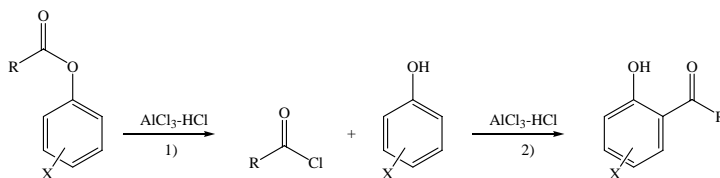
- Utilizzo di quantità notevolmente inferiori di catalizzatore.
- Basso costo del catalizzatore stesso.
- Possibilità di utilizzo dello stesso materiale in più cicli di reazione.
- Facilità di separazione del catalizzatore dall'ambiente di reazione.
- Assenza di problemi legati allo smaltimento del catalizzatore esausto in quanto risulta essere inerte.

L'unico difetto della reazione condotta in fase eterogenea sono i valori bassi di conversione e selettività in 2,4-diidrossibenzofenone per passaggio in confronto al processo in fase omogenea con benzoiltricloruro come reagente.

#### **6.4.3. Riarrangiamento di Fries**

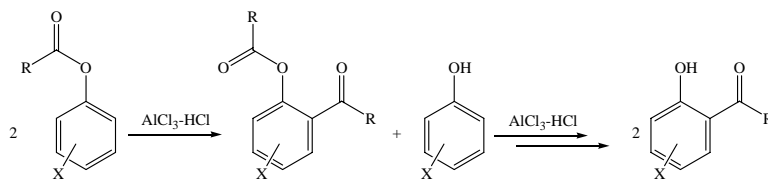
Il riarrangiamento di Fries consiste nella trasformazione acido catalizzata di esteri arilici in idrossiarilchetoni. Secondo Blatt sono stati proposti tre diversi meccanismi per la reazione di Fries[34]. Il primo si basa sull'assunzione che la reazione avvenga in due passaggi

consecutivi: decomposizione dell'estere fenolico in presenza del catalizzatore acido per dare il corrispondente fenolo e acilcloruro, e la successiva acilazione del fenolo (figura 6.15).



*Figura 6.15. Primo meccanismo proposto per la reazione di Fries.*

Il secondo meccanismo è di tipo intermolecolare e prevede una reazione bimolecolare in cui si verifica l'acilazione di una molecola di estere da parte di un'altra molecola uguale alla prima (figura 6.16):



*Figura 6.16. Secondo meccanismo proposto per la reazione di Fries.*

Nel terzo meccanismo la reazione di Fries è considerata un riarrangiamento intramolecolare (figura 6.17).

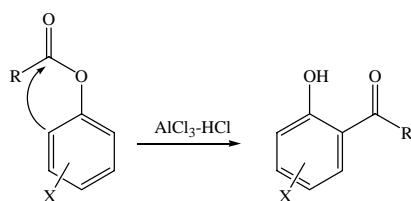


Figura 6.17. Terzo meccanismo proposto per la reazione di Fries.

Rosenmund e Schnurr hanno scoperto che la reazione di Fries può essere reversibile studiando gli effetti del riscaldamento su un p-idrossichetone aromatico contenente un sostituito in posizione orto al gruppo acilico. Essi hanno visto che questo composto, usato da loro come reagente, riarrangiava per formare l'estere corrispondente[35]. Secondo Gli autori la reazione da loro studiata era di tipo bimolecolare e quindi avveniva seguendo il secondo meccanismo precedentemente citato e cioè la transesterificazione.

In accordo con la letteratura più recente, il meccanismo esatto del riarrangiamento di Fries non è stato ancora del tutto chiarito[36]. I ricercatori che hanno studiato tale reazione sono divisi in alcuni che ritengono sia completamente intermolecolare[37], secondo altri è completamente intramolecolare[38] e secondo altri ancora è parzialmente inter- e parzialmente intramolecolare[39].

Il riarrangiamento di Fries è catalizzato sia da acidi di Lewis[40] che da acidi di Brönsted[41]. I catalizzatori acidi di Lewis generalmente impiegati includono  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ [42], mentre l'utilizzo di catalizzatori acidi di Brönsted è più recente e riguarda materiali come resine acide, più precisamente la Nafion- H[43], resine Amberelist- 15 scambiate[44], oppure zeoliti[45]. Il riarrangiamento di Fries è stato presentato come reazione di equilibrio da Effenberger e Gutmann i quali hanno stabilito che il riscaldamento di arilbenzoati in 1,2-dicloroetano a  $170^\circ\text{C}$  per 1 – 3 giorni con acido trifluorometansolfonico

come catalizzatore, si arriva ad una miscela in equilibrio[46]. Partendo da fenil benzoato, la miscela all'equilibrio contiene fenil benzoato, o- e p- idrossibenzofenone, fenolo, o- e p- benzoilossibenzofenone. Successivamente, Lassila e Ford hanno ottenuto gli stessi risultati partendo da fenil benzoato e utilizzando un catalizzatore acido solido[47].

## 6.5 Bibliografia

- [1] N. L. Alliger; M. P. Cava; D. C. De Jongh; C. R. Johnson; N. A. Lebel; C. L. Stevens; *Chimica Organica Seconda edizione* (1981) 327
- [2] P. H. Gore in G. A. Olah (ed.); *Friedel-Craft and Related Reaction*; J. Wiley & Sons, New York 3 (1964) 1
- [3] H. Meyer; G. Aichinger in F. Korte (ed.); *Methodicum Chemicum*; Thieme Verlag, Stuttgart 5 (1975) 341
- [4] R. C. Fuson; *Reactions of Organic Compounds*; J. Wiley & Sons, New York (1962) 44
- [5] L. F. Martin; P. Pizzolato; L. S. McWaters; *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935) 2584
- [6] N. L. Allinger; M. P. Cava; D. C. De Jongh; C. R. Johnson; N. A. Lebel; C. L. Stevens; *Chimica Organica Seconda Edizione* p. 496
- [7] T. W. Campbell; *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 3126
- [8] F. Runge; H. Reinhardt; G. Kühnhanss; *Chem. Tech. (Leipzig)* 8 (1956) 644
- [9] G. A. Olah(ed.); *Friedel-Crafts Chemistry* ; J. Wiley & Sons, New York (1973). G. A. Olah(ed.); *Friedel-Crafts and Related Reactions*; J. Wiley & Sons, New York 1-4 (1964)
- [10] E. Fromentin; J.-M. Coustard; M. Guisnet; *J. of Molecular Cat. A: Chemical* 159 (2000) 385
- [11] W. F. Short; H. Stromberg; A. E. Wiles; *J. Chem. Soc.* (1936) 319
- [12] G. M. Kosolapoff; *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 1651
- [13] J. N. Armor; *Appl. Catal. A: General* 189 (1999) 153-162
- [14] P. M. Price; J. H. Clark; K. Martin; D. J. Macquarrie; T. W. Bastock; *Org. Process Res. Dev.* 2 (1998) 221
- [15] M. Spagnol; L. Gilbert; E. Benazzi; C. Marcilly; *Process for the Acylation of Aromatic Ethers*; patent number 5817878
- [16] P. J. Harrington; E. Lodewijk; *Org Process. Res. Dev.* 1 (1997) 72

Capitolo 6. reazione di acilazione

- [17] H. Galenkamp; A. C. Faber; Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 77 (1958) 850
- [18] Winnacker- K uchler; 4th ed.vol. 6, p. 267
- [19] D. Bailey; Chem. Ind. (London) (1971) 682
- [20] Ullmann; 4th ed., vol.7, p. 101
- [21] B. M. Choundary; M. L. Kantam; B. Bharathi; C. R. V. Reddy; J. Of Mol. Catal. A: Chemical 168 (2001) 69-73
- [22] E. F. V. Scriven, Chem. Soc. Rev. 12 (1983) 129
- [23] J. Iqbal; R. R. Srivastava; J. Org. Chem. 57 (1992) 2001
- [24] S. Chandrasekhar; T. Ramachander; M. Takhi; Tetrahedron Lett. 39 (1998) 3263
- [25] M. G. Clerici; Topics in Catalysis 13 (2000) 373-386
- [26] P. Moreau; A. Finiels; P. Meric; J. of Mol. Catal. A:Chemical 154 (2000) 185-192
- [27] A. Vogt; A. Pfenninger; Patent to Uetikon AG; EP 0701987 A1 (1996)
- [28] A. Komarowski; S. Kostancki; Ber. 27 (1890) 1997
- [29] B. Vegyi; French Patent 2 034 934 (1970)][J. P. Beau; US Patent 5 629 453 1997)
- [30] E. H. Dobratz; A. J. Kolka; US Patent 3 403 183
- [31] M. S. Whelen; US Patent 3 371 119 (1968)
- [32] A. J. Hoefnagel; H. van Bekkum; Appl. Catal. A 97 (1993) 87
- [33] A. J. Hoefnagel; H. van Bekkum; US Patent; Appl. No. 666,999 (1996)
- [34] A. H. Blatt; Chem. Rev. 27 (1940)413][A. H. Blatt; Org. React. 1 (1942) 342
- [35] K. W. Rosenmund; D. Schnurr; Ann. 460 (1928) 56
- [36] J. March; Advanced Organic Chemistry, Third ed., John Wiley, New York, (1985) p. 499
- [37] R. Martin; Bull. Soc. Chim. Fr. (1979) II-273
- [38] Y. Ogata; H. Tabuchi; Tetrahedron 20 (1964) 1661



- [39] S. Munavilli; Chem. Ind. (London) (1972) 293
- [40] A. Cerecs; G. A. Olah (Editor); Friedel-Crafts and Related Reactions, Interscience, New York, (1964) vol. III, p. 499
- [41] J. d'Ans; H. Zimmer; Chem. Ber. 85 (1952) 585
- [42] M. B. Knowles; US Pat. 2 763 691 (1957)
- [43] G. A. Olah; M. Arvanaghi; V. V. Krishnamurthy; J. Org. Chem; 48 (1983) 3359
- [44] H. Urano; H. Kikuchi; JP 63 264 543 (88, 264, 543); cf. Chem. Abstr. 111 (1989) 7061
- [45] W. F. Holderich; H. van Bekkum; Introduction to Zeolite Science and Practice (Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 58); Elsevier; Amsterdam (1990) p. 675
- [46] F. Effenberger; R. Gutmann; Chem. Ber. 115 (1982) 1089
- [47] M. Inoue; H. Kominami; T. Inui; J. Chem. Soc.; Dalton Trans.; (1991) 3331



## **CAPITOLO 7**

### **Tecniche di caratterizzazione dei catalizzatori**

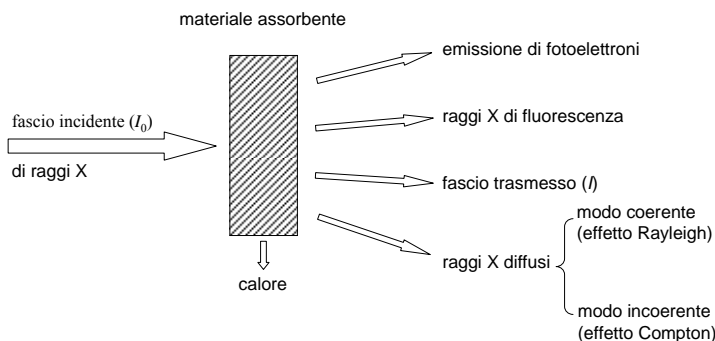
#### **7.1 Diffrazione di raggi X**

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 diagnostica 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, per misure di stress residuale. La tecnica è utilizzabile anche su materiali solidi metallici, ceramici o polimerici, pertanto la definizione di materiale idoneo riguarda il numero e le dimensioni dei singoli cristalliti e non il loro stato di aggregazione. 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  $\mu\text{m}$ .

##### **7.1.1. Interazione dei raggi X con la materia**

Le grandezze fisiche coinvolte nel processo (figura 7.1) sono:

- 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.



*Figura 7.1. Processo di interazione dei raggi X con la materia.*

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:

- Deviazione del fascio incidente senza perdita di energia, quindi senza variazione della lunghezza d'onda della radiazione incidente. Questo fenomeno si chiama effetto Rayleigh e consiste in una diffusione elastica o scattering.
- Deviazione con leggera perdita di energia da parte di alcuni fotoni della radiazione incidente. Questo fenomeno è detto diffusione inelastica o effetto Compton.
- Parziale assorbimento dei fotoni incidenti da parte degli atomi bersaglio con conseguente aumento della temperatura del materiale su cui incide la radiazione. Si ha quindi perdita di intensità del fascio trasmesso. Il processo è di adsorbimento e ne derivano effetto fotoelettrico e fluorescenza X.

Nel caso dei raggi X la diffusione elastica avviene quasi interamente ad opera degli elettroni.

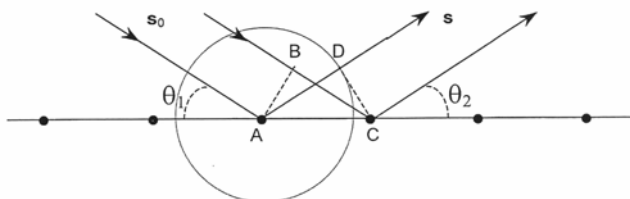
La diffrazione dei raggi X considera il fenomeno dell'interferenza tra onde e si fonda quindi sul processo di diffusione

elastica coerente in cui esiste una precisa relazione di fase fra la radiazione incidente e quella diffusa. Nella diffusione Compton, trascurabile per atomi pesanti e solidi, e per le altre radiazioni emesse durante l'interazione raggi X-materia non esiste tale 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.

### 7.1.2 Equazione di Bragg

Le condizioni per la diffrazione sono ricavabili considerando la riflessione dei raggi X da piani reticolari infinitamente estesi.

Considerando un fascio di raggi X paralleli e monocromatici, di lunghezza d'onda  $\lambda$ , incidente su un piano reticolare (figura 7.2), si potrà verificare una interferenza costruttiva solo per  $\theta_1$  (angolo di incidenza) uguale a  $\theta_2$  (angolo di riflessione).



*Figura 7.2. 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 (figura 7.3).

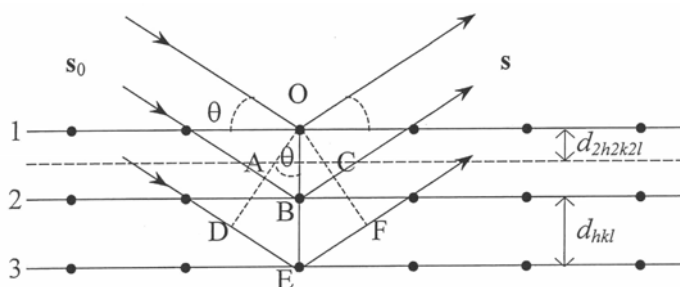


Figura 7.3. Riflessione di raggi X da una serie di piani reticolari paralleli.

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:  $AB + BC = n_1\lambda$  dal piano 2;  $DE + EF = n_2\lambda$  dal piano 3.

Con semplici considerazioni matematiche applicate alle espressioni precedenti, si ottiene l'equazione di Bragg nella sua forma più classica che è riportata di seguito:

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

in cui  $n$  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.

### 7.1.3 Quantità osservabili su uno spettro di diffrazione

I dati grezzi raccolti tramite un moderno diffrattometro automatico si presentano sotto forma di una lista di valori di intensità al corrispondente valore dell'angolo di diffrazione ( $2\theta_i$ ). In generale, da un

profilo di diffrazione da polveri possiamo ottenere quattro gruppi di osservabili :

- Posizione del picco di diffrazione
- Funzioni di forma del picco
- Intensità del picco
- Fondo sottostante ai picchi

#### **7.1.3.1 Posizione dei picchi**

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 (errori dovuti a 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 che necessita solo delle posizioni di picco 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 nella miscela policristallina.

#### **7.1.3.2 Funzioni di profilo dei picchi**

I riflessi di Bragg 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 esatto 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 e ciò comporta un allargamento dei nodi di diffrazione del

reticolo. L'allargamento del profilo viene comunemente quantificato attraverso la larghezza a mezza 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 lunghezza d'onda 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 due distinte componenti della funzione di profilo il quale 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  $d$  e  $I$  di più riflessi.

### **7.1.3.3 Intensità dei picchi**

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 sottratta del contributo del fondo. 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  $2\theta_{\text{Bragg}}$ .



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.

#### **7.1.3.4 Intensità del fondo**

Si tratta della parte meno interessante di uno spettro di diffrazione e gli strumenti sono progettati per ridurre 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 dall'aria o da altre specifiche caratteristiche del campione come ordinamento a corto raggio e clustering.

#### **7.1.4 Informazioni deducibili da uno spettro di diffrazione**

- Identificazione del campione: si basa sia sulla misura delle posizioni che su quella delle intensità dei picchi. Se ne ricava una lista di posizioni angolari ( $2\theta$ ) dei picchi e 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). La lista (d, I) così ottenuta viene confrontata con

uno schedario e si identifica il composto o il minerale analizzato per analogia.

- Determinazione della cella elementare: riguarda una fase incognita di cui non sono disponibili informazioni sul database. In questo caso sono necessari valori delle distanze interplanari misurate con estrema accuratezza. Per ottenere queste accuratezze è spesso necessario aggiungere al campione uno standard interno. Il passo successivo è quello della cosiddetta autoindicizzazione che permette contemporaneamente di ricavare i parametri di cella, determinare il gruppo spaziale ed assegnare gli indici di Miller ai vari riflessi.

- Microstruttura: si deduce dalla funzione di forma del profilo. Come già 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  $d$ . Tali 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 costruzione di grafici oppure sulla creazione di modelli di profilo con opportune funzioni analitiche.

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

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

- Studio del meccanismo di catalisi
- Misure di area superficiale
- Caratterizzazione del catalizzatore
- Studio delle differenze nel catalizzatore dovute a procedura di preparazione, composizione, dispersione del metallo
- Determinazione delle energie di legame e stato di legame delle molecole adsorbite

### **7.2.1 Vantaggi e svantaggi**

Il grado di copertura iniziale dell'adsorbato, la temperatura di adsorbimento e la velocità di riscaldamento durante il desorbimento, sono variabili facilmente controllate in un'analisi TPD. Questo offre numerosi vantaggi come, per esempio, la possibilità di ottenere informazioni sul meccanismo del processo.

Alcune delle informazioni che si possono ottenere e quindi alcuni dei vantaggi dell'analisi TPD sono:

- Determinazione diretta dell'attività specifica (velocità di adsorbimento)[1]. La concentrazione dei siti attivi e la loro

attività specifica sono fondamentali per la comprensione della fisica e della chimica della catalisi[2].

- La quantità di ogni prodotto formato durante la reazione è direttamente collegata all'area sotto la curva caratteristica.

- È misurata la temperatura relativa a cui la sostanza adsorbita lascia la superficie del catalizzatore. Questo fornisce informazioni dettagliate circa il meccanismo di reazione.

- Determinazione della composizione superficiale delle specie adsorbite.

- Possibilità di misurare l'area superficiale disponibile per l'adsorbimento dei reagenti.

- Dall'analisi della forma della curva o dalla variazione del grado di ricoprimento iniziale, si può ricavare l'ordine del desorbimento.

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

- Questa tecnica è sensibile alle proprietà del catalizzatore, pertanto il risultato cambia a seconda della quantità di catalizzatore caricata, della procedura di preparazione, del supporto se presente, ecc. Quindi, è possibile per esempio confrontare due campioni diversi di catalizzatore per capire se si tratta esattamente dello stesso materiale.

Gli svantaggi della tecnica derivano sia da considerazioni di base che da problemi sperimentali. Le considerazioni di base sono, per esempio, l'interconversione delle specie adsorbite durante il desorbimento, l'esistenza di parametri cinetici dipendenti dal grado di

copertura, legami multipli e processi diffusionali, che rendono difficile la misura diretta dei parametri cinetici.

Da un punto di vista pratico, il problema può essere la non corrispondenza fra le condizioni sperimentali e quelle di reazione. Inoltre, le analisi sono sensibili alla presenza di impurità nei gas utilizzati.

### **7.2.2 Applicazione del TPD su catalizzatori solidi acidi**

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 per la reattività del sistema è la quantità specifica di siti acidi. Per la determinazione di questo fattore viene utilizzata la tecnica TPD da cui si ricava il numero di siti acidi presenti su una certa quantità di catalizzatore. Tale informazione, si ricava dall'area sottesa alla curva caratteristica per ogni tipo di catalizzatore, che rappresenta il risultato di un'analisi TPD. Effettuando la deconvoluzione della curva, mediante un software specifico, è anche possibile ottenere le quantità relative di siti acidi deboli, di media forza e forti, basandosi sulle aree dei tre picchi creati con la deconvoluzione. 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 tipologia (Lewis e Brönsted) per cui, per ottenere questa informazione, è necessario applicare altre tecniche analitiche.

### **7.3 Spettroscopia infrarossa**

Tecniche classiche di analisi come ad esempio metodi di titolazione, determinazione di isoterme e isobare di adsorbimento e misure calorimetriche, impiegate nella caratterizzazione di proprietà acide e basiche di materiali solidi, non permettono la discriminazione fra siti catalitici di diverso tipo. Le zeoliti espongono simultaneamente, sulla loro superficie, siti acidi di Brønsted e di Lewis, la cui densità relativa dipende dallo stato di idratazione del materiale nelle particolari condizioni in cui viene analizzato. La discriminazione fra i vari tipi di sito e la caratterizzazione delle loro proprietà individuali si ottiene analizzando a livello molecolare la natura dell'interazione fra il materiale da analizzare e molecole sonda accuratamente selezionate. La spettroscopia infrarossa dà informazioni molto utili nello studio di interazioni intermolecolari e risulta essere il metodo di analisi più accurato per l'interpretazione delle interazioni acido-base sulle superfici solide[3]. Tale tecnica permette la discriminazione dei vari tipi di siti catalitici in seguito agli effetti indotti dalle interazioni acido-base sulla parte di spettro dovuta alle molecole sonda adsorbite e sulla parte dovuta a gruppi superficiali come i gruppi ossidrilici. Ha anche la potenzialità di determinare la densità dei centri acidi di un certo tipo a condizione che sia possibile misurare le integrazioni dei picchi relativi ai modi vibrazionali caratteristici, e permette una determinazione quantitativa che deriva dall'energia d'interazione fra un centro acido e la molecola sonda[4]. Pertanto la spettroscopia infrarossa di molecole sonda adsorbite è in grado di fornire informazioni sulle proprietà intensive ed estensive dei catalizzatori acidi solidi se si utilizza la molecola sonda appropriata.

### **7.3.1 Criteri di selezione delle molecole sonda**

I criteri per la selezione delle molecole sonda sono stati stabiliti da Paukshtis e Yurchenko[5], da Knözinger[6], e successivamente da Lercher[7]. I criteri riportati di seguito[6] sono un'importante guida per la scelta di una o più molecole sonda appropriate per un problema specifico. In alcuni casi particolari la molecola sonda potrebbe non soddisfare pienamente e simultaneamente tutti i criteri.

- Lo spettro indotto da un'interazione acido-base fra una 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 a cui la sonda è legata, e/o sulle perturbazioni di gruppi acidi superficiali come gli oscillatori O-H.

- La molecola sonda deve interagire selettivamente con siti acidi poiché, altrimenti, potrebbe formare diversi tipi di complessi acido-base superficiali. In questo modo si otterrebbe una sovrapposizione di spettri vibrazionali e conseguente complicazione dell'analisi spettrale e dell'assegnamento delle bande.

- Lo spostamento delle frequenze indotto dall'interazione acido-base deve essere maggiore dell'allargamento di banda della vibrazione in considerazione in modo da rendere accurate le misurazioni degli spostamenti di frequenza. Tali spostamenti sono correlati con la forza di interazione fra la molecola sonda di forza basica stabilita e la superficie acida. La forza di interazione può essere considerata

una misura della forza acida dei centri sulla superficie del catalizzatore. Sebbene con questo approccio non è possibile esprimere la forza acida dei centri catalitici in termini di quantità ben definite come la  $pK_a$ , la tecnica considerata è importante in quanto permette di stabilire una scala relativa di acidità per una serie di materiali.

- I coefficienti di estinzione di modi vibrazionali caratteristici, devono essere alti in modo da avere alta sensibilità di analisi anche con materiali caratterizzati da bassa area superficiale.

- I coefficienti di estinzione di modi vibrazionali caratteristici di molecole sonda adsorbite devono essere sperimentalmente riscontrabili (ad esempio con misure volumetriche, gravimetriche e spettroscopiche simultanee) in modo da poter determinare la densità dei centri catalitici superficiali oppure la quantità relativa di centri di tipo e forza diversi.

- Le molecole sonda devono avere una forza acida appropriata in modo da indurre un'interazione acido-base ottimale.

- Le molecole sonda devono possedere elevata specificità in modo da discriminare fra siti dello stesso tipo ma di forza acida differente.

- La dimensione delle molecole sonda deve essere più piccola possibile. Infatti, il poro catalitico può essere localizzato in un poro stretto o in cavità accessibili solo attraverso canali o finestre di piccole dimensioni. Inoltre, un sito acido e più precisamente un sito acido aprotico di Lewis, può essere localizzato in una vacanza di ossigeno e potrebbe facilmente risultare stericamente impedito nel caso in cui si utilizzino



molecole sonda voluminose. 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 vicino.

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

### **7.3.2 Molecole sonda basiche e loro proprietà: piridina e derivati**

La piridina risulta essere una base più debole dell'ammoniaca riferendosi ai valori di pKa misurati in fase liquida. Il discorso si inverte in fase gas in cui la piridina si è dimostrata più basica dell'ammoniaca in quanto è 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 O-H 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  $\text{Py-H}^+$  e da quello relativo alla piridina legata mediante legame a idrogeno al substrato. In un'analisi infrarossa con adsorbimento di piridina condotta su una zeolite, la posizione dei picchi d'interesse relativi alla piridina sono:

- 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 Brønsted del catalizzatore.

Inoltre, nel caso di piridina legata mediante legame a idrogeno, si verifica anche uno spostamento del picco dovuto allo stretching del gruppo O-H della superficie del catalizzatore e l'entità di tale spostamento è direttamente proporzionale all'energia del legame a idrogeno. I picchi dovuti alle vibrazioni dell'anello piridinico sono due, uno dei quali, più precisamente quello dovuto alla vibrazione 8a, nel caso di piridina coordinata, si sposta verso frequenze vibrazionali più alte tanto più quanto è elevata l'energia di coordinazione. Si ipotizza che, sempre nel caso di piridina coordinata, la posizione del picco dovuto alla vibrazione 8a dell'anello, dipenda anche dal numero di coordinazione del metallo centrale, rendendo possibile per esempio la discriminazione nell'allumina fra  $\text{Al}^{3+}$  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. 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].

## **7.4 Porosimetria**

L'area superficiale totale è uno dei parametri più importanti fra le caratteristiche delle particelle di catalizzatore e viene determinata senza tener conto del 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 e rimane adsorbita senza essere respinta elasticamente e senza formare legami. Il processo è esotermico e all'equilibrio e quindi la quantità adsorbita è funzione della temperatura.

Elevate quantità dell'adsorbato vengono adsorbite a temperature vicine al suo punto di ebollizione che nel caso dell'azoto è 77 K.

### **7.4.1 Metodo BET**

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

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

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

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

in cui  $V_m$  è il volume di gas corrispondente ad un adsorbimento monostrato,  $N_a$  è il numero di Avogadro e  $\sigma$  è la sezione della molecola di azoto.

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

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

n 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:

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

In forma linearizzata l'equazione 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:

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

Il risultato diretto di un'analisi porosimetrica basata sul metodo BET è un grafico caratteristico per ogni tipo di materiale, in cui è riportato il volume adsorbito contro il rapporto  $p/p_s$ . La presenza sull'asse delle ascisse di quel rapporto, permette di ottenere dei risultati comparabili in quanto  $p_s$  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 e più precisamente si verifica che l'equazione di BET nella sua forma semplificata è valida solo nell'intervallo riportato di seguito:

$$0.05 < p/p_s < 0.35$$

## 7.5 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(13) (1979) 1737
- [3] H. P. Boehm; H. Knözinger; *Catalysis- Science and Technology*; Springer, Berlin, 4 (1983) 39
- [4] H. Knözinger; *Handbook of Heterogeneous Catalysis volume 2*; Edited by G. Erti, H. Knözinger, J. Weitkamp
- [5] E. A. Paukshtis; E. N. Yurchenko; *Russ. Chem. Rev.* 52 (1983) 42
- [6] H. Knözinger; *Elementary Reaction Steps in Heterogeneous Catalysis*; Eds: R. V. Joyner, R. A. van Santen; Kluwer, Dordrecht (1993) 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; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 75 (1971) 1055

## CAPITOLO 8

### Caratterizzazione dei catalizzatori

#### 8.1 Introduzione

La scelta del tipo di catalizzatori da utilizzare, è caduta su zeoliti di tipo commerciale in quanto in un'ottica di sviluppo industriale il catalizzatore deve essere facilmente reperibile ed economicamente vantaggioso. Infatti, problemi impiantistici e di know-how rendono la sintesi di nuovi catalizzatori impossibile in quanto la loro preparazione e la risoluzione dei problemi impiantistici sarebbe stata troppo onerosa. Quindi, risultava economicamente conveniente l'utilizzo di catalizzatori di tipo commerciale.

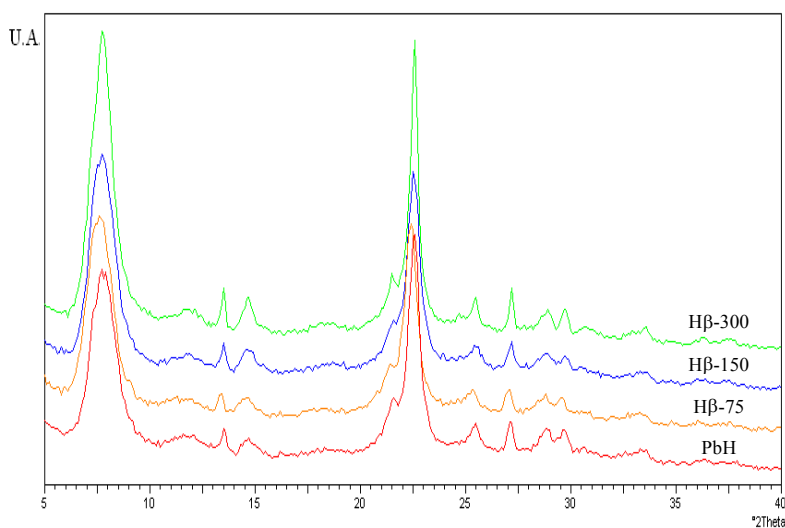
In Tabella 8.1 sono riportati i catalizzatori utilizzati per gli studi di caratterizzazione e reattività:

<b>Tipo zeolite</b>	<b>Nome prodotto</b>	<b>Produttore</b>	<b>Si/Al</b>	<b>Codice identificativo</b>
HBeta	PbH	Zeocat	13.5	PbH
HBeta	CP 811E-75	Zeolyst	37.5	H $\beta$ -75
HBeta	CP 811C-150	Zeolyst	75	H $\beta$ -150
HBeta	CP 811 C-300	Zeolyst	150	H $\beta$ -300

*Tabella 8.1. Elenco catalizzatori commerciali studiati.*

## 8.2 Analisi XRD

I risultati delle analisi XRD condotte sui catalizzatori studiati, sono riportati in Figura 8.1. Come si nota dagli spettri ottenuti, tutti i campioni presentano i classici riflessi della fase Beta nei suoi due polimorfi caratteristici, infatti la presenza del picco a basso angolo di diffrazione indica che nella zeolite sono presenti entrambi i polimorfi in quantità confrontabile.



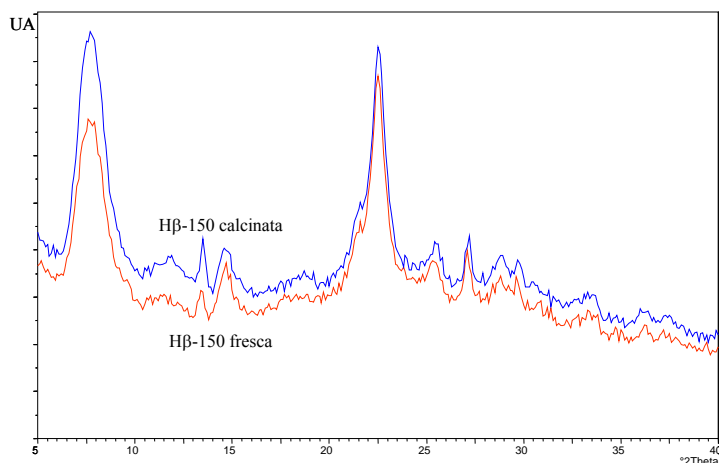
*Figura 8.1. Diffratogrammi Raggi X dei campioni studiati.*

Dal diffratogramma si può notare che gli spettri dei diversi campioni sono abbastanza simili, quindi si può affermare che presentino cristallinità e composizione tra i due polimorfi molto simile.

Per poter essere utilizzate in reazione come catalizzatori, le zeoliti studiate sono state precedentemente calcinate in aria ad una temperatura di circa 500°C, quindi è necessario verificare che esse non abbiano subito modifiche strutturali durante il processo di calcinazione.



Di seguito viene riportato lo spettro della zeolite H $\beta$ -150 sia prima che dopo trattamento in aria ad alta temperatura (Figura 8.2).



*Figura 8.2. Diffratogrammi Raggi X del campione H $\beta$ -150 prima e dopo calcinazione.*

Tutti i catalizzatori analizzati presentano, in seguito a calcinazione, lo stesso tipo di variazione nel rapporto tra i pattern di diffrazione. Questo si può notare anche dai calcoli effettuati mediante l'equazione di Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{4\sqrt{(B-b)^3(B+b)} \cdot \cos\vartheta} \cdot \frac{180}{\pi}$$

dove  $k = 0.9$ ,  $b$  è il valore della costante strumentale e  $B$  è la larghezza del riflesso a metà altezza (misurata in  $^{\circ}2\Theta$ ).

I dati (Tabella 8.2) mettono in evidenza la differenza di cristallinità dei campioni prima e dopo trattamento in aria ad alta temperatura. I valori delle dimensioni dei cristalliti mostrano che tutte

le zeoliti, a parte la H $\beta$ -300 che ha un andamento opposto, subiscono una perdita, seppur piccola, di cristallinità in seguito a calcinazione. Il diverso comportamento della zeolite a minor rapporto Si/Al potrebbe essere dovuto alla sua differente preparazione. La sintesi di zeoliti aventi diverso rapporto Si/Al viene realizzata a livello industriale partendo da un campione sintetizzato con un alto contenuto di alluminio, e poi attuando una rimozione dello stesso tramite tecniche post-sintesi di dealluminazione. Infatti la sintesi diretta di catalizzatori con rapporti Si/Al compresi tra 20 e 50 risulta particolarmente difficile, mentre per quanto riguarda la sintesi di H $\beta$  aventi bassissimo contenuto di alluminio è necessario utilizzare una sintesi diretta, molto più complessa e costosa di quella solitamente utilizzata.

Catalizzatore	Dimensione cristalliti (nm)
PbH fresca	19.64
PbH calcinata	18.30
H $\beta$ -75 fresca	18.66
H $\beta$ -75 calcinata	16.19
H $\beta$ -150 fresca	16.15
H $\beta$ -150 calcinata	15.96
H $\beta$ -300 fresca	25.50
H $\beta$ -300 calcinata	26.99

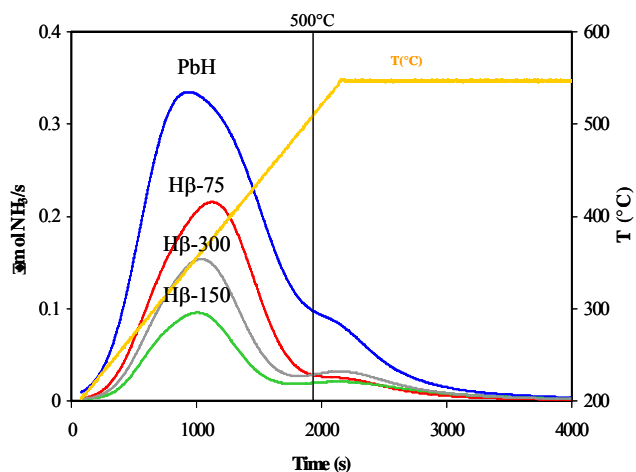
*Tabella 8.2. Dimensioni dei cristalliti delle zeoliti utilizzate, prima e dopo calcinazione.*

### **8.3 Determinazione dell'acidità**

La determinazione del numero di siti acidi presenti nei catalizzatori viene effettuata mediante desorbimento a temperatura programmata di una molecola sonda di tipo basico. Operativamente il

campione viene pretrattato sotto flusso di un carrier inerte fino ad elevata temperatura, successivamente, sempre sotto flusso di carrier, il campione viene raffreddato e saturato con la molecola basica e infine viene sottoposto a riscaldamento a velocità costante, per il desorbimento. Per lo studio dell'acidità delle zeoliti si utilizza  $\text{NH}_3$  come molecola sonda in quanto fortemente basica e quindi in grado di legarsi a tutti i siti acidi. Il problema legato all'utilizzo di  $\text{NH}_3$  come molecola sonda, è che non permette la discriminazione fra i siti acidi di diverso tipo (Lewis e Brønsted) presenti sulla superficie del catalizzatore. Per ottenere questa discriminazione, impossibile da riscontrare in un classico profilo TPD, è necessario utilizzare altre tecniche analitiche come la spettrofotometria infrarossa con adsorbimento di molecole sonda.

Il profilo tipico ottenuto con l'analisi TPD condotta su una zeolite di tipo H $\beta$  (Figura 8.3), dovuto al desorbimento di  $\text{NH}_3$  in programmata di temperatura, deriva dalla sovrapposizione di almeno due picchi, uno con il massimo a circa 350°C attribuibile ai siti di media forza e l'altro con il massimo a circa 550°C attribuibile ai siti forti. Come detto in precedenza, non è possibile attribuire caratteristiche morfologiche alle due tipologie di siti, in altre parole benché di norma i siti di Lewis siano più forti di quelli di Brønsted non è possibile attribuire univocamente i siti forti alla prima tipologia e i medi alla seconda perché le curve di tipo gaussiano si sovrappongono parzialmente



*Figura 8.3. Profili di desorbimento a temperatura programmata di NH<sub>3</sub> dei campioni studiati*

Considerando l'andamento del numero totale di siti acidi, si osserva che in generale decresce all'aumentare del rapporto Si/Al e solo il campione H $\beta$ -300 non rispetta tale andamento. La spiegazione del trend generale consiste nella riduzione della quantità di alluminio, che è il principale responsabile dell'acidità delle zeoliti, con l'aumento del rapporto Si/Al. Il comportamento particolare del campione H $\beta$ -300 è stato attribuito al fatto che molto probabilmente è stato sintetizzato seguendo una procedura particolare, e non mediante dealluminazione del campione PbH (come per gli altri due catalizzatori). In effetti, dealluminazioni troppo spinte portano solitamente al collasso strutturale; per la sintesi di zeoliti a bassissimo contenuto di Al (silicaliti) è preferibile l'utilizzo di sintesi opportune.

Per quanto riguarda la distribuzione dei siti è abbastanza simile per tutti i campioni analizzati. Solo la zeolite PbH mostra una percentuale maggiore di siti forti ma questo si spiega con il maggior numero globale di siti che causa una maggiore dispersione della curva.

<b>Campione</b>	<b>Si/Al</b>		<b>Medi Tdes&lt;500°C</b>	<b>Forti Tdes&gt;500°C</b>	<b>Totali</b>
PbH	13,5	$\mu\text{mol NH}_3/\text{g} \%$	228 67,4	110 32,6	338
H $\beta$ -75	37,5	$\mu\text{mol NH}_3/\text{g} \%$	155 71,8	61 28,2	216
H $\beta$ -150	75	$\mu\text{mol NH}_3/\text{g} \%$	46 71,3	19 28,7	65
H $\beta$ -300	150	$\mu\text{mol NH}_3/\text{g} \%$	59 73,9	21 26,2	80

*Tabella8. 4. Distribuzione dei siti acidi per i campioni studiati*

#### **8.4 Determinazione della forza dei siti acidi**

Come affermato nel paragrafo precedente, la tecnica TPD fornisce un risultato di tipo esclusivamente quantitativo e non permette la distinzione fra i siti acidi di Lewis e quelli di Brønsted. Al contrario, con la tecnica di spettrofotometria infrarossa con adsorbimento di piridina, si ottengono solo informazioni qualitative sulla forza relativa dei due tipi di siti acidi. Pertanto, un'analisi dettagliata dell'acidità di un catalizzatore solido deriva dall'accostamento dei dati TPD e di spettrofotometria infrarossa.

La tecnica di analisi IR con adsorbimento di piridina consiste in un'analisi IR dopo una prima fase di pretrattamento del campione per ottenere l'eliminazione dell'acqua adsorbita, una seconda fase di saturazione del campione con piridina e in successive analisi in seguito al desorbimento della molecola sonda a varie temperature. La scelta della piridina come molecola sonda è dovuta alla netta distinzione dei picchi relativi ai diversi tipi di siti acidi.

Le informazioni che si possono ricavare da un'analisi spettrofotometrica IR con adsorbimento di piridina sono la quantità

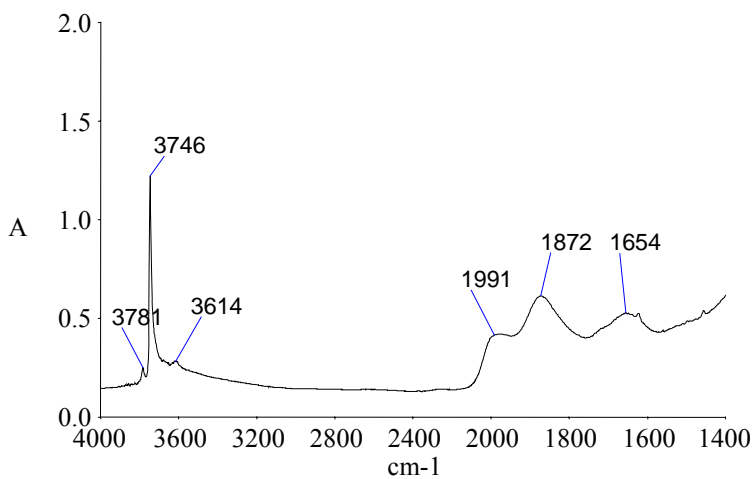
relativa di siti acidi di Lewis e di Brønsted, e la forza acida relativa dei due tipi di siti acidi.

I picchi più importanti in uno spettro derivante da analisi IR con adsorbimento di piridina sono riportati in Tabella 8.5.

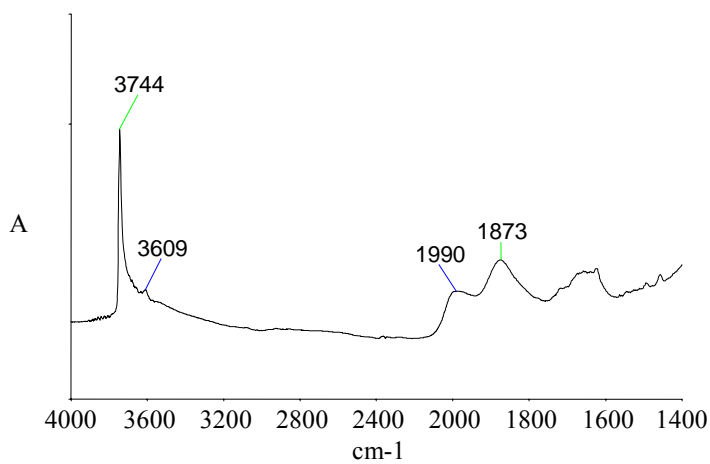
<b>Numero d'onda</b>	<b>Tipo di vibrazione</b>	<b>Tipo di acidità</b>
3740 cm <sup>-1</sup>	Silanoli interni	
3745 cm <sup>-1</sup>	Silanoli terminali	
3607 cm <sup>-1</sup>	-OH a ponte acidi	Bronsted
3668 cm <sup>-1</sup>	-OH legati ad Al extraframework	Lewis
3782 cm <sup>-1</sup>	-OH legati ad Al parzialmente disconnesso dal framework	Lewis
1440 cm <sup>-1</sup>	Piridina H-Bondend	
1455 cm <sup>-1</sup>	Piridina coordinate	Lewis
1545 cm <sup>-1</sup>	Catione piridinio	Bronsted

*Tabella 8.5. Principali bande I.R. utilizzate per la caratterizzazione delle zeoliti*

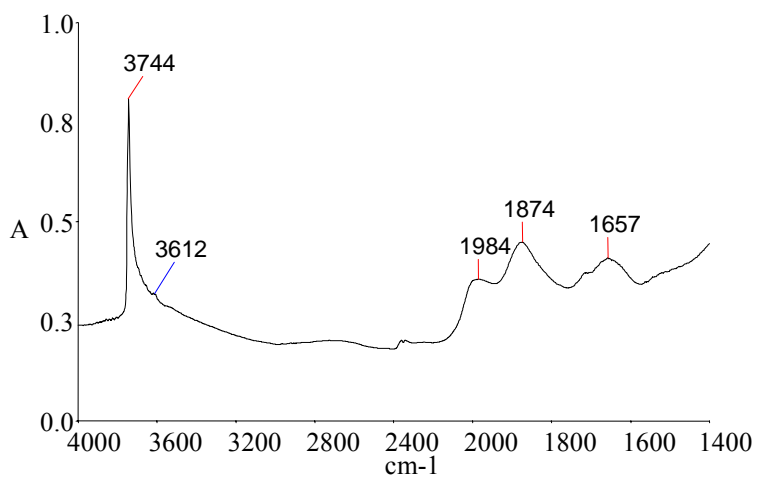
Di seguito sono riportati gli spettri delle quattro zeoliti utilizzate, dopo pretrattamento con eliminazione di acqua.



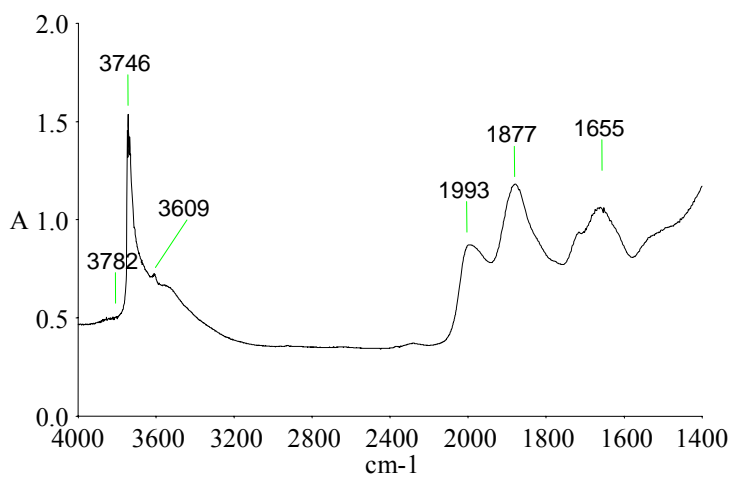
*Figura 8.4. Spettro IR della zeolite PbH*



*Figura 8.5. Spettro IR della zeolite Hβ-75*



*Figura 8.6. Spettro IR della zeolite Hβ-150*



*Figura 8.7. Spettro IR della zeolite Hβ-300*



Dagli spettri IR dei campioni a fine pretrattamento è possibile osservare che:

- La banda principale è quella dovuta alla presenza dei silanoli, data dalla sovrapposizione dei silanoli interni ( $3740\text{ cm}^{-1}$ ) e dei silanoli terminali ( $3745\text{ cm}^{-1}$ ).
- L'intensità della banda a  $3609\text{ cm}^{-1}$  (-OH a ponte acidi) decresce all'aumentare del rapporto Si/Al, indice della diminuzione di acidità dei campioni e, anche in questo caso, il campione H $\beta$ -300 non rispetta l'andamento generale. Infatti, in accordo con i dati TPD, il campione avente rapporto Si/Al 150 presenta questa banda con intensità superiore a quella del campione avente rapporto Si/Al 75.
- Il campione a più basso rapporto Si/Al (PbH) mostra la presenza di alluminio extraframework ( $3668\text{ cm}^{-1}$ ) e di Al parzialmente disconnesso ( $3782\text{ cm}^{-1}$ ) ai quali è associata acidità di Lewis.

Nelle Figure 8.8-8.11 si riportano i profili di desorbimento della piridina alle temperature di 100, 200, 300, 400, 500 e 550°C.

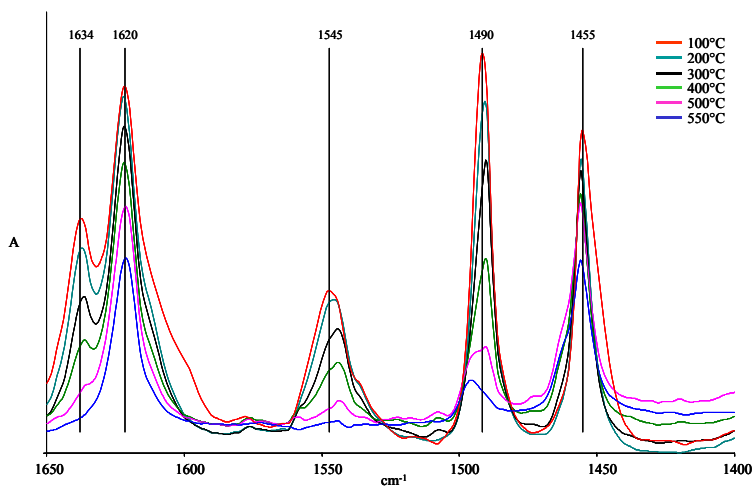


Figura 8.8 . Spettri IR di desorbimento di piridina alle temperature di 100, 200, 300, 400, 500 e 550°C per il campione PbH

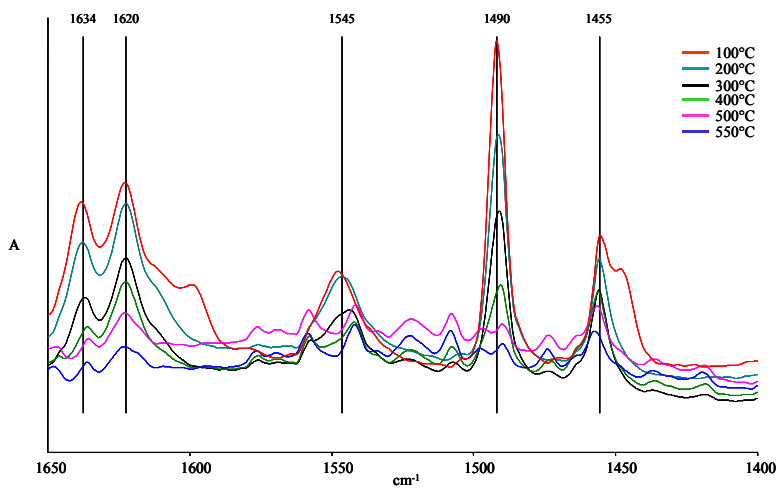


Figura 8.9. Spettri IR di desorbimento di piridina alle temperature di 100, 200, 300, 400, 500 e 550°C per il campione Hβ-75

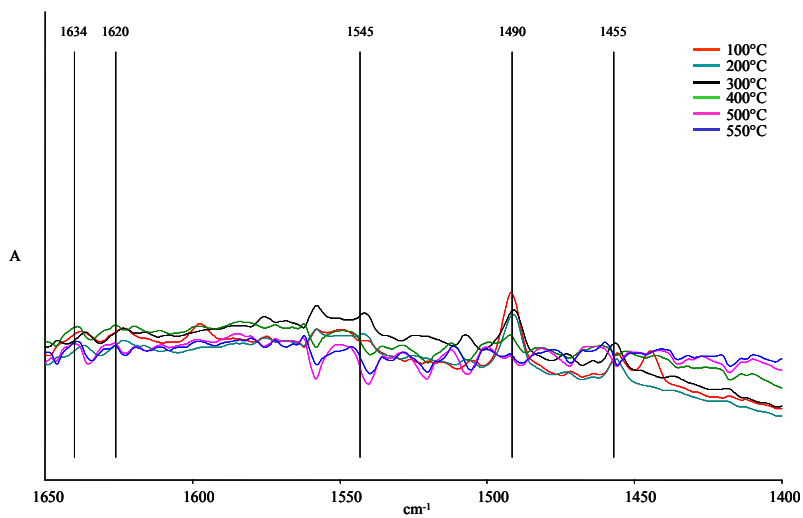


Figura 8.10. Spettri IR di desorbimento di piridina alle temperature di 100, 200, 300, 400, 500 e 550°C per il campione Hβ-150

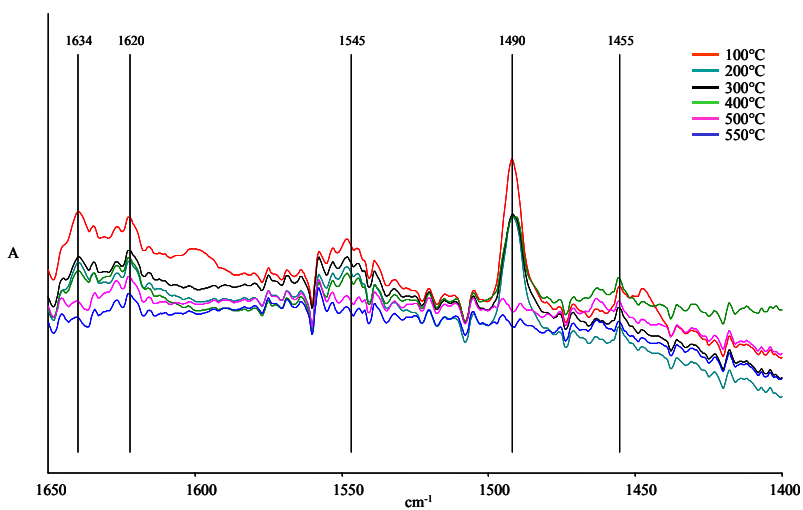


Figura 8.11. Spettri IR di desorbimento di piridina alle temperature di 100, 200, 300, 400, 500 e 550°C per il campione Hβ-300

I profili di desorbimento di piridina alle varie temperatura sono effettuati utilizzando come bianco lo spettro della zeolite a fine pretrattamento, in modo da esaltare le variazioni delle bande acide in seguito all'assorbimento della piridina.

Purtroppo la tecnica non permette una determinazione quantitativa del numero di siti di Brønsted e di Lewis poiché lo spessore della pastiglia non è uguale per tutti i campioni e quindi non è possibile applicare la legge di Lambert-Beer. Inoltre anche la determinazione dei coefficienti di estinzione molare è abbastanza difficile perché questi valori vengono calcolati sulla base di microaggiunte di piridina, ipotizzando che questa non interagisca con niente altro e che non si disperda nella camera di adsorbimento.

Per questa serie di motivi la tecnica viene utilizzata per ottenere informazioni qualitative sulla forza acida dei diversi campioni, calcolando dei parametri che sono indipendenti dallo spessore effettivo della pasticca.

Nei grafici seguenti vengono poi riportati i dati ottenuti per i quattro campioni. Si è scelta l'intensità alla temperatura di 100°C come valore di riferimento, e i valori a questa temperatura corrispondono alla frazione di siti di Lewis e di Brønsted rispetto ai siti totali. Gli andamenti in funzione della temperatura corrispondono alla variazione delle intensità per le bande corrispondenti rapportate all'intensità di riferimento.

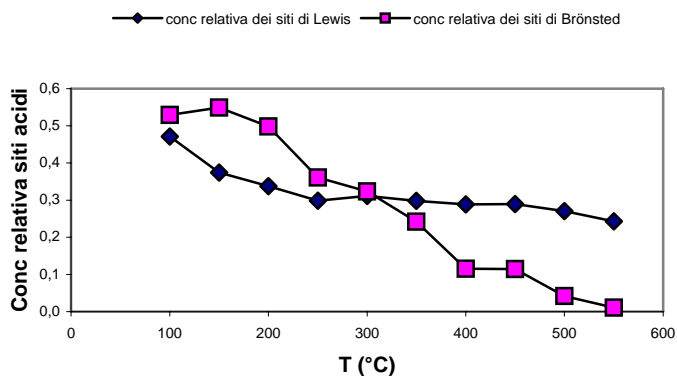


Figura 8.12. Andamenti relativi della concentrazione dei centri acidi di Lewis e di Brønsted in funzione della temperatura di desorbimento della piridina per il campione PbH.

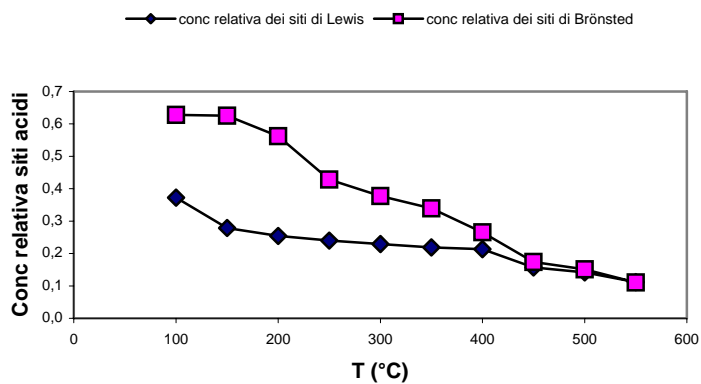
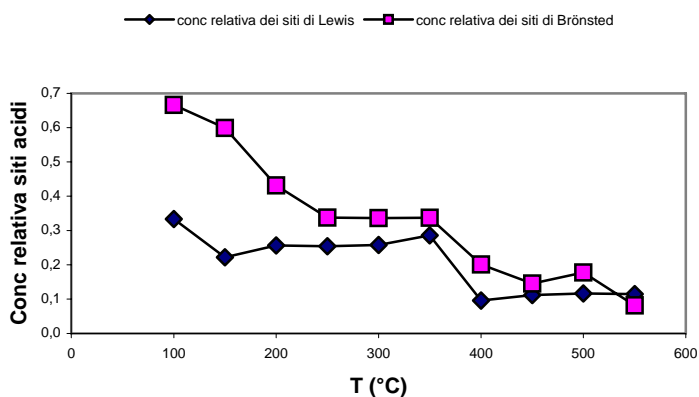
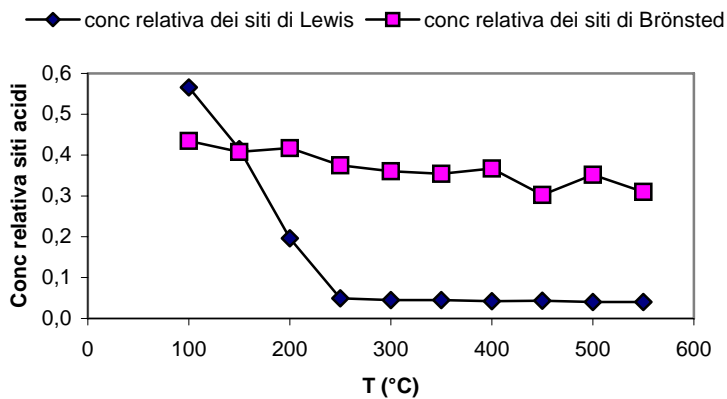


Figura 8.13. Andamenti relativi della concentrazione dei centri acidi di Lewis e di Brønsted in funzione della temperatura di desorbimento della piridina per il campione Hβ-75.



*Figura 8.14. Andamenti relativi della concentrazione dei centri acidi di Lewis e di Brønsted in funzione della temperatura di desorbimento della piridina per il campione Hβ-150.*



*Figura 8.15. Andamenti relativi della concentrazione dei centri acidi di Lewis e di Brønsted in funzione della temperatura di desorbimento della piridina per il campione Hβ-300.*

La quantità relativa di centri acidi di Lewis (confrontando i valori calcolati a 100°C per le quattro zeoliti) diminuisce al diminuire del contenuto di Al (cioè al crescere del rapporto Si/Al), fino al campione Hβ-150; pertanto, la rimozione di Al porta ad una

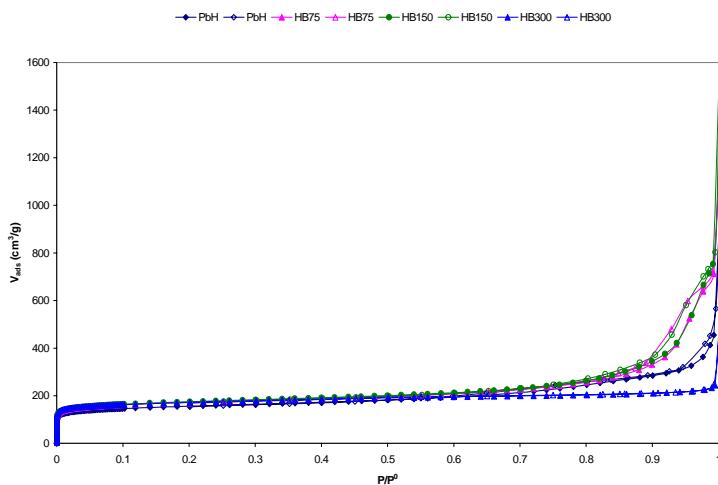
diminuzione del numero dei centri acidi totali, ma la diminuzione riguarda maggiormente i centri acidi di Lewis. Poiché questi ultimi corrispondono agli ioni  $Al^{3+}$  in difetto di coordinazione (che si formano all'interfaccia tra i due diversi polimorfi della zeolite), questo significa che la dealluminazione porta ad una rimozione preferenziale degli ioni difettivi, che sono anche quelli presumibilmente legati in maniera meno forte alla struttura. L'eccezione è costituita dalla H $\beta$ -300; questo potrebbe indicare che questo campione è stato sintetizzato seguendo una procedura particolare, e non mediante dealluminazione di una zeolite ad alto contenuto di alluminio (come ad esempio la zeolite Pbh). In effetti, dealluminazioni troppo spinte portano solitamente al collasso strutturale; per la sintesi di zeoliti a bassissimo contenuto di Al (silicaliti) è preferibile l'utilizzo di sintesi opportune.

I centri acidi di Brönsted rilasciano rapidamente la piridina adsorbita al crescere della temperatura di desorbimento, a indicare una forza “media” per questi siti. Tuttavia, all'aumentare del rapporto Si/Al aumenta leggermente la forza di tali centri, poiché dopo evacuazione a 550°C si ha ancora una frazione di piridina adsorbita. Eccezione è ancora una volta il campione H $\beta$ -300, i cui siti di Brönsted hanno chiaramente caratteristiche di elevata forza acida.

I centri acidi di Lewis hanno forza superiore, in quanto trattengono la piridina anche dopo trattamento ad alta temperatura e la dealluminazione sembra diminuirne leggermente la forza. Il campione H $\beta$ -300 mostra un comportamento diverso, poiché la grande maggioranza dei centri di Lewis perde la piridina già dopo trattamento a 250°C. Sono quindi molto più deboli che nel caso dei campioni aventi minor rapporto Si/Al.

## 8.5 Porosità

La caratterizzazione porosimetrica è fondamentale per lo studio dei materiali di tipo zeolitico, infatti in questo modo è possibile determinare la microporosità e la presenza di meso e macroporosità dovuta a difettività strutturale e ai trattamenti di dealluminazione che questi materiali possono subire per diminuire il rapporto Si/Al. La figura 8.16 mostra le isoterme di adsorbimento e di desorbimento dei campioni studiati. È possibile osservare che i campioni mostrano andamenti simili per valori di  $P/P^0 < 0,5$  questo indica che i campioni hanno area superficiale simile, le stesse caratteristiche di mesoporosità e soprattutto lo stesso volume dei micropori (determinato con il t-plot).



*Figura 8.16. Isotherme di adsorbimento e di desorbimento di N<sub>2</sub> alla temperatura di 77K dei campioni studiati.*

La zona nella quale  $P/P^0 > 0,5$  presenta invece significative divergenze tra i campioni a basso rapporto e il campione H $\beta$ -300 nel quale il minore aumento di volume adsorbito indica che non sembra



essere presente mesoporosità ad alto diametro dei pori e la quantità dei macropori (da intendersi come lo spazio intercristallino) notevolmente inferiore.

In tabella 8.6 vengono riportate le grandezze più importanti per i diversi campioni e in figura 8.17 il volume dei micro e dei meso pori in funzione del rapporto Si/Al.

	PbH	H $\beta$ -75	H $\beta$ -150	H $\beta$ -300
V micropori (cm <sup>3</sup> /g)	0.13	0.15	0.15	0.16
V mesopori (cm <sup>3</sup> /g)	0.55	0.94	1.00	0.17
V totale (cm <sup>3</sup> /g)	0.70	1.10	1.16	0.38
d micropori (Å)	7.01	7.31	7.17	7.06
A superficiale (m <sup>2</sup> /g)	575	636	645	641
A micropori (m <sup>2</sup> /g)	384	421	429	458

Tabella 8.6. Informazioni ottenute dalla prove porosimetriche.

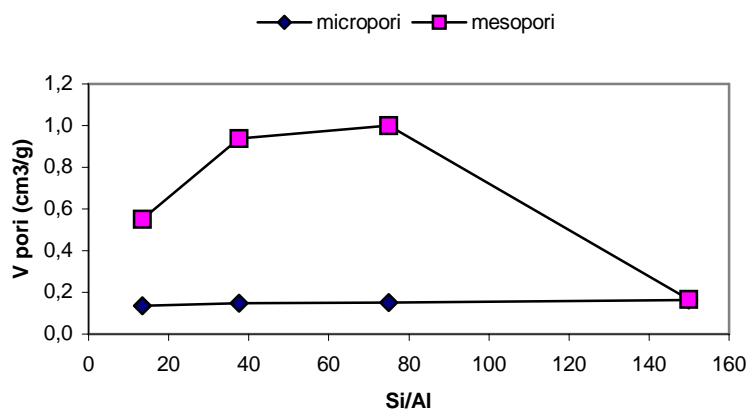


Figura 8.17. Volume microporosi e macroporoso in funzione del rapporto Si/Al.

## **8.6 Determinazione dell'idrofilicità dei catalizzatori**

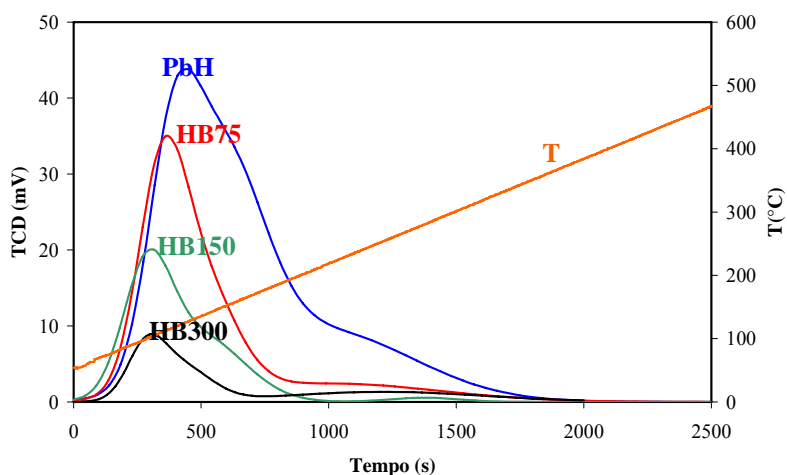
Altro parametro fondamentale delle zeoliti è la loro idrofilicità/idrofobicità, proprietà che è strettamente correlata alla quantità di alluminio presente in struttura.

Per idrofobicità di un catalizzatore si intende la sua capacità di trattenere molecole d'acqua; un materiale è tanto più idrofobo quanto meno tende a trattenere molecole d'acqua. I dati ottenuti con questo tipo di analisi, danno un'indicazione della tendenza del catalizzatore in esame ad interagire preferenzialmente con molecole più o meno polari e più precisamente, un materiale molto idrofobo tende a interagire preferenzialmente con molecole apolari mentre un catalizzatore poco idrofobo tende a interagire con molecole più polari. Le forze di interazioni fra zeolite e molecole organiche a bassa polarità possono essere diverse in funzione della diversa idrofobicità e magari possono avere un andamento opposto a quello del numero di siti acidi. Infatti, più numerosi sono i siti acidi più la zeolite è idrofila e meno tende a reagire con molecole apolari.

La tecnica di analisi del carattere idrofobo di una zeolite consiste nella saturazione con acqua del campione, pretrattato per eliminare l'umidità precedentemente adsorbita, e successivo desorbimento in programmata di temperatura. In figura 8.18 sono riportati i profili di desorbimento dell'acqua dei quattro campioni analizzati ed è chiaro che in funzione del contenuto di alluminio cambia l'interazione della zeolite con l'acqua. Tutti i campioni mostrano un picco di desorbimento a circa 120°C che può essere imputato al desorbimento dell'acqua adsorbita sui silanoli terminali e la cui intensità diminuisce al diminuire del contenuto di alluminio. Inoltre è presente in tutti i campioni un picco a 250°C, imputabile al desorbimento dell'acqua adsorbita sui silanoli interni, che a differenza del primo picco segue un andamento pari a

quello dei siti acidi. Quindi, il picco a 250°C può derivare dal desorbimento dell'acqua che interagisce con i siti acidi.

I dati riportati in tabella 8.7 mostrano che il carattere idrofobico della zeolite è direttamente proporzionale al rapporto Si/Al



*Figura 8.18. Profili di desorbimento a temperatura programmata di H<sub>2</sub>O dei campioni studiati.*

Campione	Si/Al	μmol H <sub>2</sub> O./g
PbH	12.0	710
HB 75	36.0	369
HB 150	69	220
HB 300	140	128

*Tabella 8.7 Quantità di acqua desorbita dai campioni studiati.*

### **8.7 Determinazione dell'idrofobicità dei catalizzatori mediante adsorbimento simultaneo di acqua ed esano**

Per poter meglio capire le interazioni della zeolite con le molecole a diversa polarità sono state effettuate prove di adsorbimento simultaneo di H<sub>2</sub>O ed esano. La scelta di queste due molecole in particolare deriva dalla netta differenza di polarità che le contraddistingue e risultano quindi utili per valutare le diverse interazioni del Framework in funzione del tipo di molecola interagente.

Il gas carrier è elio e prima di essere inviato sul campione di catalizzatore viene saturato di acqua ed esano. Come rivelatore è utilizzata una gas-massa in modo da poter monitorare simultaneamente l'acqua e l'esano e poter inoltre verificare la presenza di reazioni collaterali come il cracking dell'esano. Non si osservano reazioni collaterali probabilmente a causa della presenza dell'acqua che si lega sui siti più forti lasciando all'esano solo i siti deboli e questo si evince dai profili di desorbimento in cui si osserva che l'esano desorbe a bassa temperatura. In assenza di reazioni secondarie, è stato possibile tracciare i profili di desorbimento monitorando massa 41 per l'esano (picco a intensità 100) e massa 18 per l'acqua.

I profili di desorbimento di acqua ed esano caratteristici dei quattro tipi di catalizzatori analizzati sono riportati rispettivamente nelle figure 8.19, 8.20, 8.21, 8.22.

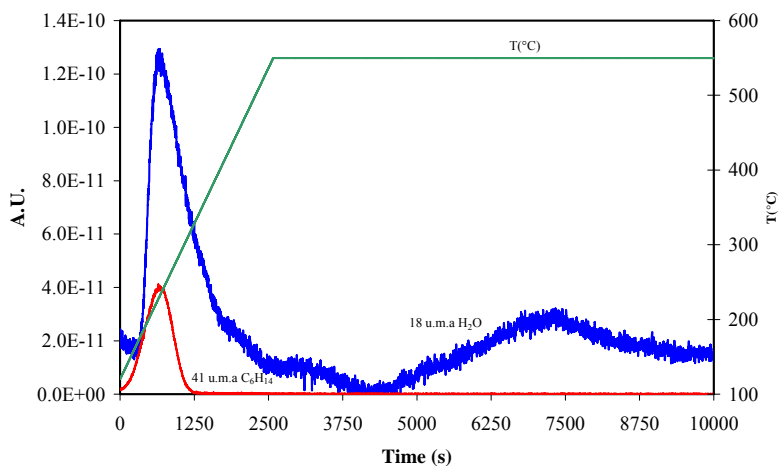


Figura 8.19 Profili di desorbimento a temperatura programmata simultaneo di H<sub>2</sub>O e di esano del campione HB13.5.

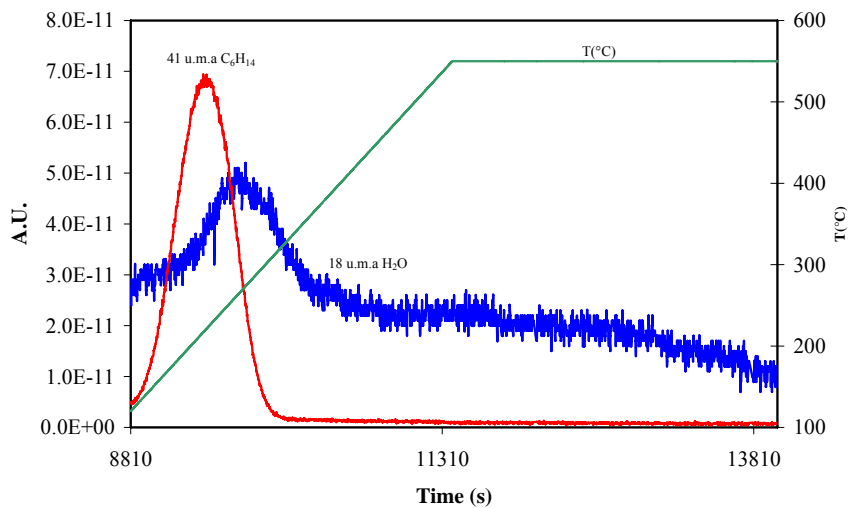


Figura 8.20 Profili di desorbimento a temperatura programmata simultaneo di H<sub>2</sub>O e di esano del campione HB37.5

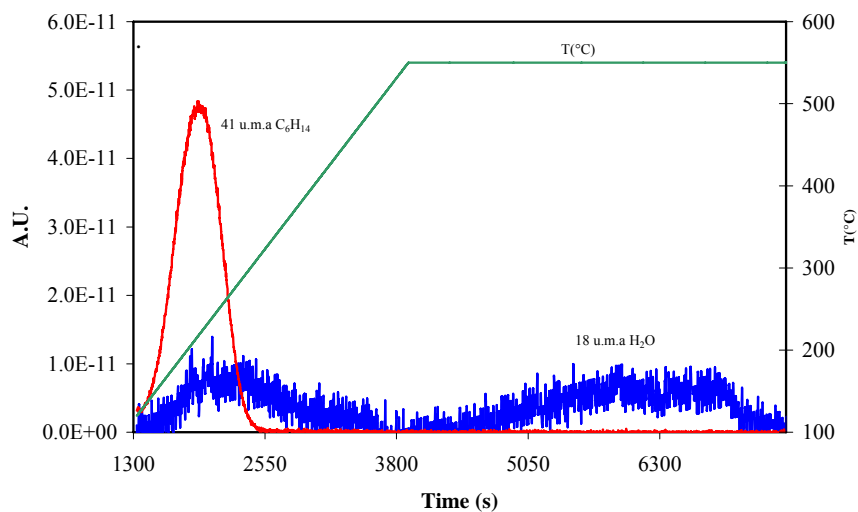


Figura 8.21. Profili di desorbimento a temperatura programmata simultaneo di  $H_2O$  e di esanodel campione HB75

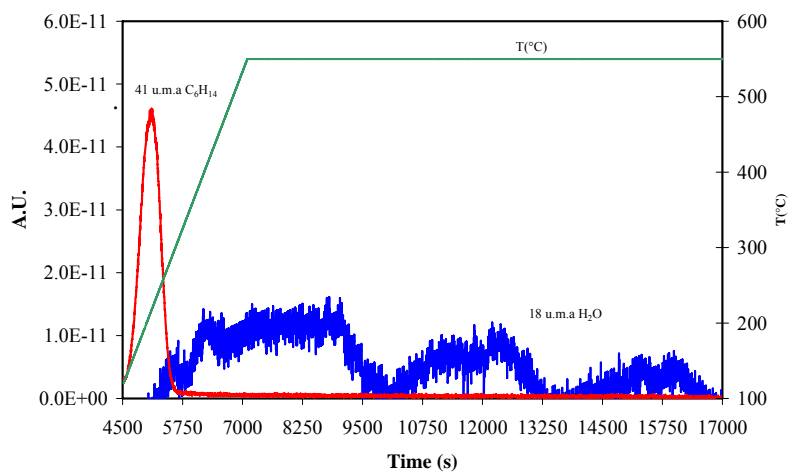


Figura 8.22 Profili di desorbimento a temperatura programmata simultaneo di  $H_2O$  e di esanodel campione HB150.

Osservando e confrontando i profili di desorbimento dei quattro campioni analizzati si capisce che la quantità di esano che viene adsorbita è simile per tutti i campioni mentre invece la quantità di acqua adsorbita è notevole per il campione PbH e diminuisce progressivamente all'aumentare del rapporto Si/Al fino a risultare praticamente non adsorbita sul campione HB300. La diminuzione della quantità di acqua adsorbita all'aumentare del rapporto Si/Al è ancora imputabili all'effetto dell'alluminio sulla polarità della zeolite. Probabilmente invece la quantità di esano costante può essere dovuta all'interazione dello stesso esano con i silanoli non acidi in quanto la temperatura di adsorbimento è bassa e in tali condizioni i gruppi acidi interagiscono preferenzialmente con l'acqua.

Non essendo possibile fare tarature dello strumento per la variabilità del segnale da prova a prova derivante della pressione residua nella camera di ionizzazione, l'unico modo di effettuare delle valutazioni quantitative è quello di considerare il rapporto relativo tra le aree dell'esano e quelle dell'acqua, ottenendo così un parametro che può essere indicato come indice di idrofobicità.

<b>Campione</b>	<b>Si/Al</b>	<b>Indice di idrofobicità (area esano/area acqua)</b>
PbH	12.0	0.09
HB 75	36.0	0.36
HB 150	69	0.40
HB 300	140	0.43

*Tabella 8.8. Indice di idrofobicità dei campioni studiati*

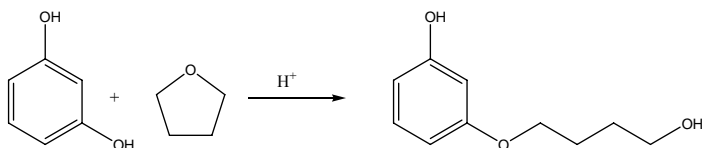
Questo parametro spiega ancora meglio l'interazione delle zeoliti con le molecole a diversa polarità. Infatti i campioni a rapporto  $Si/Al > 36.0$  mostrano caratteristiche simili mentre il campione a basso rapporto interagisce preferenzialmente con l'acqua. Questo indica che al di sotto di un certo quantitativo di alluminio l'interazione preferenziale delle molecole è con i silanoli sia esterni che interni ed è quindi questa che prevale.

### **8.8 Adsorbimento simultaneo di acido benzoico, resorcinolo e resorcinolmonobenzoato**

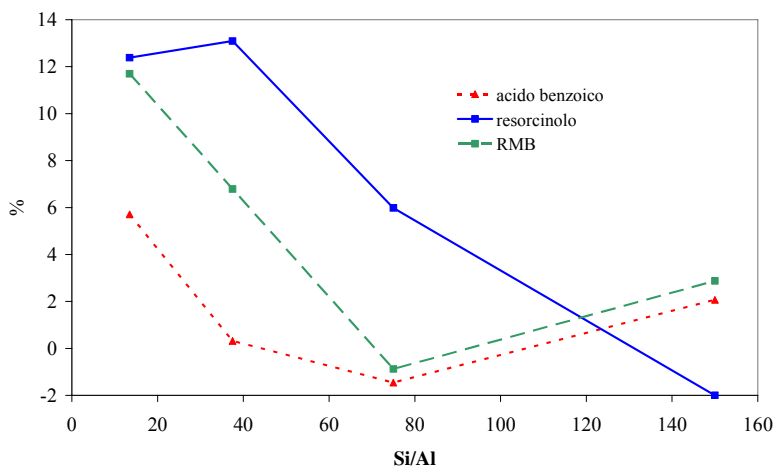
In tutte le prove condotte finora è evidente una interazione diversa dei vari catalizzatori con molecole aventi diversa polarità, ma nessuna di queste prove permette di verificare l'effettivo comportamento della zeolite nei confronti del nostro sistema reagente. A tal proposito sono state effettuate prove di adsorbimento specifico dei reagenti e dell'intermedio simulando l'ambiente di reazione. In pratica, è stata fatta una soluzione circa 0.1 M di acido benzoico, resorcinolo e resorcinolmonobenzoato in THF. Alla soluzione sono stati aggiunti 200  $\mu$ l di 1-etilnaftalene che è lo standard interno e si è iniettata la soluzione al gas cromatografo. Successivamente sono stati aggiunti circa 3.5 g di catalizzatore, si è lasciato in agitazione vigorosa per circa quattro ore in modo da far raggiungere l'equilibrio al sistema prima di iniettare nuovamente al gas cromatografo. Per problemi di solubilità è stato necessario utilizzare come solvente THF pur sapendo che anche questo solvente ha una forte interazione con le zeoliti ma nonostante questo i risultati sono abbastanza interessanti. A causa dell'errore sperimentale di queste determinazioni ( $\pm 0.15\%$ ) si ottiene un valore negativo per il campione HB 75 ma che comunque rientrano nel trend sperimentale. Non è da considerare invece l'andamento dell'interazione con la



resorcina a causa in parte di una reazione parassita acido catalizzata che avviene tra resorcinolo e THF.



*Schema 8.1. Reazione parassita tra resorcinolo e THF.*



*Figura 8.23. Andamento dell'adsorbimento simultaneo dei reagenti e dell'intermedio in funzione del rapporto Si/Al per i campioni studiati.*

I risultati delle prove di adsorbimento competitivo mostrati in F figura 8.23 mostrano:

a) Nel caso della zeolite a rapporto Si/Al 13.5 (PbH) si osserva una variazione della concentrazione di tutti i composti. La scala di affinità è resorcinolo > RMB > acido benzoico. Quindi il rapporto tra i reagenti resorcinolo/acido benzoico è maggiore nella zeolite che nel

bulk, soprattutto nel caso della zeolite a rapporto 37.5. Anche il prodotto intermedio RMB ha una elevata affinità con la zeolite (se confrontata con quella dei reagenti), soprattutto nel caso della zeolite a rapporto 13.5.

b) Anche nel caso della zeolite avente rapporto Si/Al 37.5, l'ordine di interazione tra molecole e zeolite è simile; in questo caso però, l'affinità con l'acido benzoico è nettamente inferiore a quella con resorcinolo e con RMB (infatti la sua variazione di concentrazione è molto piccola). Nel caso della zeolite avente rapporto Si/Al 75, si ha una diminuzione della affinità per tutti i composti; tra questi, l'unica variazione significativa riguarda il resorcinolo.

c) Infine, nel caso della zeolite a rapporto più alto (Si/Al 150, HB 300), si ha interazione più forte con acido benzoico e RMB piuttosto che con resorcinolo, la cui variazione di concentrazione è molto piccola.

Questi andamenti permettono di concludere che il resorcinolo ha caratteristiche tali da dare interazione più forte degli altri composti con zeoliti aventi caratteristiche prevalentemente idrofile, mentre il contrario è vero per zeoliti aventi caratteristiche maggiormente idrofobe (Si/Al 150). L'opposto vale per l'acido benzoico, mentre il RMB ha comportamento intermedio. Quindi una scala empirica di affinità per materiali idrofili (facendo riferimento alle caratteristiche di idrofilicità delle zeoliti determinate con le prove di interazione con acqua e con acqua/n-esano) è la seguente: resorcinolo > RMB > acido benzoico.

Le prove fatte permettono di trarre le seguenti conclusioni:

1) Oltre alla microporosità strutturale, il campione avente minore rapporto Si/Al (PbH) possiede una mesoporosità intrinseca, che è riconducibile alle cavità formate dall'aggregazione dei cristalli a formare particelle di solido. Questo volume è nettamente

superiore al volume microporoso, ma la sua area superficiale specifica è inferiore, a causa ovviamente del maggior diametro dei pori stessi.

2) Il trattamento di dealluminazione porta ad un considerevole aumento della mesoporosità nei campioni H $\beta$ -75 e H $\beta$ -150 (rispetto alla PbH), conferma del fatto che queste zeoliti sono probabilmente state sintetizzate per dealluminazione della PbH. Diverso è il caso della zeolite H $\beta$ -300, che possiede un volume mesoporoso estremamente basso; in altre parole, il campione non possiede cavità derivanti da un parziale collasso strutturale, e anche la mesoporosità derivante dall'aggregazione dei cristalli è molto piccola. Questo significa che la zeolite possiede una cristallinità praticamente intatta, con una microporosità strutturale quasi perfetta, e che inoltre le dimensioni dei cristalli sono tali che la loro aggregazione non causa la formazione di cavità con dimensioni mesoporose.

3) Le diverse prove effettuate per verificare l'idrofobicità dei campioni mostrano risultati concordanti con quelli ottenuti nelle prove di acidità ed in particolare si può osservare che il carattere idrofobico di questi materiali aumenta all'aumentare del rapporto Si/Al, con una variazione netta di questo parametro tra i campioni PbH e HB75 e molto meno significativa tra gli altri campioni. Questo risultato è indice del fatto che a basso rapporto prevale l'effetto dovuto all'interazione con gli ossidrili legati all'alluminio, mentre ad elevati rapporti, quando i gruppi Al-OH sono pochi e isolati, prevalgono le interazioni con i silanoli (Si-OH).



## **CAPITOLO 9**

### **Acilazione di resorcinolo in presenza di solventi**

#### **9.1. Introduzione**

Lo studio del meccanismo di reazione, affrontato in questo capitolo, richiede alcune prove preliminari necessarie per verificare l'assenza di effetti diffusivi, di equilibrio e cinetici i quali potrebbero influenzare la reattività del sistema e di conseguenza alterare in modo significativo la conversione e la distribuzione dei prodotti.

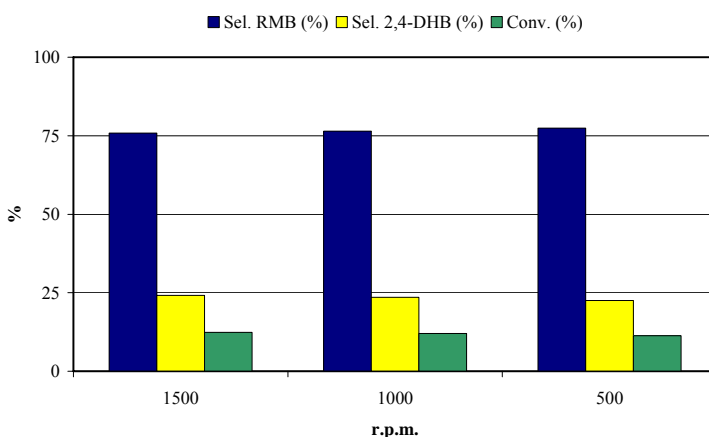
Il catalizzatore utilizzato per queste prove è la zeolite HBeta commerciale prodotta da Zeolyst avente rapporto Si/Al=37.5 (Si/Al=36 effettivo); questo catalizzatore è stato preso come riferimento perché in letteratura [1] è considerato il più attivo in questa reazione.

Nell'ultima parte del capitolo si affronterà l'effetto delle caratteristiche della zeolite ed in particolare l'effetto del rapporto Si/Al sulla distribuzione dei prodotti.

#### **9.2. Effetto della velocità di agitazione**

Lo studio dell'influenza che esercita la velocità di agitazione sulla reattività del sistema è fondamentale per valutare la presenza di effetti diffusivi che limitano l'accessibilità dei siti attivi alle molecole reagenti; in altre parole questo studio viene effettuato per verificare che la diffusione delle molecole dalla fase liquida ai canali, dove sono presenti i siti attivi, non sia limitato dalle dimensioni del film esterno che possono essere considerate in prima approssimazione inversamente

proporzionali alla velocità di agitazione. Questo studio è stato condotto utilizzando 3,5 g (30% w/w) di zeolite HB 75, alimentando i reagenti in rapporto stechiometrico di 1:1, utilizzando come solvente o-xilene, impostando la temperatura di reazione a 145°C e il tempo di reazione a 3 ore; i test sono stati effettuati alle velocità di 500, 1000 e 1500 r.p.m.. In figura 9.1 sono riportati i risultati delle prove catalitiche.



*Figura 9.1. Effetto della velocità di agitazione sulla reattività della zeolite HB 37.5.*

Osservando il grafico si può concludere che la reattività è totalmente indipendente dalla velocità di agitazione. Questo risultato è importante perché permette di escludere completamente l'esistenza di effetti diffusivi all'interno dell'ambiente di reazione in quanto a prescindere dalle dimensioni del film esterno, inversamente proporzionali alla velocità di agitazione, la conversione e la distribuzione dei prodotti sono costanti.

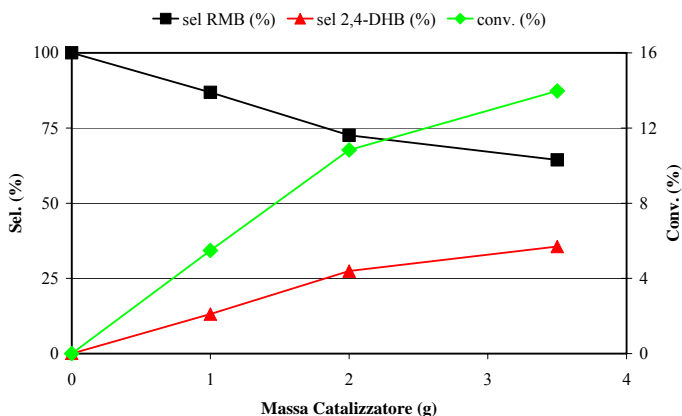
Nonostante la verifica dell'ininfluenza della velocità di agitazione sulla reattività è stata scelta la velocità di agitazione di 800 r.p.m. come riferimento al quale sono stati effettuati tutti i successivi test catalitici.

### **9.3. Effetto della quantità di catalizzatore**

Questo studio è stato condotto per valutare la quantità ottimale di catalizzatore da introdurre all'interno dell'ambiente di reazione. La quantità di catalizzatore aggiunta è un parametro importante in quanto influenza il tempo di reazione: nell'ipotesi in cui il catalizzatore non si disattivi, l'introduzione di un basso quantitativo di catalizzatore si tradurrebbe nella presenza di pochi siti attivi e quindi in tempi lunghi di reazione per ottenere conversioni significative, mentre l'introduzione del catalizzatore in quantità eccessive, anche se ridurrebbe i tempi di reazione, sarebbe uno spreco perché il sistema si comporterebbe con una cinetica nella quale la velocità di reazione sarebbe indipendente dalla quantità effettiva di reagenti presente nell'ambiente di reazione a causa del largo eccesso di siti attivi. Questo studio è stato effettuato utilizzando diversi quantitativi di zeolite HB 75 (0, 1, 2 e 3.5 g), alimentando i reagenti in rapporto stechiometrico di 1:1, utilizzando come solvente o-xilene, impostando la temperatura di reazione a 145°C e la durata delle prove a 3 ore.

Dai risultati mostrati in figura 9.2 è possibile osservare che la conversione aumenta linearmente fino a 2 g di catalizzatore mentre con l'introduzione di un maggiore quantitativo di catalizzatore la pendenza della retta diminuisce e questo è indice del fatto che si supera la quantità ottimale di catalizzatore e quindi non tutti i siti attivi presenti nell'ambiente di reazione hanno l'effettiva possibilità di reagire. Le conclusioni precedentemente esposte devono però essere confermate dalla verifica dell'assenza di altri fenomeni che possono limitare la reattività del sistema oltre una certa conversione, come ad esempio l'avvicinamento alle condizioni di equilibrio termodinamico. Anche le selettività al resorcinolo monobenzoato (RMB) e al 2,4-diidrossibenzofenone (2,4-DHB) mostrano un andamento lineare fino a 2 g e poi una variazione della pendenza delle rispettive rette; questo

suggerisce che la distribuzione dei prodotti è funzione diretta della conversione dei reagenti.



*Figura 9.2. Effetto della quantità di catalizzatore HB37.5 sulla reattività del sistema.*

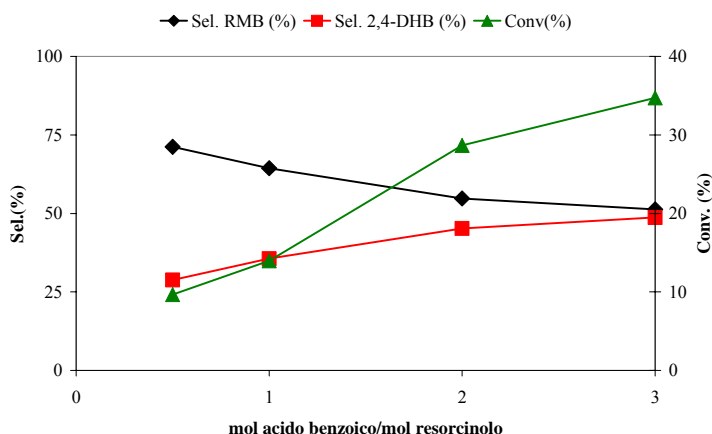
Anche se i risultati mostrano che la quantità ottimale di catalizzatore è compresa tra i 2 e i 3 grammi si è deciso di utilizzare come quantitativo standard di catalizzatore per tutte le prove catalitiche successive 3.5 g, questo per mantenere le condizioni scelte da Van Bekkum nel brevetto Rhodia e poter avere quindi un confronto diretto con i suoi dati [2].

#### **9.4. Effetto del rapporto tra i reagenti**

Il rapporto tra i reagenti è un parametro chiave per questa reazione in quanto un eccesso di agente acilante favorisce la formazione del monoestere ma dall'altro lato complica il processo di separazione dei prodotti, imponendo un riciclo dell'acido benzoico non reagito. Le prove sono state condotte sulla zeolite HB 75, utilizzando come solvente o-xilene, e i reagenti sono stati caricati nel rapporto di 0.5, 1, 2 e 3 mol acido benzoico/mol resorcinolo. L'alimentazione è stata effettuata mantenendo costante il numero di moli totali presenti



all'interno dell'ambiente di reazione in quanto una variazione del quantitativo di organico presente avrebbe cambiato gli effetti diffusivi all'interno delle cavità zeolitiche introducendo effetti di adsorbimento preferenziale del reagente presente in maggiore quantitativo.



*Figura 9.3. Reattività del sistema in funzione del rapporto tra i reagenti per la zeolite HB 37.5.*

Come è logico aspettarsi, i risultati in figura 9.3 mostrano che all'aumentare del quantitativo di agente acilante presente aumenta la conversione in modo significativo (passando da un rapporto acido benzoico/resorcinolo 1 a 2 la conversione raddoppia) e di conseguenza anche la selettività verso il prodotto desiderato aumenta. Invece, quando si lavora in eccesso di resorcinolo, la conversione di questo reagente diminuisce.

Questo studio fornisce inoltre importanti informazioni sul meccanismo di reazione. Infatti, l'andamento ottenuto mostra chiaramente che lo stadio fondamentale della reazione è l'attivazione dell'acido benzoico da parte del sito acido in quanto all'aumentare della quantità di acido benzoico che può essere attivato aumenta la conversione. Va ricordato che i risultati delle prove di adsorbimento

competitivo tra le varie speci reagenti, discussi nel capitolo precedente, mostrano che il resorcinolo presenta la maggiore interazione specifica con questo tipo di zeolite e quindi è di sicuro presente all'interno della cavità zeolitica e può interagire con l'acido benzoico attivato. Anche il calo di attività che si osserva lavorando in eccesso di resorcinolo suffraga questa ipotesi, infatti se la reazione avesse una cinetica bimolecolare classica non vi sarebbe stata differenza tra il lavorare in eccesso di acido benzoico o di resorcinolo.

E' però da sottolineare che l'utilizzo di un eccesso di agente acilante comporta un aumento dei costi impiantistici (per la separazione e per il riciclo) e di produzione e problemi sia a livello impiantistico che ambientale non sostenibili dall'industria finanziatrice della ricerca e quindi è stato scelto di lavorare utilizzando un rapporto molare acido benzoico/resorcinolo pari a 1.

### **9.5. Effetto del solvente e della temperatura di reazione**

Il solvente di reazione esplica un ruolo importante in quanto determina la temperatura di reazione che deve essere condotta alla temperatura di riflusso del solvente in modo da eliminare l'acqua (coprodotto di reazione) mediante distillazione azeotropica e quindi di spingere la formazione del resorcinolo monobenzoato. I diversi solventi influenzano direttamente la reattività del sistema perché le diverse temperature di reazione hanno effetti diretti sulle costanti cinetiche delle reazioni coinvolte e inoltre questi solventi danno origine a sfere di coordinazione di dimensioni diverse attorno alle molecole reagenti e quindi possono influenzare le tendenze a diffondere all'interno delle cavità zeolitiche e quindi l'accessibilità ai siti. Le prove sono state effettuate utilizzando i reagenti in rapporto molare di 1 a 1, utilizzando 3,5 g di catalizzatore HB 37.5, i solventi provati sono: p-xilene (temperatura di reazione pari a 140°C), o-xilene (temperatura di

reazione pari a 145°C) e in p-clorotoluene (temperatura di reazione pari a 168°C). Utilizzando questi tre solventi è possibile capire l'effetto della solvatazione e l'effetto della temperatura sulla cinetica della reazione. Per ognuno dei tre solventi sono state effettuate prove a diversi tempi di reazione in modo da evidenziarne i diversi comportamenti.

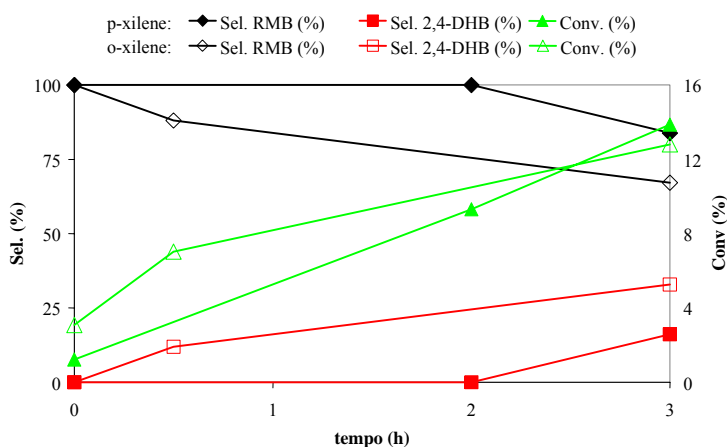
<b>Solvente</b>	<b>Temperatura di reazione (°C)</b>	<b>Tempo di reazione (h)</b>	<b>Conversione (%)</b>	<b>Sel. RMB (%)</b>	<b>Sel. 2,4-DHB (%)</b>
o-xilene	145	0	3.1	100.0	0.0
o-xilene	145	0.5	7.0	88.1	11.9
o-xilene	145	3	12.8	67.1	32.9
o-xilene	145	6	23.0	56.9	43.1
p-xilene	140	0	1.2	100.0	0.0
p-xilene	140	2	9.3	100.0	0.0
p-xilene	140	3	13.9	83.9	16.1
p-Cltoluene	168	0	8.4	86.4	13.6
p-Cltoluene	168	2	14.0	70.9	29.1
p-Cltoluene	168	6	24.3	46.7	53.3

*Tabella 9.1. Effetto del solvente sulla reattività del sistema.*

In tabella 9.1 sono riportati gli andamenti della reattività in funzione del tipo di solvente e della temperatura di reazione.

Per poter meglio chiarire i diversi effetti del solvente è utile effettuare un confronto tra l'o-xilene e il p-xilene, riportato in figura

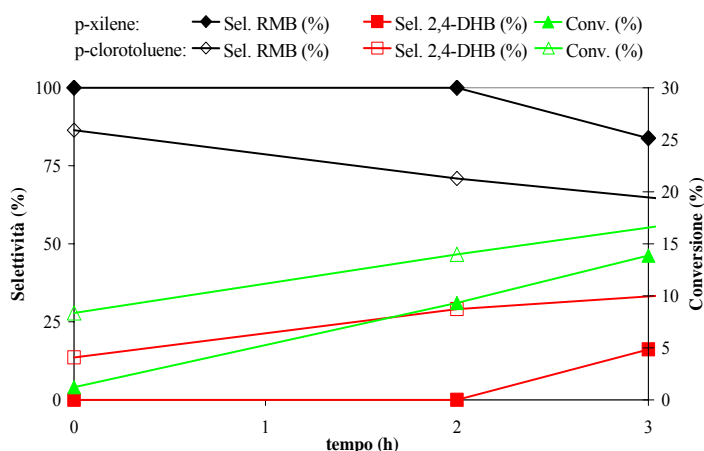
9.4. Poiché le temperature di ebollizione dei due solventi sono simili è possibile ammettere le costanti cinetiche delle reazioni coinvolte simili e quindi considerare i differenti andamenti di reattività solo funzione degli effetti diffusivi dovuti alle diverse dimensioni della sfera di solvatazione delle molecole. Anche se non sono stati effettuati studi particolareggiati volti a valutare le dimensioni della sfera di coordinazione, è possibile ipotizzare che il p-xilene avendo una forma ellittica dà origine ad una sfera più compatta che permette una migliore diffusione dei reagenti e questo spiega la selettività totale al RMB anche a conversioni relativamente elevate (9%). Inoltre la minore conversione a parità di tempo di reazione potrebbe essere spiegata sulla base di una sfera di solvatazione più energica, che quindi rende più difficile l'accesso ai siti attivi da parte dei reagenti.



*Figura 9.4. Effetti sulla reattività di p-xilene e di o-xilene.*

L'effetto della temperatura di reazione sulla reattività del sistema viene invece evidenziato dal confronto tra le prove effettuate in p-xilene e quelle effettuate in p-clorotoluene, infatti le due molecole presentano dimensioni simili e quindi daranno origine a sfere di

coordinazione simili anche se non è da trascurare il fatto che il solvente clorurato presenta un momento di dipolo permanente che potrebbe aumentare l'intensità delle interazioni tra le molecole reagenti e il solvente. I risultati sono riportati in figura 9.5. E' evidente che l'aumento della temperatura di reazione causa un aumento significativo delle costanti cinetiche delle reazioni coinvolte come indica chiaramente l'aumento della conversione, al quale corrisponde un aumento della selettività nel 2,4-DHB.



*Figura 9.5. Effetti sulla reattività di p-xilene e di p-clorotoluene.*

Per i successivi test catalitici è stato scelto di utilizzare come solvente l'o-xilene nonostante le basse conversioni, dovute alla bassa temperatura di reazione. Questa scelta è dovuta al fatto che per effettuare studi sul meccanismo di reazione e sugli effetti delle caratteristiche delle diverse zeoliti sulla reazione sono necessarie prove effettuate in condizioni sicuramente cinetiche, per evitare che il raggiungimento di condizioni di equilibrio alteri la distribuzione dei prodotti.

### **9.6. Determinazione del meccanismo di reazione**

In figura 9.6 viene riportato l'andamento relativo alla conversione di resorcinolo e alla selettività nei prodotti di reazione in funzione del tempo di reazione, utilizzando come catalizzatore la zeolite avente rapporto Si/Al pari a 37.5. Gli unici due prodotti identificati sono resorcinolo monobenzoato (RMB, il prodotto di esterificazione) e 2,4-diidrossibenzofenone (2,4-DHB, il prodotto di C-acilazione). Altri prodotti, presenti in minor quantità e quindi con selettività molto basse, sono stati identificati solo con catalizzatori acidi solidi differenti (argille cationiche), e per conversioni molto più alte di quelle da me ottenute con i catalizzatori qua descritti, con prove realizzate in autoclave: resorcinolo dibenzoato, 4-benzoil resorcinolo monobenzoato, 4,6-dibenzoil resorcinolo. In letteratura viene riportata anche la formazione, in taluni casi, di un prodotto colorato, 3,6-dioxi-9-fenil-xantidrolo, risultante dalla reazione di due molecole di resorcinolo con una di acido benzoico [1]. Nel nostro caso è possibile che la formazione dei soli due prodotti di monoacilazione derivi dalle basse conversioni ottenute, e quindi da un minor contributo delle reazioni consecutive di diacilazione.

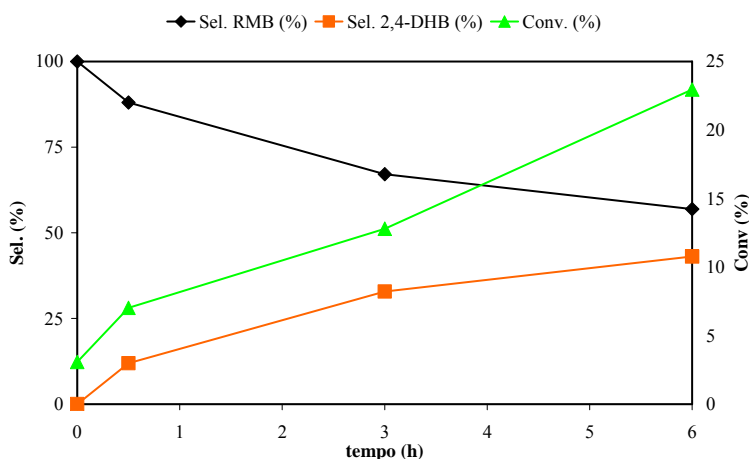
Come si può osservare in figura 9.6, la conversione aumenta all'aumentare del tempo di reazione. L'andamento delle selettività è quello tipico degli schemi di reazione consecutivi; il RMB ha selettività iniziale totale, e quindi è l'unico prodotto primario, mentre il 2,4-DHB è prodotto secondario, formato per reazione consecutiva sul RMB. Infatti la selettività a RMB diminuisce all'aumentare della conversione del RMB, e in corrispondenza aumenta quella a DHB. Pertanto, una volta attivato l'acido benzoico e formato il catione benzoile, questo attacca il composto aromatico sull'atomo di ossigeno di uno dei gruppi idrossi, formando l'estere corrispondente. Successivamente, il riarrangiamento intramolecolare (trasposizione di Fries) dà luogo alla

formazione del DHB. Al contrario, non avviene la sostituzione elettrofila direttamente sul nucleo aromatico.

L'assenza della reazione diretta di C-acilazione, nonostante la presenza di gruppi attivanti elettron donatori (i due gruppi idrossi), è spiegabile ipotizzando che la densità elettronica nell'anello aromatico del resorcinolo viene diminuita dalla interazione di questo con gli ioni  $Al^{3+}$ , che agiscono da centri acidi di Lewis. Lo ione benzoile, una volta formato, reagisce velocemente con il gruppo idrossi dando luogo alla formazione dell'estere. Successivamente, la presenza del gruppo benzoato sull'anello aromatico, fortemente elettron-attrattore, sfavorisce la di-esterificazione, e favorisce il desorbimento del RMB. Il desorbimento è quindi più rapido della protonazione dell'atomo di ossigeno nel carbonile dell'estere; se infatti si avesse l'attivazione del benzoato e la trasposizione di Fries direttamente sul RMB adsorbito, il prodotto trasposto (DHB) sarebbe ottenuto anche come prodotto primario.

Successivamente, il RMB, il cui nucleo aromatico dà interazione meno forte con i centri acidi di quanto non faccia il resorcinolo (si vedano anche le prove di adsorbimento competitivo, descritte nel capitolo precedente), viene attivato mediante protonazione del carbonile, e dà luogo alla trasposizione intramolecolare via shift  $\alpha-\gamma$ . La trasposizione avviene con formazione dell'acilato al nucleo nella posizione 6, mentre la posizione 2 è probabilmente meno favorita a causa dell'ingombro sterico prodotto dal gruppo idrossi in posizione 3, e la posizione 5 è sfavorita, essendo in meta rispetto ad entrambi i gruppi idrossi.

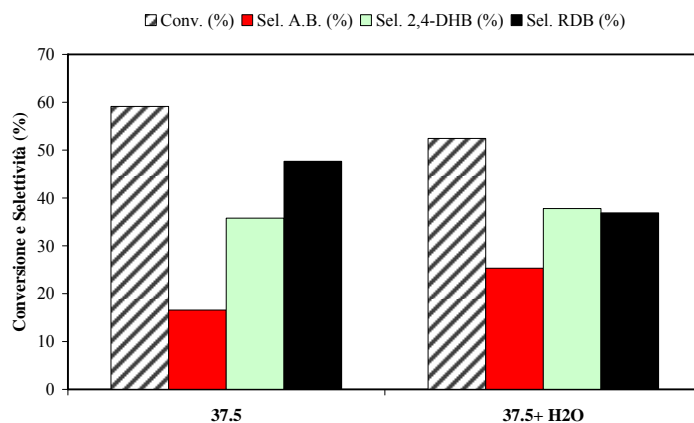
Il progressivo aumento della conversione inoltre dimostra che la reazione non raggiunge l'equilibrio termodinamico.



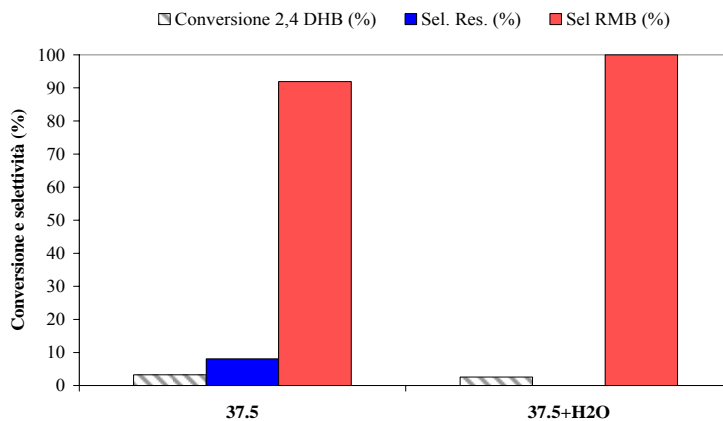
*Figura 9.6. Effetto del tempo di reazione sulla reattività della zeolite HB 75.*

Questi dati indicano l'importanza degli effetti di idrofilicità e idrofobicità; poiché sia l'acido benzoico che il RMB devono essere attivati mediante protonazione da parte dei centri acidi nelle cavità della zeolite, una forte interazione dell'RMB coi centri acidi e in generale una elevata affinità della zeolite per la molecola rispetto all'acido benzoico rallenterà l'attivazione di quest'ultima molecola. D'altra parte, poiché la trasformazione del RMB a DHB implica comunque la protonazione e quindi l'interazione coi centri acidi, una bassa affinità della zeolite per il RMB rispetto a quella per l'acido benzoico potrebbe ostacolare la reazione consecutiva e la formazione del DHB.





*Figura 9.7. Prova di reattività del resorcinolmonobenzoato con la zeolite HB 75.*



*Figura 9.8. Prova di reattività del 2,4-diidrossibenzofenone con la zeolite HB 75.*

Sono state fatte prove di reattività per confermare lo schema di reazione, caricando direttamente RMB o DHB nel reattore con la zeolite, in presenza e in assenza di acqua. In figura 9.7 vengono riassunti i risultati ottenuti caricando (a) RMB (oltre al solvente e alla

zeolite Si/Al 37.5), e (b) RMB e una quantità equimolare di acqua (con solvente e zeolite), e conducendo la reazione nelle stesse condizioni delle prove di figura 9.6. In entrambi i casi si osserva una conversione di RMB significativa, con formazione di resorcinolo e acido benzoico, di DHB e di resorcinolo dibenzoato. Questi risultati indicano che:

a) La esterificazione del resorcinolo con acido benzoico a dare RMB è, nelle nostre condizioni, reazione reversibile.

b) La elevata selettività al prodotto di diesterificazione, ottenuto per reazione tra RMB e acido benzoico (a sua volta ottenuto per idrolisi di RMB), con co-produzione di acqua, o per reazione di disproporzione intermolecolare tra due molecole di RMB (a dare una molecola di resorcinolo e una di diestere, senza co-produzione di acqua), è dovuta alla elevata concentrazione di RMB, presente come unico reagente nella porosità della zeolite. Il diestere invece non è stato ottenuto nelle prove tra resorcinolo e acido benzoico.

c) Anche in assenza di acqua, avviene comunque la reazione di idrolisi del RMB; è probabile che le basse quantità di acqua presente nei reagenti o nella zeolite stessa siano sufficienti a far partire la reazione; successivamente, la formazione del diestere (resorcinolo dibenzoato), con la co-produzione di una molecola di acqua, dà luogo alla formazione di acqua in quantità sufficiente da incrementare la conversione di RMB. Sorprendentemente, tuttavia, la conversione di RMB è superiore nella prova realizzata in assenza di acqua; la differenza può essere dovuta al fatto che si ha un maggiore contributo di formazione di diestere (la selettività a resorcinolo dibenzoato è superiore nella prova senza acqua addizionata), formatosi mediante disproporzione del RMB. Poiché questa reazione coinvolge due molecole di RMB, la conversione diventa superiore.

Le prove realizzate caricando nel reattore DHB hanno invece portato a conversioni bassissime del reagente (con selettività totale a RMB), indicando quindi che la trasposizione di Fries è reazione quasi

irreversibile nelle nostre condizioni, essendo la reazione opposta cineticamente molto lenta. Questo lascerebbe anche pensare che sia possibile raggiungere conversione elevata del resorcinolo, anche se la esterificazione raggiunge l'equilibrio, essendo la trasposizione consecutiva reazione fortemente spostata verso la formazione dei prodotti. Tuttavia è probabile che in condizioni di conversione spinta si formino grandi quantità di prodotti di diacilazione e diesterificazione; questi, oltre a penalizzare le prestazioni del processo, danno probabilmente luogo a fenomeni di disattivazione.

Lo schema della reazione è pertanto quello riportato in figura 9.9.

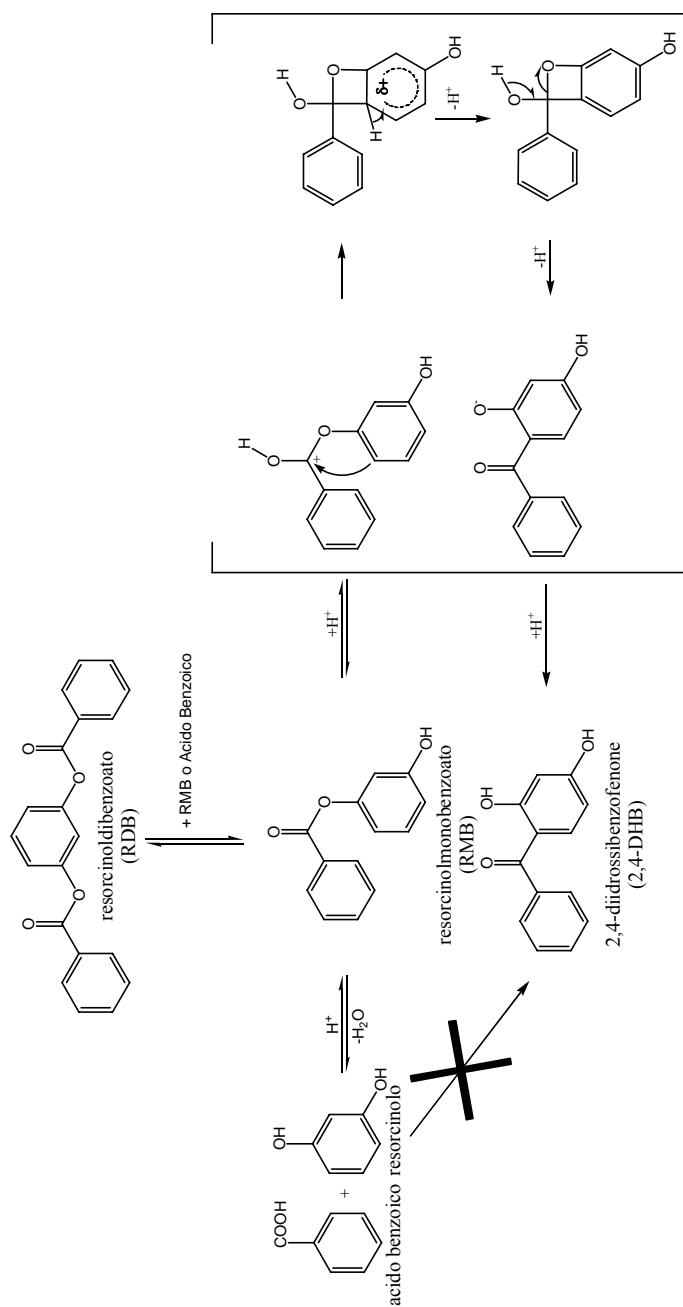


Figura 9.9 Meccanismo di reazione.

### 9.7. Effetto del rapporto Si/Al della zeolite HBeta nella reazione di benzoilazione

Nel lavoro di Van Bekkum [1] è riportata la zeolite HBeta come il catalizzatore più attivo per la reazione ma non viene effettuata nessuna valutazione sulle caratteristiche ottimali che la zeolite deve avere per ottenere il massimo di resa nel prodotto desiderato (ad esempio rapporto Si/Al, dimensione dei cristalli, idrofobicità del catalizzatore ecc.).

L'effetto del rapporto Si/Al è stato valutato utilizzando 3,5 g di catalizzatore, utilizzando come solvente *o*-xilene, alimentando i reagenti in rapporto 1:1 e il tempo di reazione è stato di 3h. I catalizzatori studiati sono le zeoliti commerciali PbH, HB 75, HB 150, HB 300.

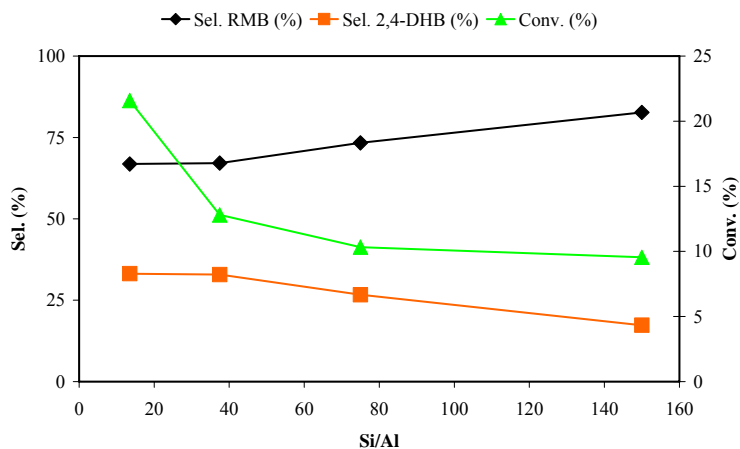
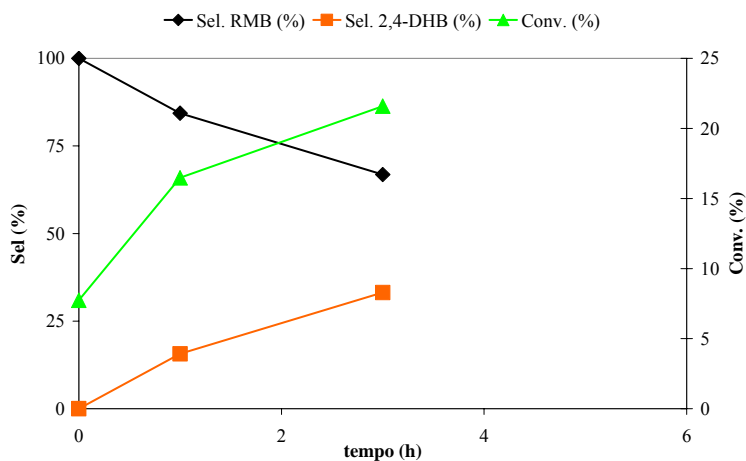
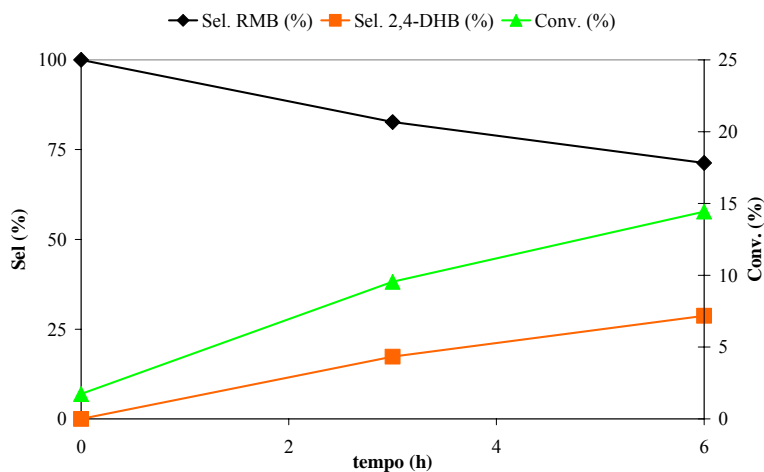


Figura 9.10. Andamento della conversione e delle selettività in RMB e in 2,4-DHB in funzione del rapporto Si/Al, tempo di reazione 3 ore.

Dalle prove effettuate a tempo di reazione costante (figura 9.10) è possibile confrontare le diverse attività dei catalizzatori e si osserva che la conversione diminuisce progressivamente passando all'aumentare del rapporto Si/Al. Da questo grafico non è possibile dire nulla circa l'effetto sulla selettività dei vari catalizzatori perché essendo uno schema di reazione di tipo consecutivo (figura 9.9) la formazione del 2,4-DHB è funzione della quantità di RMB formata cioè della conversione del resorcinolo. Per poter effettuare valutazioni di questo tipo è necessario confrontare le selettività nei prodotti in condizioni di isoconversione. Per ottenere questi dati è stato necessario effettuare diverse prove in funzione del tempo di reazione per tutti i catalizzatori.



*Figura 9.11. Effetto del tempo di reazione sulla reattività della zeolite PbH*



*Figura 9.12. Effetto del tempo di reazione sulla reattività della zeolite HB 300.*

Gli andamenti delle selettività in funzione del tempo di reazione per le zeoliti PbH, HB 75, HB 300 (rispettivamente Figure 11, 6 e 12) mostra che il meccanismo di reazione è lo stesso ed è di tipo consecutivo per tutti i catalizzatori studiati. Sono stati inoltre provati due catalizzatori prodotti dalla Sud Chemie aventi rapporto Si/Al di 12.5 e 75 per verificare che la differenza netta di reattività tra il campione PbH e gli altri campioni non sia semplicemente dovuta al diverso produttore, quindi a piccole differenze nella sintesi come ad esempio le caratteristiche del temprante

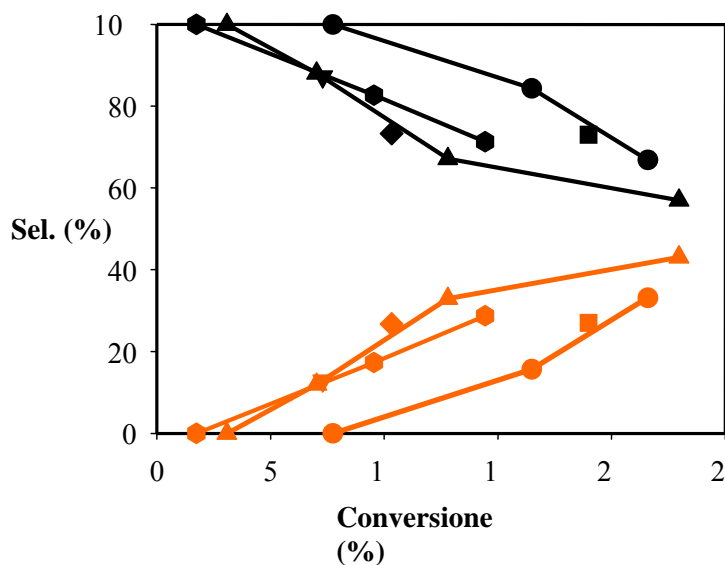


Figura 13 Confronto tra le selettività dei vari catalizzatori studiati in funzione della conversione: ( $\lambda$ )  $Si/Al=13.5$  Zeocat, ( $\sigma$ )  $Si/Al=37.5$  Zeolyst, ( $\nu$ )  $Si/Al=75.0$  Zeolyst, ( $\rho$ )  $Si/Al=150$  Zeolyst, ( $v$ )  $Si/Al=12.5$  Sud Chemie, ( $\tau$ )  $Si/Al=75.0$  Sud Chemie, (—) RMB Sel. (%), (—) 2,4-DHB Sel. (%).

In figura 9.13 sono confrontate le selettività nei due prodotti dei diversi catalizzatori in funzione della conversione ed è chiaramente osservabile che il campione a più basso rapporto è più attivo rispetto agli altri, ma simultaneamente è meno selettivo verso il 2,4-DHB rispetto ai campioni aventi rapporto  $Si/Al$  più elevato, che non mostrano differenze significative tra i loro. Per meglio evidenziare questo andamento in tabella 9.2 sono riportate le selettività in RMB e in 2,4-DHB per una conversione del resorcinolo pari al 10.3%. Questo effetto è confermato anche dalle zeoliti Sud Chemie e quindi non dipendente dal diverso produttore.



<b>Catalizzatore</b>	<b>Conv. (%)</b>	<b>Sel. RMB (%)</b>	<b>Sel. 2,4-DHB (%)</b>
PbH	10.3	95.5	4.5
HB 75	10.3	76.0	24.0
HB 150	10.3	73.3	26.7
HB 300	10.3	81.0	19.0

*Tabella 9.2. Selettività in RMB e in 2,4-DHB in condizioni di isoconversione per i catalizzatori studiati.*

### **9.8. Correlazione tra reattività e caratteristiche dei diversi catalizzatori**

Le prove di reattività hanno chiaramente indicato che esistono differenze di prestazioni catalitiche soprattutto tra i due campioni aventi rapporto Si/Al 13.5 e 37.5; le differenze sono presenti anche per i campioni aventi maggior rapporto Si/Al, ma sono meno evidenti.

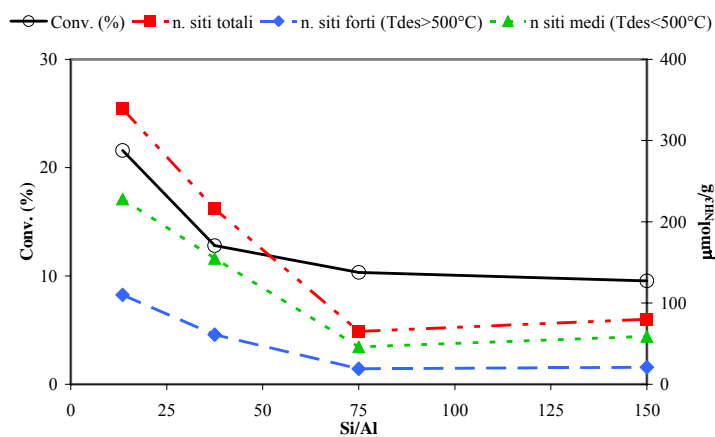
Queste differenze possono essere interpretate considerando due effetti sinergici:

1. le diverse caratteristiche acide delle zeoliti;
2. il diverso carattere idrofilo delle zeoliti.

L'andamento dell'attività dei catalizzatori nelle prove effettuate allo stesso tempo di reazione (3h) è correlabile con il numero totale di siti acidi presenti, come mostrato in tabella 9.3 ed in figura 9.14. Non è possibile effettuare nessuna distinzione tra l'effetto catalitico dovuto ai siti forti o ai siti di media forza, infatti come si può osservare a causa del largo eccesso di siti presenti nei campioni a basso rapporto Si/Al l'andamento è simile.

Campione	Conv. (%)		Medi Tdes<500°C	Forti Tdes>500°C	Totali
PbH	21.6	$\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ %	228 67.4	110 32.6	338
HB 75	12.8	$\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ %	155 71.8	61 28.2	216
HB 150	10.3	$\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ %	46 71.3	19 28.7	65
HB 300	9.5	$\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ %	59 73.9	21 26.2	80

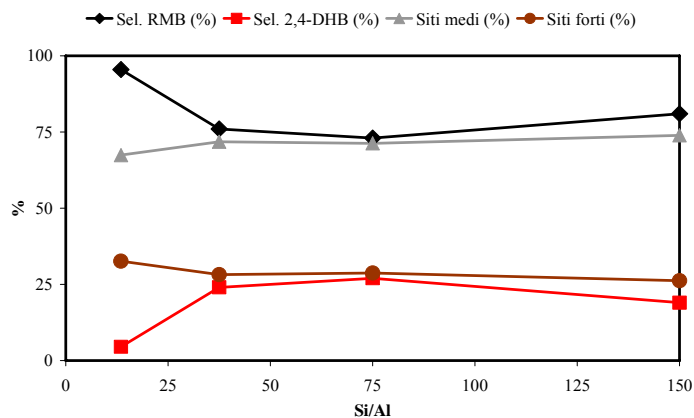
*Tabella 9.3. Confronto tra conversione dei catalizzatori e distribuzione dei siti acidi.*



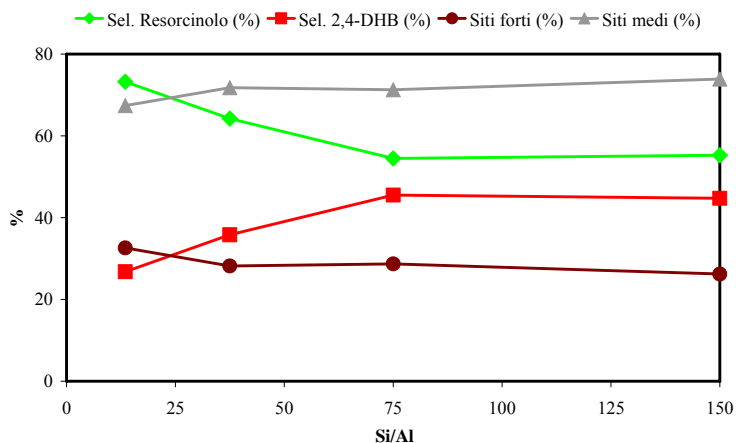
*Figura 9.14. Confronto tra conversione dei catalizzatori e distribuzione dei siti acidi.*

La distribuzione dei prodotti può essere in parte interpretata considerando le caratteristiche di acidità dei catalizzatori. Esistono due tipologie di reazione coinvolte nel processo globale: le reazioni di

esterificazione e di idrolisi che permettono la formazione e la decomposizione del RMB e l'eventuale formazione del diestere e la trasposizione di Fries vera e propria che permette la formazione del 2,4-DHB. Sulla base di questa divisione è stato possibile trovare una correlazione tra la distribuzione dei siti attivi e l'andamento della distribuzione dei prodotti.



*Figura 9.15. Confronto tra la selettività in RMB e in 2,4-DHB e la distribuzione percentuale dei siti acidi alimentando acido benzoico e resorcinolo, questo confronto è stato effettuato in condizioni di isoconversione .*



*Figura 9.16. Confronto tra la selettività in resorcinolo (misura dell'entità delle reazioni di idrolisi e di esterificazione) e in 2,4-DHB (indice dell'entità della trasposizione di Fries) e la distribuzione percentuale dei siti acidi, questo confronto è stato effettuato in condizioni di isoconversione .*

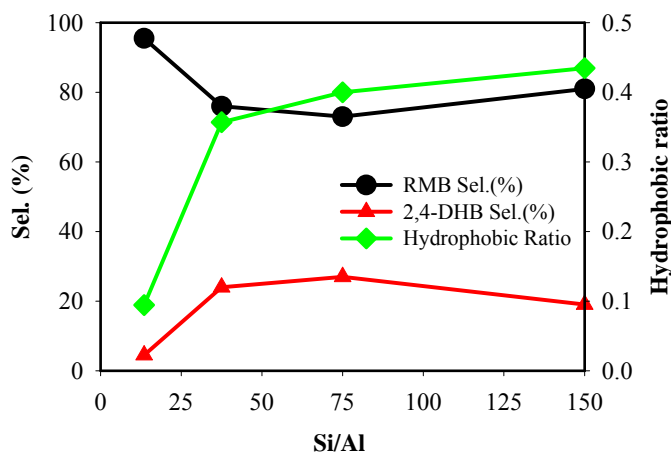
In condizioni di isoconversione la selettività in RMB ha un andamento simile a quello della % dei siti forti mentre quello della selettività in 2,4-DHB è simile alla % dei siti medi (figura 9.15). La figura 9.16 mostra che alimentando RMB la selettività a resorcinolo, misura globale dell'entità delle reazioni di esterificazione e di idrolisi, è simile all'andamento dei siti forti mentre l'andamento della selettività in 2,4-DHB è simile a quello dei siti medi. Questo porta a concludere che sono necessari siti forti per catalizzare le reazioni di esterificazione mentre sono sufficienti siti a media forza per catalizzare la trasposizione di Fries. Questo può essere interpretato considerando che il riarrangiamento è una reazione monomolecolare e il gruppo carbonilico si trova in prossimità dell'anello aromatico attivato su cui migra per cui è sufficiente una blanda attivazione.

Ovviamente però le differenze nette di selettività nei prodotti tra il catalizzatore PbH e gli altri (figura 9.13) non può essere solamente

interpretata considerando i dati di acidità, ma devono essere presenti effetti di interazione specifica diversa tra i reagenti e l'intermedio per i vari catalizzatori. Queste differenti interazioni sono in effetti state verificate nelle prove di adsorbimento competitivo tra reagenti e i prodotti (vedasi capitolo precedente). Le conclusioni di questi test indicavano che l'ordine di interazione delle molecole con i materiali zeolitici era resorcinolo > RMB > acido benzoico e che all'aumentare del rapporto Si/Al vi è una maggiore interazione con la zeolite dell'RMB rispetto a quella dell'acido benzoico e del resorcinolo e in particolare la differenza netta è proprio presente tra i catalizzatori PbH e HB 75, mentre gli altri catalizzatori presentano interazioni simili tra loro. Infatti se l'attivazione dell'acido benzoico e del RMB viene fatta sugli stessi centri acidi, una maggiore o minore affinità dei centri attivi nei confronti di queste molecole determina (i) il grado di conversione dei reagenti (che sarà tanto maggiore quanto minore è l'affinità dei centri attivi per il RMB in rapporto a quella per i reagenti stessi; in altre parole, il RMB non agisce da veleno per i centri acidi), e (ii) il grado di trasformazione consecutiva di RMB a 2,4-DHB (che è tanto più importante quanto maggiore è l'affinità per il RMB stesso). Per esempio, nel caso del campione a rapporto Si/Al 13.5 l'affinità per il RMB è elevata, ed è maggiore di quella per l'acido benzoico (il reagente che viene attivato sui centri acidi, e che quindi compete con il RMB); il rapporto: (variazione concentrazione RMB / variazione concentrazione acido benzoico) è pari a 2.0. Tuttavia, se lo stesso confronto viene fatto per il campione a rapporto 37.5, si nota che l'affinità per il RMB, anche se inferiore in termini assoluti a quella osservata nel caso del campione Si/Al 13.5, risulta di gran lunga superiore a quella per l'acido benzoico. Il rapporto: (variazione concentrazione RMB / variazione concentrazione acido benzoico) è infatti in questo caso superiore a 20. E' quindi possibile attribuire il minor contributo della reazione consecutiva sul RMB per la zeolite a

rapporto Si/Al 13.5 (figura 9.13), e il fatto che la reazione consecutiva diventa cinematicamente rilevante solo per conversioni superiori al 5%, alla minore affinità relativa nei confronti di questo composto. In altre parole, la forte interazione tra reagenti e centri acidi, impedisce l'attivazione consecutiva del RMB, e quindi la sua trasformazione, almeno fino a quando la sua concentrazione è sufficientemente elevata da potere competere con i reagenti nei confronti dei centri attivi. Al contrario, con il campione avente rapporto Si/Al 37.5, la reazione consecutiva è cinematicamente rilevante già per bassissime concentrazioni di RMB, cioè per basse conversioni di acido benzoico e resorcinolo; questo corrisponde all'andamento atteso per le reazioni consecutive. Andamento simile si ottiene anche per i campioni a rapporto Si/Al superiore.

Come verificato nel capitolo precedente il parametro chiave per capire questi andamenti è il carattere idrofobico del catalizzatore, effettuando un confronto tra la distribuzione dei prodotti in condizioni di isoconversione e l'indice di idrofobicità (calcolando il rapporto tra la quantità di esano e la quantità di acqua adsorbita), l'andamento della selettività in 2,4-DHB è simile a quello del rapporto di idrofobicità (figura 9.17).



*Figura 9.17. Confronto tra la selettività in RMD e in 2,4-DHB e l'indice di idrofobicità, questo confronto è stato effettuato in condizioni di isoconversione .*

Poiché le tre zeoliti aventi maggior rapporto Si/Al (37.5, 75 e 150) hanno comportamento catalitico tra loro simile (figura 9.17), questo significa che una progressiva diminuzione della idrofilicità (come evidenziato dalle prove di interazione con n-esano ed acqua e dalle prove di interazione con reagenti e prodotti) non porta a differenze significative nelle prestazioni. D'altra parte, già per il campione avente rapporto Si/Al 37.5 la reazione consecutiva sul RMB diventa cinematicamente rilevante per conversioni molto basse dei reagenti, per cui non è possibile avere ulteriori variazioni di prestazioni. Al contrario, è possibile che un catalizzatore avente grado di idrofilicità ancora superiore a quella del campione Si/Al 13.5 potrebbe dare interazione ancora più forte con l'acido benzoico, e quindi spostare il contributo della reazione consecutiva verso conversione di resorcinolo ancora superiori.

## **9.9. Conclusioni**

I test catalitici hanno permesso di chiarire definitivamente il meccanismo di reazione. La reazione primaria tra acido benzoico e resorcinolo è la formazione di resorcinolmonobenzoato il quale poi traspone a 2,4-diidrossibenzofenone (trasposizione di Fries), non avviene la reazione di benzoilazione diretta all'anello aromatico. Ad elevate conversioni dei reagenti è possibile avere la formazioni di sottoprodotti come il resorcinoldibenzoato e i prodotti di parziale o di totale trasposizione di quest'ultimo. Le prove in funzione del rapporto tra i reagenti hanno mostrato che lo stadio limitante la reazione è l'attivazione da parte del catalizzatore dell'acido benzoico. Mentre la prima reazione coinvolta, quella di esterificazione, è di equilibrio e può essere spostata verso la formazione dei prodotti eliminando l'acqua, coprodotto di reazione, la trasposizione di Fries è, nelle nostre condizioni di reazione, praticamente irreversibile, questo è stato verificato caricando come reagente il 2,4-DHB e ottenendo conversioni di questo inferiori al 3%.

Per quanto riguarda l'effetto del rapporto Si/Al sulla reattività del sistema hanno mostrato un duplice effetto di questo: la conversione aumenta all'aumentare del numero di centri acidi presenti e quindi al diminuire del rapporto Si/Al ma simultaneamente diminuisce il carattere idrofobico della zeolite e quindi si osserva una maggiore interazione con i reagenti piuttosto che con il RMB e quindi diminuisce la selettività al 2,4-DHB, il prodotto desiderato. Per alti rapporti Si/Al invece l'interazione preferenziale è con il RMB quindi anche se non si raggiungono elevate conversioni a causa del basso numero di siti si ottengono maggiori selettività in 2,4-DHB.



**9.10. Bibliografia**

[1]A. J. Hoefnagel; H. van Bekkum; Applied Catalysis A: General 97 (1997) 87 - 102

[2]A. J. Hoefnagel; H. van Bekkum; European Patent EP 0 639 172 B1



## CAPITOLO 10

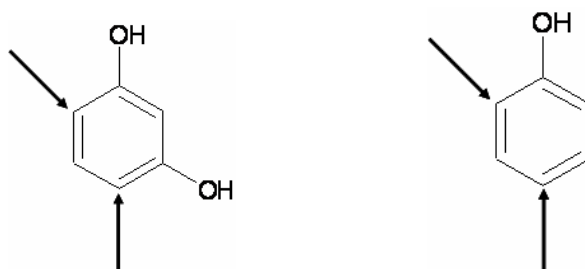
### Acilazione di fenoli

#### 10.1 Introduzione

Dopo aver studiato la reazione di Fries tra resorcinolo e acido benzoico è stato preso in considerazione il fenolo come molecola modello.

In questo capitolo viene quindi presa in considerazione la reazione tra fenolo e acido benzoico in presenza di catalizzatori di tipo zeolitico.

È stato scelto il fenolo come molecola modello in quanto permette di discriminare tra l'acilazione in posizione orto e l'acilazione in posizione para rispetto al gruppo ossidrilico, discriminazione che non poteva essere effettuata utilizzando il resorcinolo in quanto è una molecola simmetrica (figura 10.1).



*Figura 10.1 Differenze tra le posizioni orto e para nei caso del resorcinolo e del fenolo*

Per evitare qualsiasi effetto sulla reattività dovuto al solvente in questo studio le reazioni sono state condotte in massa, cioè in assenza di solvente, eliminando l'acqua formata come coprodotto tramite una testa di distillazione.

## 10.2 Determinazione dello schema di reazione

Per determinare lo schema di reazione sono state eseguite prove in funzione del tempo a due diverse temperature, 160°C e 200°C.

Le reazioni sono state eseguite in un reattore di vetro munito di testa di distillazione, il rapporto molare tra i reagenti è costante per ogni reazione e pari a 1, la quantità di catalizzatore è pari al 13% w/w.

Di seguito vengono riportati gli andamenti della conversione del fenolo e delle selettività nei prodotti per le reazioni condotte a 160°C.

Le abbreviazioni dei nomi delle strutture sono riportate in Tabella 7.1:

Abbreviazione	Nome struttura
Ph	Fenolo
PhB	Fenilbenzoato
HBP	Idrossibenzenofenone
BPB	Benzoilfenilbenzoato

Tabella 0.1. Abbreviazioni dei nomi delle strutture.

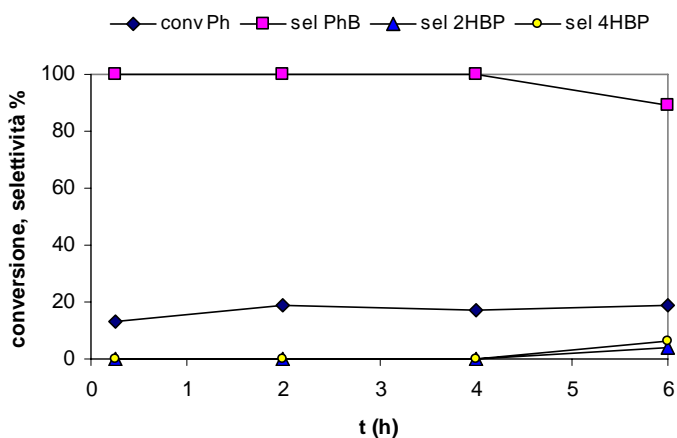


Figura 10.2. Effetto del tempo di reazione sulla reattività della zeolite Hb-300 a 160°C.

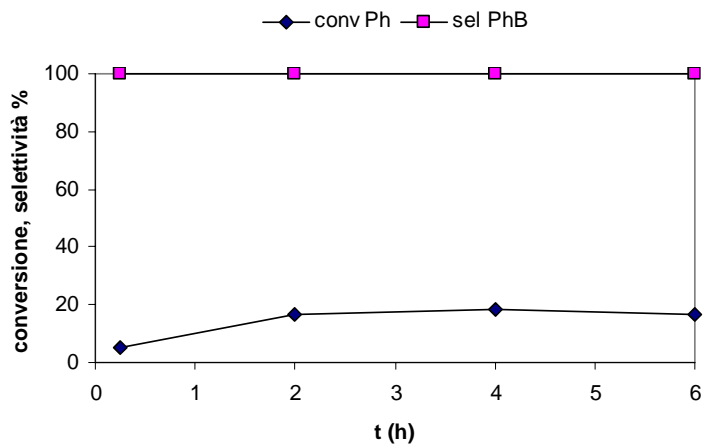


Figura 10.3. Effetto del tempo di reazione sulla reattività della zeolite Hb-150 a 160°C.

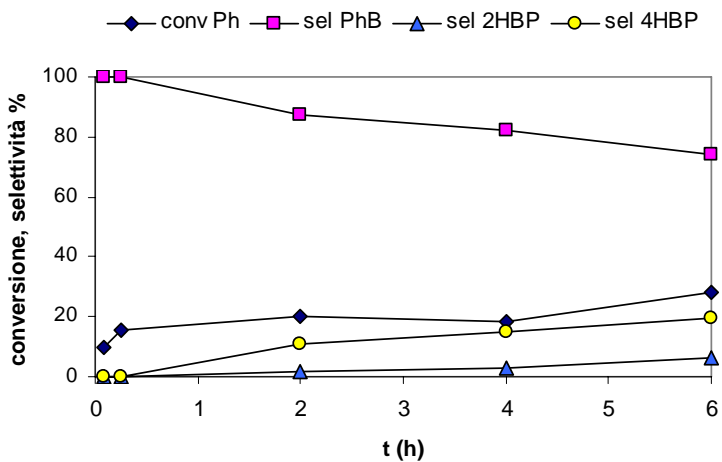


Figura 10.4 Effetto del tempo di reazione sulla reattività della zeolite Hb-75 a 160°C.

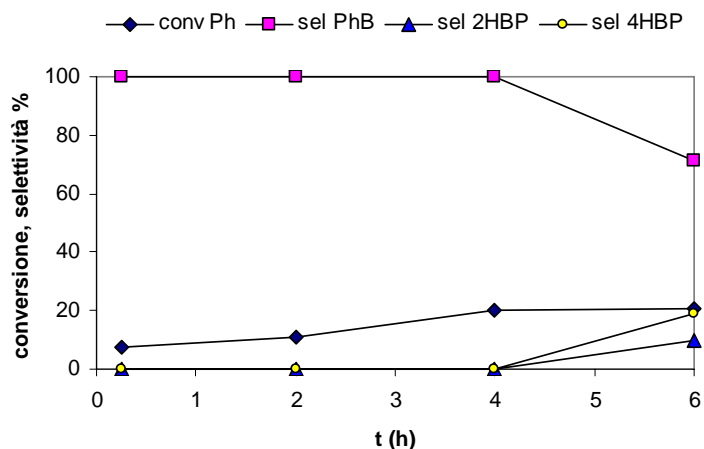


Figura 10.5. Effetto del tempo di reazione sulla reattività della zeolite PbH a 160°C.

Come si può notare, gli andamenti sono tutti simili e la conversione del fenolo aumenta all'aumentare del tempo di reazione. Dagli andamenti delle selettività si nota come quella in fenilbenzoato diminuisce all'aumentare del tempo; questo sta a significare che il fenilbenzoato si forma come prodotto primario mentre il 2 e il 4-idrossibenzofenone, i prodotti di acilazione, si formano per reazione consecutiva sul prodotto primario; infatti le loro selettività crescono all'aumentare del tempo di reazione e al diminuire della selettività in fenilbenzoato.

A questa temperatura (160°C) non è stata notata la formazione di prodotti pesanti, derivanti da reazioni consecutive sull'orto e sul para idrossibenzofenone. L'assenza della formazione di composti ad alto peso molecolare deriva dalla bassa conversione ottenuta a 160°C e quindi da un basso contributo delle reazioni consecutive sui prodotti di C-acilazione.

La zeolite più attiva risulta essere la H $\beta$ -75, con rapporto Si/Al pari a 37.5, in quanto mostra conversione di fenolo più elevata e una selettività nei prodotti desiderati maggiore degli altri catalizzatori studiati. Infatti dalla figura 10.6, che riporta gli andamenti della conversione del fenolo a 160°C per le quattro zeoliti investigate, si nota che la H $\beta$ -75 mostra una maggiore conversione del reagente e di conseguenza una resa più elevata nei prodotti di reazione.

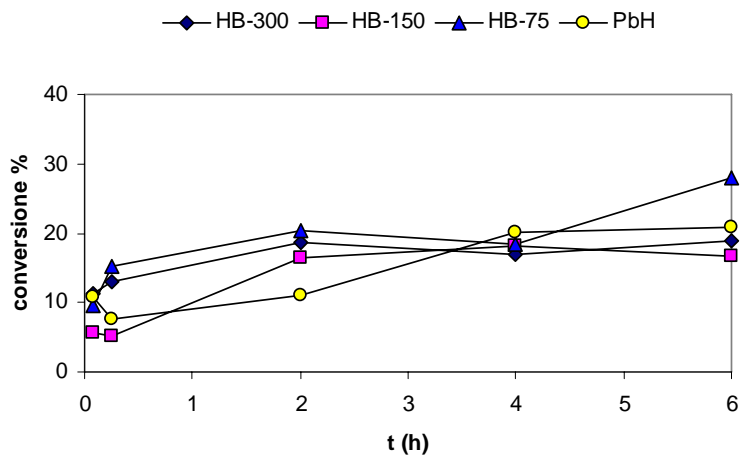


Figura 10.6 Andamento della conversione nel tempo a 160°C.

Successivamente le prove sono state effettuate a 200°C, per verificare la formazione di prodotti pesanti e quindi poter determinare lo schema di reazione complessivo.

Di seguito vengono riportati gli andamenti della conversione del fenolo e delle selettività nei prodotti di reazione per le reazioni condotte a 200°C.

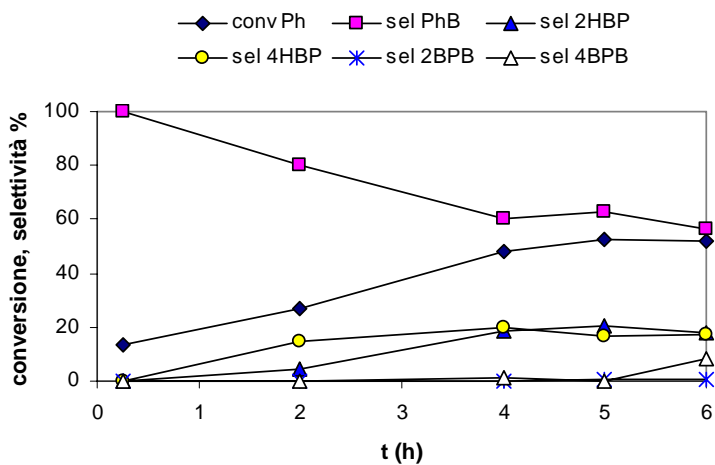


Figura 10.7. Effetto del tempo di reazione sulla reattività della zeolite Hb-300 a 200°C.

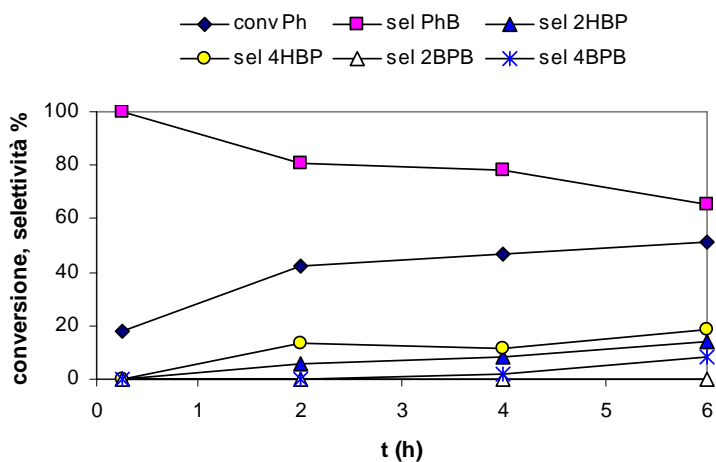


Figura 10.8. Effetto del tempo di reazione sulla reattività della zeolite Hb-150 a 200°C.

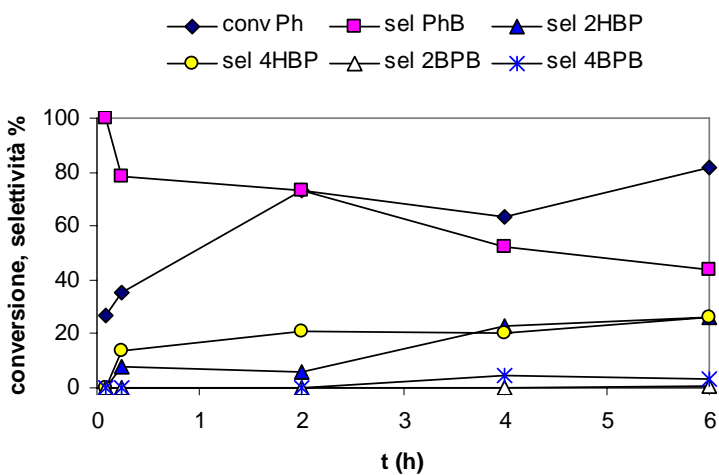


Figura 10.9. Effetto del tempo di reazione sulla reattività della zeolite Hb-75 a 200°C.



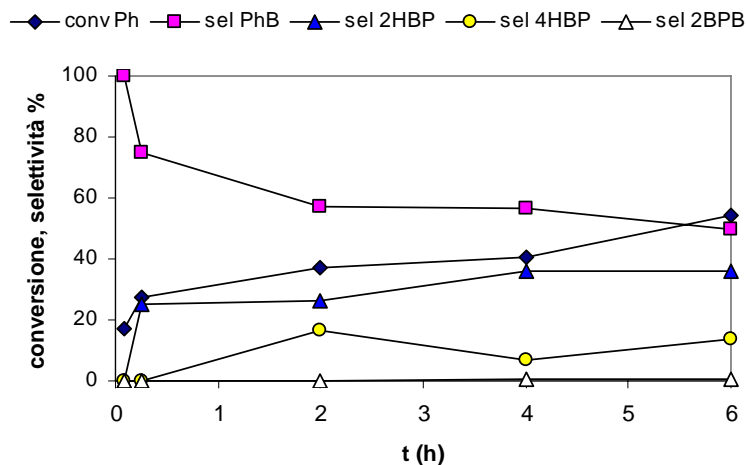


Figura 10.10. Effetto del tempo di reazione sulla reattività della zeolite PbH a 200°C.

Anche a questa temperatura gli andamenti di conversione e selettività sono tra loro simili e sono paragonabili agli andamenti ottenuti a 160°C. A 200°C come previsto si ottengono conversioni maggiori di fenolo e maggiori rese nei prodotti di reazione.

Ancora una volta dagli andamenti si può notare che, all'aumentare del tempo di reazione, la conversione del fenolo aumenta. La selettività in fenilbenzoato cala all'aumentare del tempo a causa delle reazioni consecutive che avvengono su di esso, mentre quelle dei prodotti di C-acilazione, 2 e 4-idrossibenzofenone, aumentano, conferma del fatto che questi due prodotti si formano per reazioni successive sul fenilbenzoato.

Anche a 200°C il catalizzatore più attivo risulta essere la zeolite H $\beta$ -75 (figura 10.11), poiché mostra una conversione del fenolo superiore alle altre zeoliti alla stessa temperatura. Inoltre la conversione a 200°C è nettamente superiore a quella ottenuta a 160°C, come si può notare confrontando le conversioni ottenute utilizzando le diverse zeoliti a 160°C e 200°C (figura 10.12).

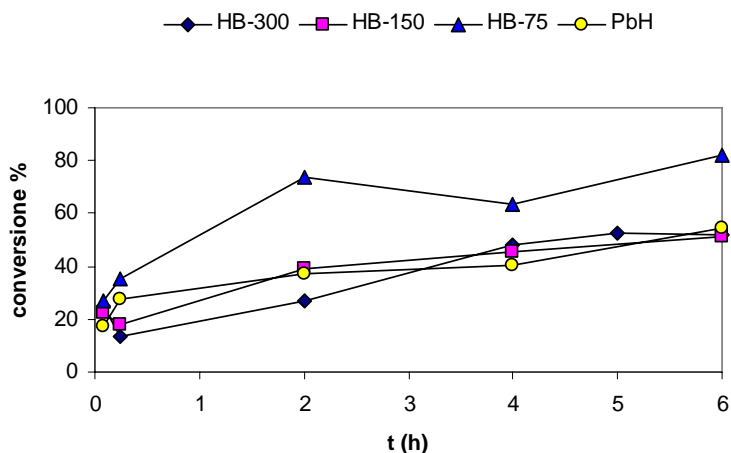


Figura 10.11 Andamento della conversione nel tempo a 200°C.

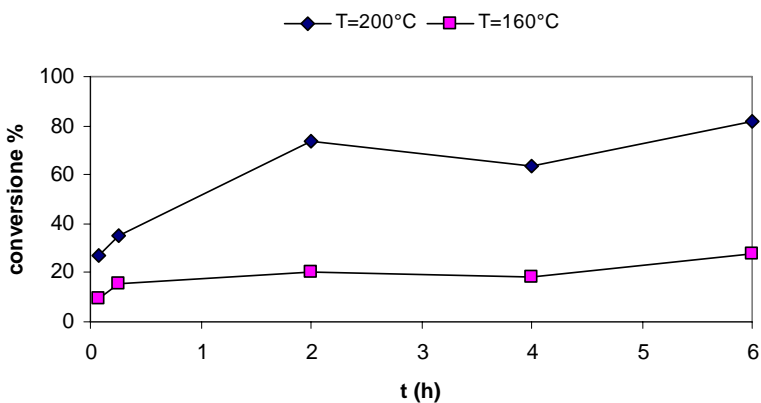
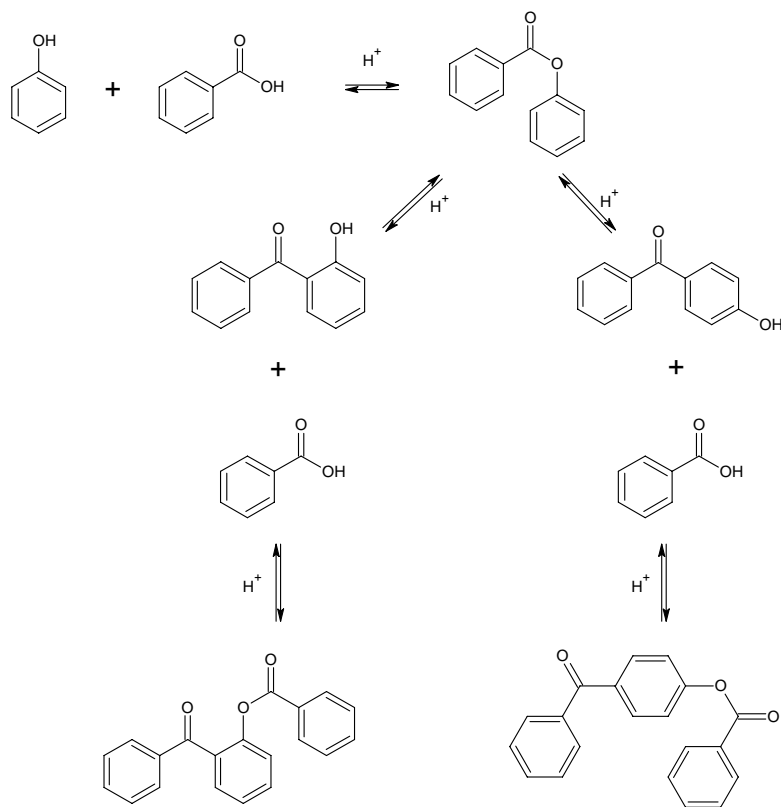


Figura 10.12. Andamento della conversione nel tempo a 160 e 200°C per le reazioni condotte con la zeolite HB-75.

Inoltre effettuando le reazioni a 200°C, oltre alla formazione degli stessi prodotti ottenuti a 160°C (fenilbenzoato, 2 e 4-idrossibenzofenone), si ha anche la formazione di prodotti ad alto peso molecolare (pesanti) derivanti da reazioni di esterificazione consecutive sui prodotti di acilazione. Infatti con la formazione del composto acilato, il gruppo idrossi torna libero di subire una ulteriore reazione di esterificazione.

Dagli andamenti ottenuti è quindi possibile ipotizzare uno schema di reazione (figura 10.13), che vede come prodotto primario il fenilbenzoato, che successivamente reagisce per dare la formazione dei composti di C-acilazione, 2 e 4-idrossibenzofenone. I prodotti pesanti si formano per esterificazioni successive del 2 e del 4-idrossibenzofenone.



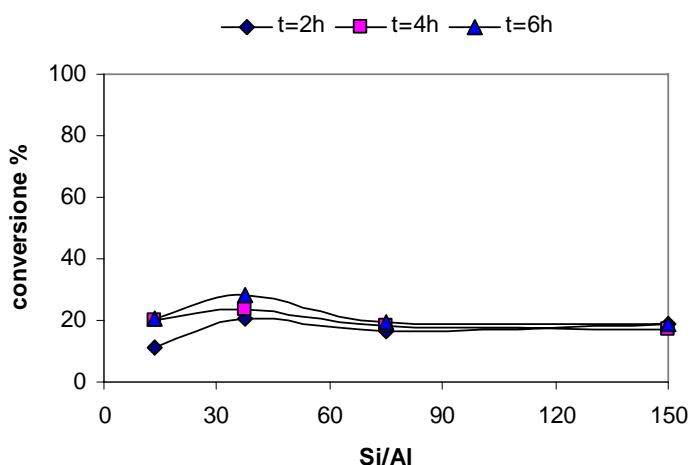
*Figura 10.23. Schema di reazione.*

### 10.3 Effetto del rapporto Si/Al

Il rapporto Si/Al è un parametro fondamentale che influenza le caratteristiche delle zeoliti. Infatti minore è questo rapporto, maggiore è la quantità di alluminio presente nel framework.

La quantità di alluminio determina il numero di siti acidi, ma una maggiore quantità di questi non significa una maggiore forza acida, esiste infatti una relazione inversa tra la forza ed il numero dei siti acidi. Esiste generalmente, per ogni reazione catalizzata da zeoliti, un compromesso ottimale tra il numero e la forza acida, quindi una quantità ottimale di alluminio, che determina la massima attività del catalizzatore.

Di seguito vengono riportati gli andamenti delle conversioni del fenolo al variare del rapporto Si/Al a diversi tempi di reazione, 2, 4 e 6 ore alle temperature di 160°C (figura 10.14) e 200°C (figura 10.15).



*Figura 10.34. Andamento della conversione del fenolo al variare del rapporto Si/Al a T160°C per tempi di 2, 4 e 6 ore.*

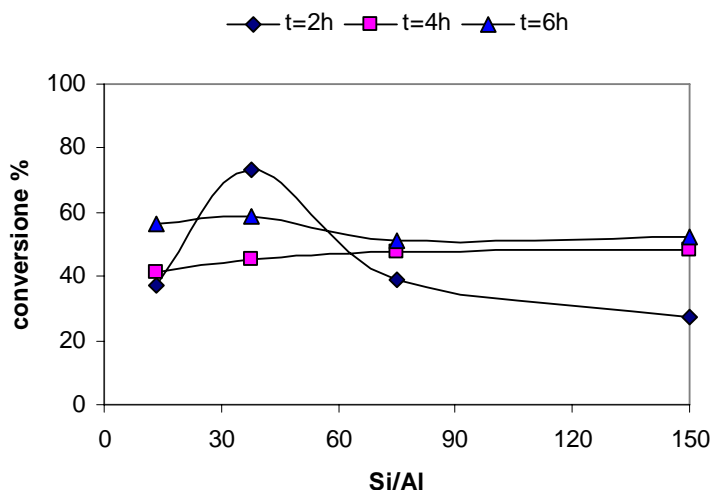


Figura 10.15. Andamento della conversione del fenolo al variare del rapporto Si/Al a T200°C per tempi di 2, 4 e 6 ore.

Come si può notare dagli andamenti in Figure 7.15 e 7.16, a 160°C la conversione del fenolo è nettamente inferiore a quella ottenuta a 200°C per tutti i catalizzatori utilizzati. Inoltre all'aumentare del tempo di reazione le curve tendono ad appiattirsi, indice del fatto che la reazione si avvicina all'equilibrio.

Da questi andamenti si ha un'ulteriore conferma della maggiore attività della zeolite con rapporto Si/Al pari a 37,5, infatti, tutte le curve presentano un massimo di conversione in corrispondenza della H $\beta$ -75. La maggiore attività è dovuta al compromesso ottimale detto precedentemente.

Ponendo in grafico le rese e le conversioni in funzione del rapporto Si/Al a 160°C per le reazioni a 2, 4, 6 ore si può notare che a questa temperatura la formazione dei due isomeri orto e para-idrossibenzofenone si ha solo dopo 6 ore di reazione. Dai grafici delle Figure 7.17, 7.18 e 7.19 si nota infatti che fino a 4 ore l'unico prodotto che si forma è il fenilbenzoato e solo dopo questo tempo si ha la comparsa anche dei prodotti secondari.

Analizzando i grafici risulta che le curve delle rese in fenilbenzoato e in 4-idrossibenzofenone seguono quella della conversione del fenolo, mentre la curva delle rese in 2-idrossibenzofenone ha un andamento differente.

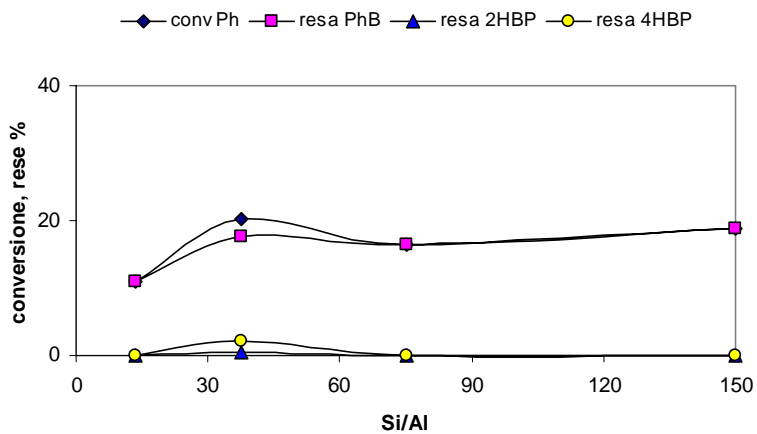


Figura 10.16. Andamento delle rese in funzione del rapporto Si/Al a T160°C e t2h.

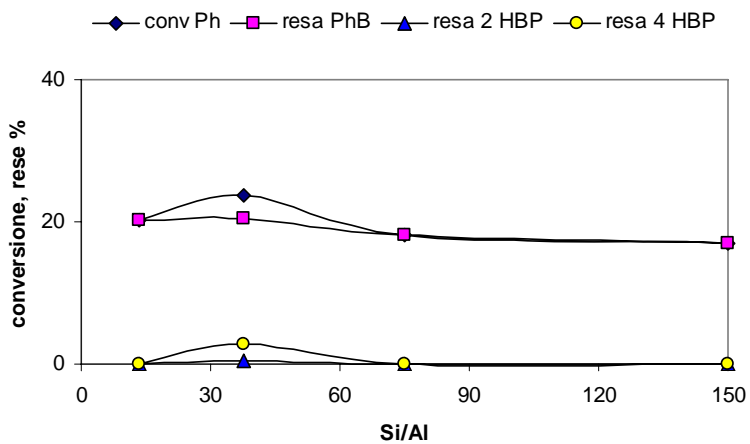


Figura 10.17. Andamento delle rese in funzione del rapporto Si/Al a T160°C e t4h.

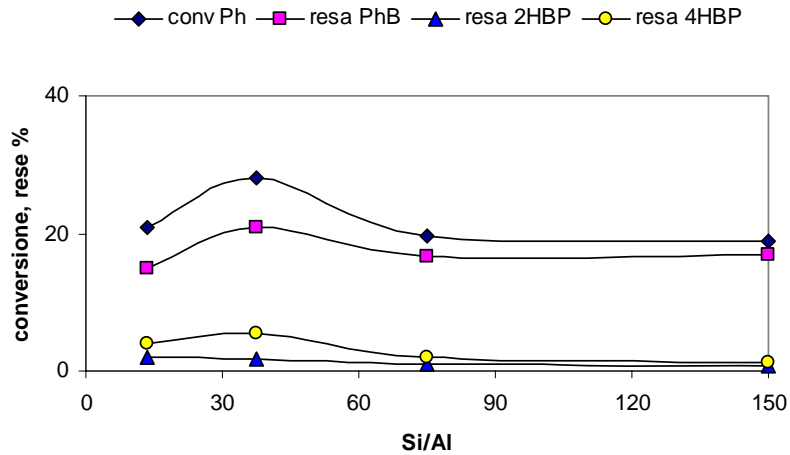


Figura 10.18. Andamento delle rese in funzione del rapporto Si/Al a T160°C e t6h.

Anche a 200°C gli andamenti sono tra loro simili ma si ha la formazione anche dei prodotti pesanti. Come per le reazioni effettuate a 160°C l'andamento della resa in p-idrossibenzofenone segue quelle della conversione del fenolo e della resa in fenilbenzoato, mentre il prodotto di acilazione in orto ha un andamento differente (figure 10.19, 10.20, 10.21).

A 200°C, già dopo 4 ore di reazione, si ha anche la formazione di prodotti pesanti (figure 10.20 e 10.21), derivanti dalla reazione di esterificazione degli isomeri orto e para con acido benzoico (Figura 10.13). Anche questi ultimi hanno origine da una reazione di esterificazione, quindi l'andamento delle rese in questi composti seguirà quello della formazione di fenilbenzoato.

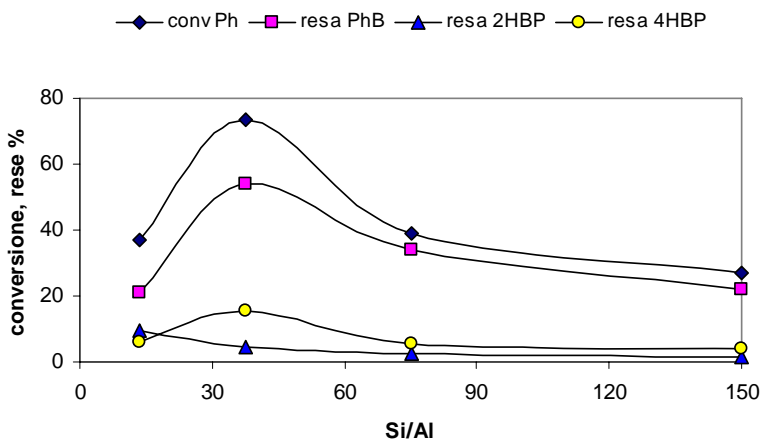
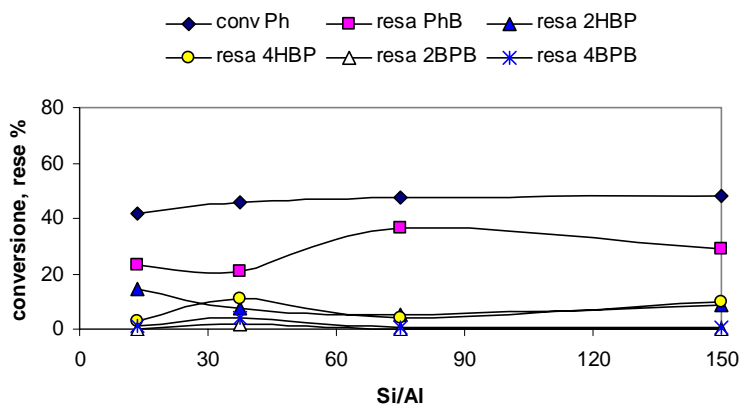


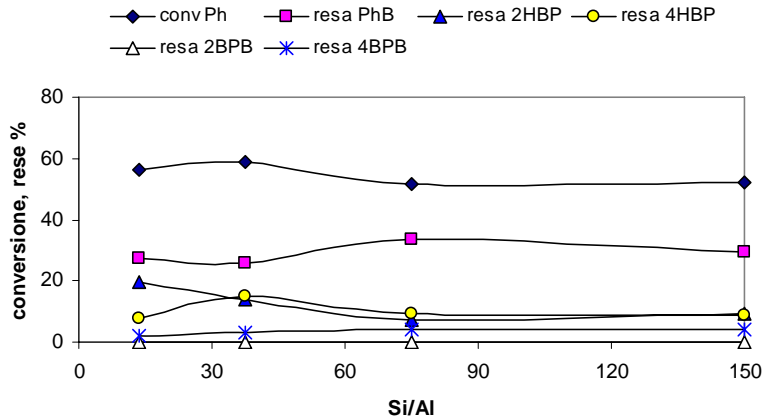
Figura 10.19. Andamento delle rese in funzione del rapporto Si/Al a  $T200^{\circ}\text{C}$  e  $t2h$ .



$t2h$ .

Figura 10.20. Andamento delle rese in funzione del rapporto Si/Al a  $T200^{\circ}\text{C}$  e  $t4h$ .





Figura

10.21 Andamento delle rese in funzione del rapporto Si/Al a T200°C e t6h.

#### 10.4 Reattività catalitica

Dal confronto della reattività iniziale si deduce la seguente scala di reattività:

H $\beta$ -75 > PbH > H $\beta$ -150 > H $\beta$ -300. Quindi, se si riporta l'attività iniziale in funzione del rapporto Si/Al, si ha un netto massimo in corrispondenza del rapporto intermedio Si/Al 37.5. Tale massimo può essere spiegato tenendo conto delle caratteristiche dei catalizzatori; il rapporto intermedio probabilmente rappresenta il miglior compromesso tra numero dei centri acidi (che è massimo nel caso del campione PbH) e loro forza (che è massima nel campione H $\beta$ -300). Ulteriori parametri che influenzano l'attività possono essere costituiti dalla accessibilità ai siti attivi da parte dei reagenti, o dalla velocità di controdiffusione dei prodotti verso la fase liquida. La presenza di una mesoporosità potrebbe favorire la diffusione di molecole particolarmente ingombranti; questo significa che col campione H $\beta$ -150 si potrebbe avere una migliore diffusione di reagenti e prodotti, e quindi un valore di "turnover frequency" superiore, essendo garantito un più veloce "ricambio" di reagenti sui centri attivi.

Le Figure 7.23-7.26 confrontano i valori di selettività ai diversi prodotti in funzione della conversione del fenolo; i prodotti di reazione sono: fenilbenzoato, 2-idrossibenzofenone (o *o*-idrossibenzofenone), 4-idrossibenzofenone (o *p*-idrossibenzofenone), e prodotti pesanti: *o*- e *p*-benzoilfenilbenzoato. Quando si è in presenza di schemi di reazione complessi (cioè con reazioni di tipo consecutivo) le

selettività dei diversi campioni si confrontano in funzione della conversione del fenolo, e non a parità di tempo.

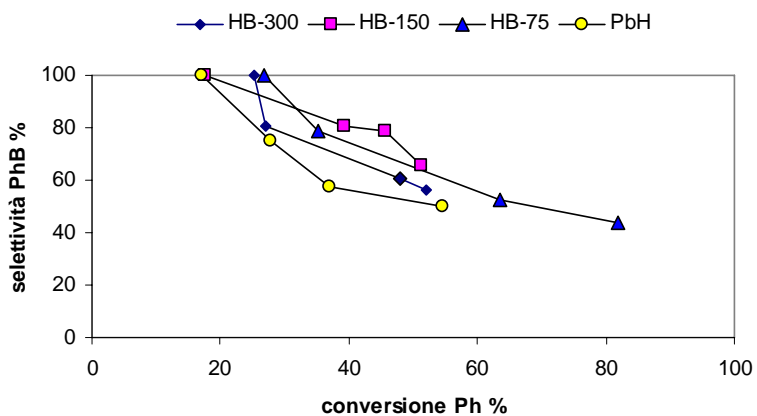


Figura 10.42. Selettività a fenilbenzoato in funzione della conversione del fenolo.

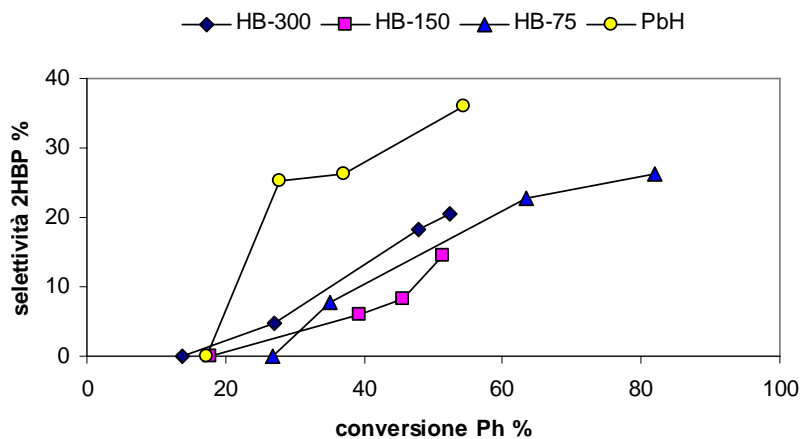


Figura 10.53 Selettività a o-idrossibenzenofenone in funzione della conversione di fenolo.

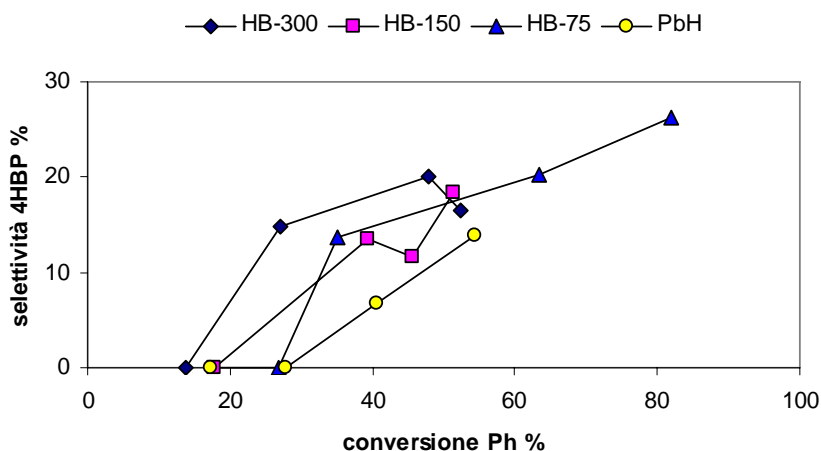


Figura 10.64. Selettività a *p*-idrossibenzoato in funzione della conversione di fenolo.

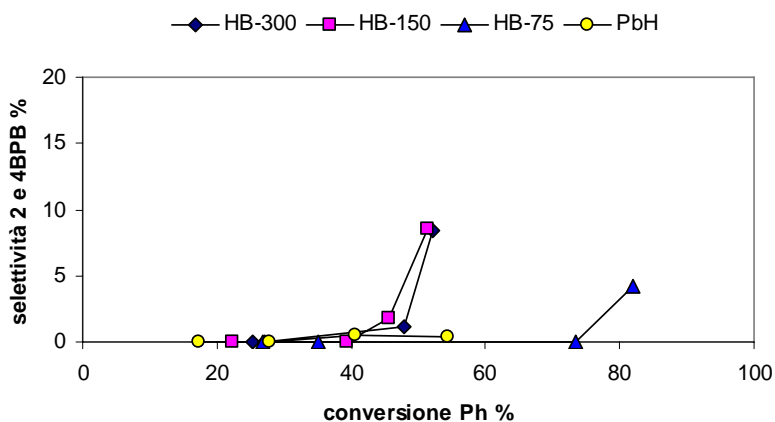


Figura 10.75 Selettività a *o*- e *p*-benzoilfenilbenzoato in funzione della conversione di fenolo.

Tutti i campioni hanno selettività totale a fenilbenzoato per bassi valori di conversione (figura 10.22); questo significa che il prodotto di esterificazione è l'unico prodotto primario della reazione. Questo fatto costituisce una differenza importante rispetto alla acilazione di Friedel-Crafts, con catalisi acida di Lewis, che porta invece alla formazione primaria del prodotto di acilazione sull'anello; infatti,  $AlCl_3$  forma un complesso con l'atomo di O, e impedisce quindi la formazione dell'estere. Al fine di

evidenziare se la acilazione diretta sull'anello aromatico sia possibile quando sull'atomo di O è presente un sostituito diverso dall'atomo di idrogeno (il metile nel caso dell'anisolo) sono state fatte prove alimentando anisolo ed acido benzoico. La reazione aveva ha alla formazione prevalente di metilbenzoato (prodotto della esterificazione dell'acido benzoico da parte di anisolo), e di (4-metossifenil)fenilmetanone come unico prodotto di C-acilazione. Questo indica che la acilazione sull'anello è possibile anche con le zeoliti, ma è molto più lenta della esterificazione, per cui a partire da fenolo avviene esclusivamente quest'ultima reazione. E' probabile che l'adsorbimento del fenolo sui centri acidi di Lewis porti ad un trasferimento di carica dall'anello aromatico alla superficie catalitica, e quindi a una disattivazione parziale dell'anello nei confronti della sostituzione elettrofila aromatica; si ottiene quindi come prodotto primario fenilbenzoato.

Gli andamenti delle curve sono tra loro simili, con una diminuzione all'aumentare della conversione, a causa della presenza di reazioni consecutive di trasformazione del fenilbenzoato. Tuttavia, si nota che i campioni PbH, H $\beta$ -150 e H $\beta$ -300, mostrano una velocità di diminuzione di selettività a fenilbenzoato, in funzione della conversione del fenolo, tra loro molto diversa; infatti, nel caso del campione PbH la diminuzione è molto più veloce che nel campione H $\beta$ -150, mentre il campione H $\beta$ -300 ha comportamento intermedio tra i due. Il confronto con il comportamento del campione H $\beta$ -75 è reso più difficile dal fatto che il primo valore di conversione misurato (in corrispondenza del quale si ha selettività totale a fenilbenzoato) è maggiore che per gli altri campioni; tuttavia, si può affermare che la velocità di scomparsa dell'estere è simile a quella del campione PbH. Queste prove indicano quindi che la probabilità che il fenilbenzoato, una volta che ha controdiffuso verso la fase liquida, torni a diffondere verso i centri attivi e a dare reazioni consecutive è funzione soprattutto della concentrazione dei centri acidi; maggiore è il numero di centri acidi, maggiore è la probabilità di avere trasformazione consecutiva del fenilbenzoato.

Le Figure 7.24 e 7.25 mostrano gli andamenti relativi alle selettività in *o*-idrossibenzofenone e *p*-idrossibenzofenone. In figura 10.25 vengono invece riportati gli andamenti relativi alla somma dei due prodotti "pesanti", cioè *o*- e *p*-benzoilfenilbenzoato; tra questi, l'isomero para è però quello prevalente.

Prima di discutere i dati sperimentali relativi alla selettività nei diversi prodotti formati per trasformazione consecutiva del fenilbenzoato, è utile riassumere quanto è

noto sulla trasposizione di Fries, e in genere sulla reattività di esteri aromatici. La reazione di Fries è utilizzata per la sintesi di idrossiarilchetoni, a partire da esteri arilici [1]. La trasformazione di esteri aromatici con catalizzatori di tipo acido di Lewis può avvenire secondo meccanismi diversi [2]:

- Bimolecolare (intermolecolare), in cui una molecola dell'estere funziona da acilante per una seconda molecola. Nel caso della catalisi acida di Lewis, questo viene ritenuto il meccanismo più importante. Nel caso del fenilbenzoato, la reazione avviene per trasformazione di questo a ione benzoilio,  $\text{Ph-C}^+=\text{O}$ , e al complesso  $\text{Ph-O-AlCl}_3$ ; il catione poi agisce da acilante sul fenilbenzoato stesso, con formazione di benzoilfenilbenzoato, mentre il complesso può dare luogo alla formazione di fenolo; si ottiene quindi la co-produzione di questi due composti. Reazioni successive possono avvenire sui due prodotti primari, dove il benzoilfenilbenzoato agisce da acilante sul fenolo, con la co-produzione di fenilbenzoato e idrossibenzofenone. L'idrossibenzofenone è quindi prodotto secondario della reazione.

- Monomolecolare (intramolecolare), in cui si ha un riarrangiamento interno (trasposizione di Fries); dal fenilbenzoato, il tipo di prodotto primario che si ottiene è funzione della temperatura; ad alta T, si ottiene in prevalenza l'isomero orto (*o*-idrossibenzofenone), mentre a bassa temperatura si ottiene soprattutto *p*-idrossibenzofenone [3]. Infatti, il complesso con l'acido di Lewis è abbastanza ingombrante da impedire l'accesso alla posizione orto. In catalisi acida eterogenea, invece, la trasposizione di Fries porta prevalentemente al prodotto di orto-C-acilazione [4,5].

- La decomposizione del fenilbenzoato a ione fenato e cloruro acilico, seguito dalla acilazione sull'anello (meccanismo monomolecolare di deacilazione-acilazione). Si ottiene solo idrossibenzofenone. Il meccanismo è simile a quello descritto al punto (a), tranne che in questo caso lo ione benzoilio che si forma agisce da acilante sull'anello del complesso  $\text{Ph-O-AlCl}_3$  (invece che su una seconda molecola di fenilbenzoato), per dare luogo a sua volta a un complesso che poi decompone a idrossibenzofenone. E' quindi ovvio che il meccanismo (a) e il meccanismo (c) avvengono assieme; per questo motivo l'idrossibenzofenone spesso viene ottenuto sia come prodotto primario (via meccanismo (c)), sia come prodotto secondario (via meccanismo (a)).

In catalisi acida di tipo Brønsted, invece, ed in particolare con zeoliti di tipo MFI [6], lo schema di reazione proposto include la idrolisi del fenilbenzoato a dare fenolo, che poi viene acilato dal fenilbenzoato stesso a dare *p*-idrossibenzofenone, mentre il riarrangiamento intramolecolare dà luogo alla formazione di *o*-idrossibenzofenone. La formazione di *p*-benzoilfenilbenzoato viene ottenuta per acilazione del fenilbenzoato su una seconda molecola di fenilbenzoato. In questo caso, l'ingombro sterico impedisce la formazione del prodotto pesante in orto (*o*-benzoilfenilbenzoato). In certi casi, la formazione prevalente di *p*-idrossibenzofenone è stata attribuita a fenomeni di selettività di forma, tipica delle zeoliti, che favoriscono la formazione del composto che ha minor ingombro sterico [7].

Per quanto riguarda i dati ottenuti, l'andamento delle selettività nei due isomeri dell'idrossibenzofenone indica che le diverse reazioni avvengono in modo tra loro parallelo, cioè fin dalla prima trasformazione del fenilbenzoato (che costituisce l'unico prodotto primario). Dagli andamenti, non è possibile dire se sono presenti sia meccanismi di tipo monomolecolare (trasposizione di Fries), che bimolecolari. Per capire la differenza tra i due tipi di reazione (mono e bimolecolare) sono necessarie prove a partire dal fenilbenzoato (descritte nel paragrafo seguente). La presenza della reazione tra fenilbenzoato e fenolo, a dare idrossibenzofenone, indica che la C-acilazione diretta sul fenolo è quindi più veloce se attuata con fenilbenzoato come reagente piuttosto che con acido benzoico. Il fenilbenzoato, quando presente in quantità relativamente elevate, può venire ri-adsorbito sulla superficie catalitica tramite un atomo di ossigeno. In questo modo si ha l'indebolimento del legame estereo, che porta ad un aumento della carica positiva del carbonio carbonilico. Si avrà così l'attacco del carbocatione acilico sull'anello aromatico, con formazione di idrossibenzofenone.

Da quanto è emerso dalle prove effettuate, gli andamenti delle selettività nei prodotti e nei sotto-prodotti si possono interpretare in due modi distinti: considerando le differenze morfologiche o di acidità dei catalizzatori investigati.

### **10.5 Differenze morfologiche dei catalizzatori**

Una ipotesi per spiegare i dati ottenuti è che il maggior contributo alla formazione di *o*-idrossibenzofenone sia dato dalla trasposizione intramolecolare di Fries, mentre il prodotto para venga ottenuto principalmente per reazione bimolecolare. In questo caso, la distribuzione dei prodotti ottenuti per trasformazione consecutiva del fenilbenzoato potrebbe essere influenzata dalle caratteristiche di morfologia/porosità della zeolite. Minore è il grado di mesoporosità della zeolite, maggiore è la selettività al prodotto di riarrangiamento monomolecolare, cioè l'*o*-idrossibenzofenone. Se invece si è in presenza di un elevato volume mesoporoso, allora vi è un contributo relativamente meno importante nella formazione di questo prodotto, a favore della formazione di prodotti che coinvolgono reazioni di tipo bimolecolare, e quindi stati di transizione più "ingombranti", che avrebbero difficoltà a formarsi all'interno della microporosità. Questo è quello che avviene nel caso dei campioni PbH, H $\beta$ -75 e H $\beta$ -150; il primo catalizzatore dà luogo alla formazione preferenziale di *o*-idrossibenzofenone, il terzo di prodotti pesanti.

Diverso è il discorso relativo al campione H $\beta$ -300, che mostra selettività relativamente elevate a *p*-idrossibenzofenone e a prodotti pesanti. In questo caso la presenza di una struttura microporosa ordinata e regolare, all'interno di cristalli più grandi, potrebbe favorire per effetto di shape-selectivity sul prodotto la formazione del prodotto di trasformazione del fenilbenzoato meno ingombrante, cioè il *p*-idrossibenzofenone; in altre parole, l'effetto sulla selettività di forma potrebbe in questo caso essere più importante sul prodotto piuttosto che sullo stato di transizione.

### **10.6 Differenze di acidità tra i catalizzatori**

Vi è un'interpretazione alternativa per gli andamenti di selettività, che correla la distribuzione dei prodotti alla natura della interazione tra reagenti e catalizzatore, e alle caratteristiche di forza acida. In letteratura, la formazione preferenziale di prodotti di orto-C-acilazione, idrossialchilazione e alchilazione su fenolo o derivati del fenolo con acidi, aldeidi o alcoli è attribuita a diversi fattori:

1) La formazione di uno stato di transizione stabilizzato dalla interazione tra l'atomo di O dell'agente acilante (o idrossialchilante, o alchilante) e il protone del gruppo OH del fenolo, che avvicina la specie reattiva alla posizione orto dell'anello [8-9]. Tale ipotesi, tuttavia, non è facilmente correlabile con un ruolo dei centri acidi di Lewis.

2) La presenza di una interazione tra l'atomo di O e centri acidi di Lewis che porta ad un orientamento ortogonale del fenolo adsorbito rispetto alla superficie catalitica, a causa di una repulsione tra l'anello aromatico e gli atomi di O del catalizzatore [5]; in questo modo, la posizione para viene a trovarsi troppo lontana dalla superficie catalitica, e quindi anche dalla molecola adsorbita di acilante. Questo modello, tuttavia, è valido soprattutto nel caso di ossidi basici, in cui l'atomo di O è fortemente nucleofilo (modello di Tanabe) [10].

3) La coordinazione dell'anello aromatico ai centri acidi di Lewis potrebbe rendere meno importanti effetti di delocalizzazione della carica positiva nell'anello stesso; verrebbero quindi ad assumere importanza maggiore effetti mesomerici portati dal gruppo idrossi, limitati alla stabilizzazione della carica positiva sulla medesima posizione dell'anello; questa si verrebbe a formare in seguito alla sostituzione in posizione orto [11].

## **10.7 Prove di reattività da fenilbenzoato**

Al fine di confermare le ipotesi fatte in merito allo schema di formazione dei prodotti nella reazione tra fenolo e acido benzoico, sono state fatte prove alimentando direttamente fenilbenzoato con la zeolite H $\beta$ 75. I risultati sono riassunti in figura 10.26.



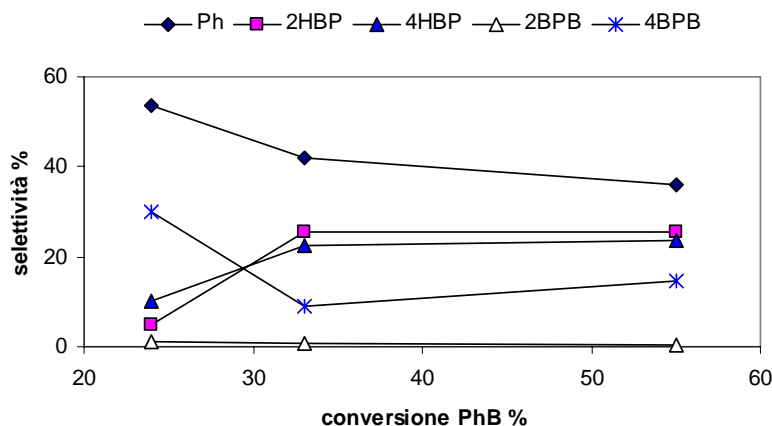


Figura 10.86. Andamenti delle selettività rispetto alla conversione per le prove effettuate a partire da fenilbenzoato.

Si osserva che per bassi tempi di reazione si ha la formazione di fenolo e di benzoilfenilbenzoato come prodotti prevalenti; pertanto, è probabile che essi vengano co-prodotti dalla reazione di benzoilazione da parte del fenilbenzoato su una seconda molecola di fenilbenzoato. Successivamente, la selettività in entrambi i prodotti diminuisce, con aumento della selettività ai due isomeri dell'idrossibenzofenone. Questo significa che avviene la benzoilazione da parte del fenilbenzoato sul fenolo a dare come prodotti secondari *o*- e *p*-idrossibenzofenone; questa reazione tuttavia porta alla co-produzione di fenolo, per cui non spiega la diminuzione di selettività a fenolo. Una seconda reazione è la benzoilazione di fenolo da parte di benzoilfenilbenzoato, con formazione di idrossibenzofenoni (isomeri) e fenilbenzoato; questa quindi potrebbe giustificare la diminuzione di selettività a fenolo.

Sulla base delle prove realizzate a partire da fenolo e acido benzoico, ci saremmo aspettati la formazione di *o*-idrossibenzofenone come prodotto primario, per trasposizione di Fries intramolecolare del fenilbenzoato. Al contrario, l'andamento delle selettività indica chiaramente che esso è un prodotto secondario, e che quindi non si forma direttamente dal fenilbenzoato, o che perlomeno la sua formazione non coinvolge solamente questo reagente. E' possibile che a causa della elevata concentrazione di fenilbenzoato la velocità della reazione tra due molecole di estere è maggiore della trasposizione intramolecolare. Potrebbe però anche essere che nelle condizioni utilizzate le reazioni bimolecolari siano cineticamente molto più favorite

rispetto a quelle intramolecolari. Se è così, questo significa che anche nella reazione tra fenolo ed acido benzoico la formazione di *o*-idrossibenzofenone (come quella dell'isomero para) avviene non tanto per trasposizione di Fries, quanto piuttosto per reazione di C-acilazione diretta.

I dati sembrano pertanto indicare che la differenza di selettività nei due isomeri dell'idrossibenzofenone non siano riconducibili ad un effetto della porosità (micro e mesoporosità), quanto piuttosto alle differenze di acidità, ed in particolare al ruolo dei centri acidi di Lewis. Infatti, l'ipotesi di un ruolo della porosità è valida solo in presenza di una competizione tra reazioni di tipo monomolecolare e reazioni bimolecolari per la formazione rispettivamente di *o*- e *p*-idrossibenzofenone.

I dati ottenuti alimentando direttamente fenilbenzoato permettono ora di ipotizzare uno schema di reazione più completo del precedente (figura 10.27):

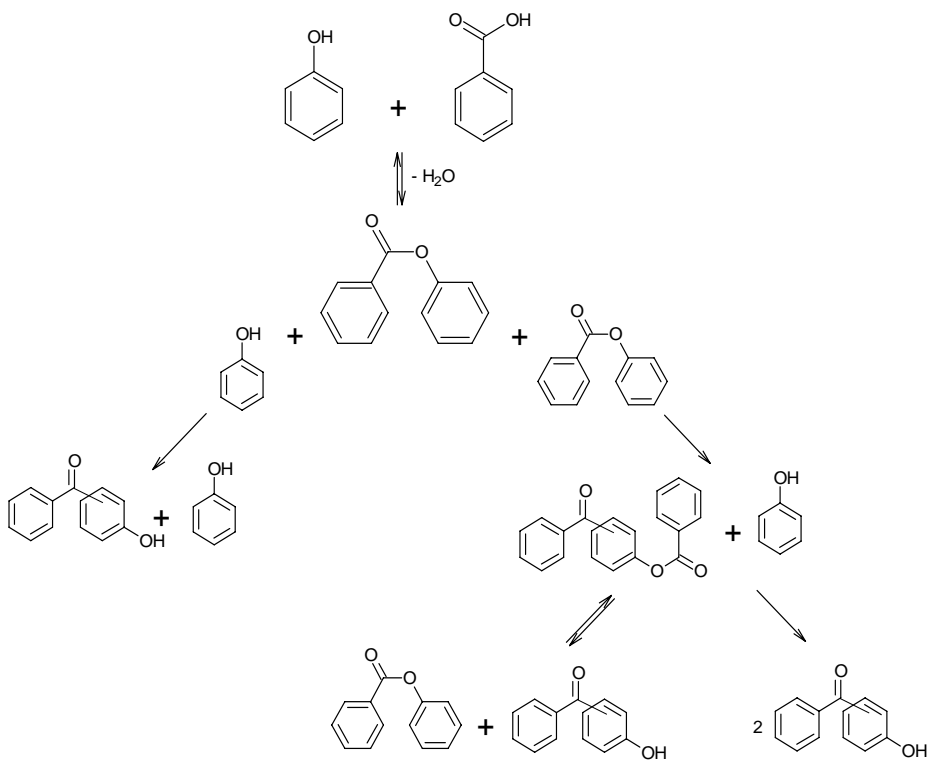


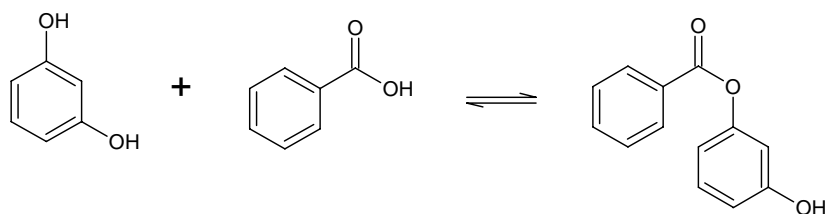
Figura 10.27 Schema di reazione complessivo.

## 10.8 Resorcinolo e catecolo

Dopo aver preso in esame come reagente modello il fenolo siamo passati a studiare molecole aventi due gruppi idrossi come sostituenti sull'anello benzenico. Le molecole prese in considerazione sono resorcinolo (1-3 diidrossibenzene) e catecolo (1-2 diidrossibenzene). I catalizzatori usati sono la PbH e la HB150 usate anche nello studio della reazione con fenolo.

### 10.8.1. Resorcinolo

Il resorcinolo reagisce con acido benzoico per formare il resorcinolomonobenzoato (3-idrossifenilbenzoato) secondo la seguente reazione:



Il primo parametro investigato è la variazione della conversione in funzione del tempo a temperatura costante.

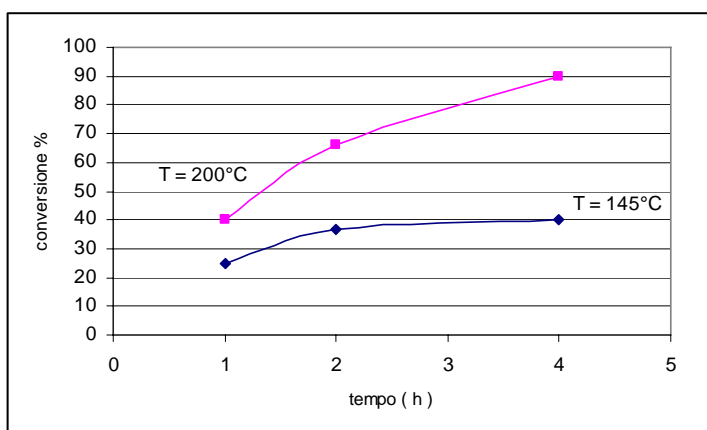
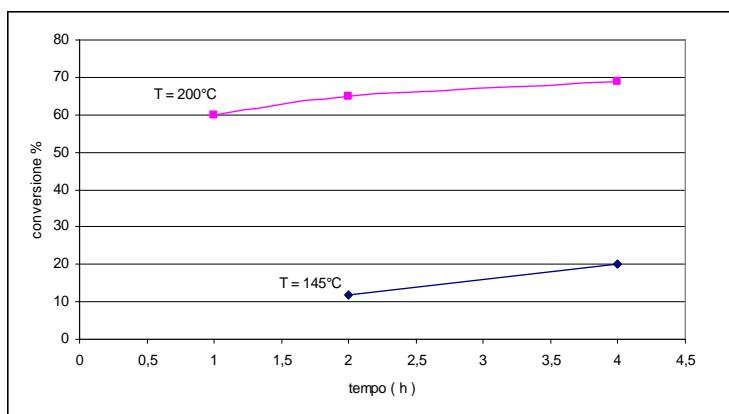


Figura 10.28 Andamento della conversione del resorcinolo nella reazione con acido benzoico, in funzione del tempo di reazione, a  $T = 200^{\circ}\text{C}$  per la zeolite PbH.

Dal grafico si vede che all'aumentare del tempo di reazione e della temperatura aumenta la conversione che poi tende ad assumere un valore costante. Questo andamento è simile a entrambe le temperature.



*Figura 10.29 Andamento della conversione del fenolo nella reazione con acido benzoico, in funzione del tempo di reazione, a 145 °C e 200 °C, per la zeolite H-β 150.*

La variazione della conversione del resorcinolo in funzione del tempo a temperatura costante per la zeolite H-β 150 ha andamento analogo alla zeolite PbH.

Dal confronto dei due grafici vediamo che la zeolite H-β 25 sembra essere la più reattiva; infatti ad entrambe le temperature la conversione del resorcinolo in presenza di PbH è maggiore. Questo si discosta da quanto avviene per il fenolo in cui la conversione maggiore si ottiene usando la zeolite H-β150. In ogni caso nessuno dei due catalizzatori usati sembrano siano disattivati a fine reazione.

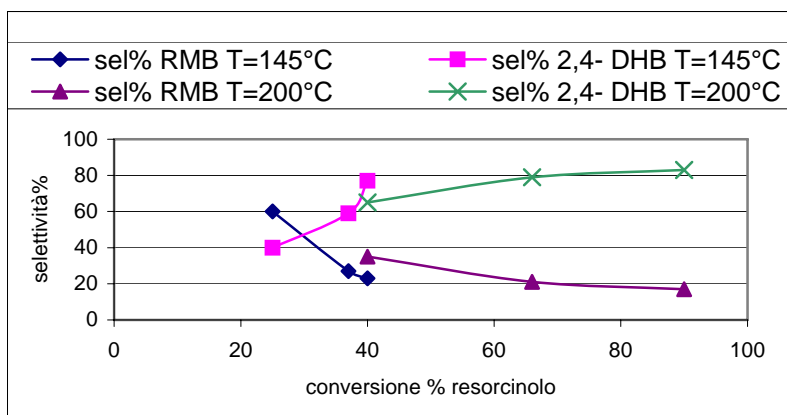


Figura 10.30. Andamento delle selettività in funzione della conversione a  $T=145^{\circ}\text{C}$  ed a  $T = 200^{\circ}\text{C}$  per la zeolite Si/Al 12.

In figura 10.30 è riportato l'andamento delle selettività in funzione della conversione del resorcinolo. Dal grafico vediamo che ad entrambe le temperature la selettività a resorcinolomonobenzoato diminuisce all'aumentare della conversione del fenolo a favore della formazione del 2-4 diidrossibenzofenone. Da questo andamento possiamo dedurre che la formazione del prodotto trasposto è una reazione consecutiva alla reazione di formazione del prodotto estereo ed è favorita alle alte temperature.

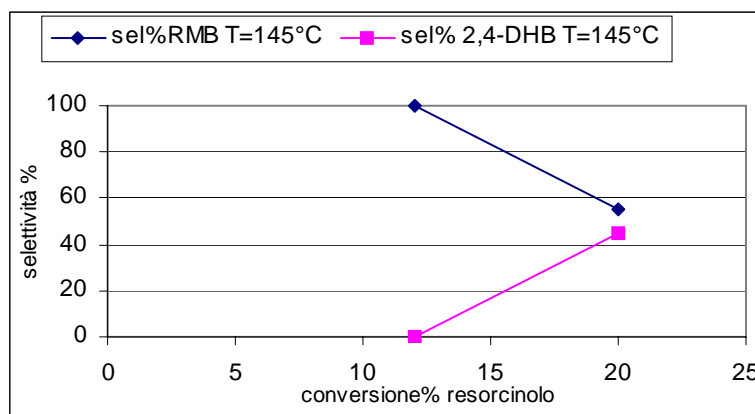


Figura 10.31. Andamento della selettività in funzione della conversione a  $T = 145^{\circ}\text{C}$  per zeolite Si/Al 75

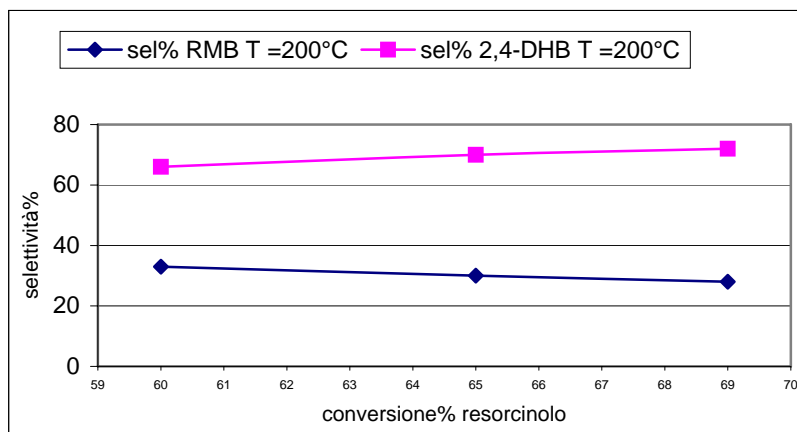


Figura 10.32. Andamento della selettività in funzione della conversione a  $T=200^{\circ}\text{C}$  per la zeolite Si/Al 75.

Le figure 16 e 17 mostrano le selettività verso la conversione del resorcinolo per la zeolite Si/Al 75.

Per entrambe le zeoliti a temperatura  $200^{\circ}\text{C}$  si ottiene un'alta selettività in 2,4-diidrossibenzofenone ed inoltre a differenza del fenolo non c'è la possibilità di distinguere il prodotto trasposto in posizione 2 o in posizione 4 perché nel caso del resorcinolo questo prodotto è sempre il 2,4-diidrossibenzofenone. In questo caso è difficile quindi dire se la trasposizione avviene con meccanismo intra o intermolecolare come nel caso del fenolo. Notiamo anche l'assenza di prodotti pesanti perché probabilmente il 2,4-diidrossibenzofenone è una molecola molto stabile a causa della formazione di un legame idrogeno tra l'ossigeno del carbonile e l'idrogeno del gruppo idrossi in posizione para rispetto ad esso. Sembra che sia il prodotto favorito.

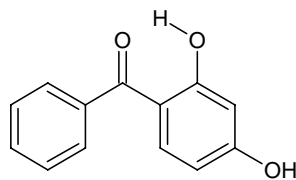


Figura 10.32. Struttura del 2,4-diidrossibenzofenone.

Probabilmente all'interno della zeolite H- $\beta$  150 che è la più cristallina e al cui interno avvengono le reazioni bimolecolari si forma anche parte del

resorcinolodibenzoato che però con molta probabilità reagisce di nuovo con una molecola di resorcinolo per formare RMB ed 2,4-DHB.

### 10.8.2. Resorcinolo monobenzoato.

Anche in questo caso abbiamo fatto delle prove alimentando direttamente resorcinolo monobenzoato per confermare le nostre ipotesi sulla reazione di acilazione e sulla trasposizione di Fries. Le prove sono state fatte variando la temperatura di reazione e portando avanti la reazione per due ore. I risultati sono discussi nelle figure seguenti.

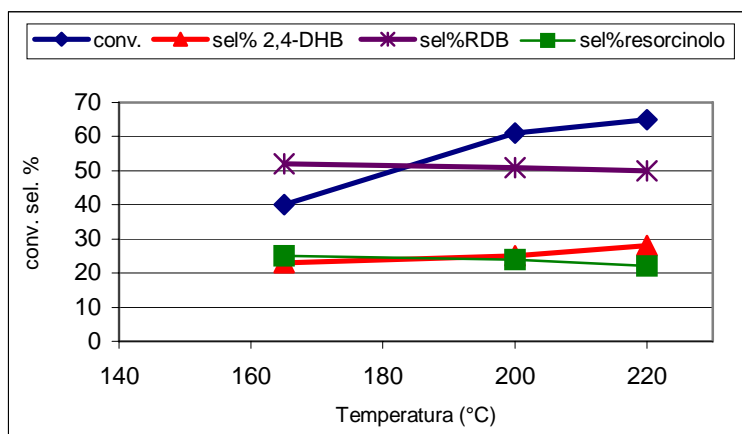


Figura 10.33 Effetto della temperatura sulla conversione e sulla selettività nei prodotti, per la reazione di Fries a partire da RMB. Zeolite PbH.

Notiamo che alimentando direttamente resorcinolomonobenzoato si forma anche il resorcinolodibenzoato che è il nostro prodotto pesante.

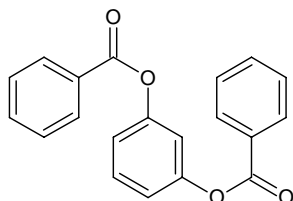


Figura 10.34 Struttura del resorcinolodibenzoato.

Il grafico sovrastante ci mostra che all'aumentare della temperatura aumenta sia la conversione del resorcinolo che la selettività a 2-4diidrossibenzofenone mentre le selettività a resorcinolo che a resorcinolodibenzoato diminuiscono leggermente.

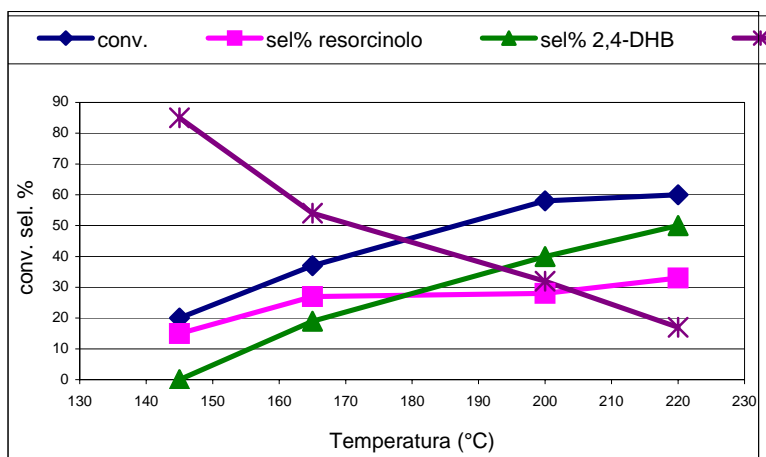


Figura 10.35 Effetto della temperatura sulla conversione e sulla selettività nei prodotti, per la reazione di Fries a partire da RMB. Zeolite HB150

In figura 10.35 vediamo che all'aumentare della temperatura aumentano sia la conversione del resorcinolo che le selettività relative al resorcinolo e 2,4-diidrossibenzofenone, mentre la selettività a resorcinolo dibenzoato diminuisce.

Gli andamenti di questi grafici sono molto simili a quelli del fenilbenzoato l'unica differenza che si nota è che mentre nel caso del fenilbenzoato la selettività a fenolo diminuiva all'aumentare della temperatura qui la selettività del resorcinolo aumenta. Questo è dovuto alla diversità dei prodotti pesanti che si formano. Nel caso del fenolo il prodotto pesante è il benzoilfenil benzoato che porta alla formazione di benzofenone e acido benzoico, invece dal resorcinolodibenzoato si può formare di nuovo resorcinolo e questo provoca il suo aumento in selettività.



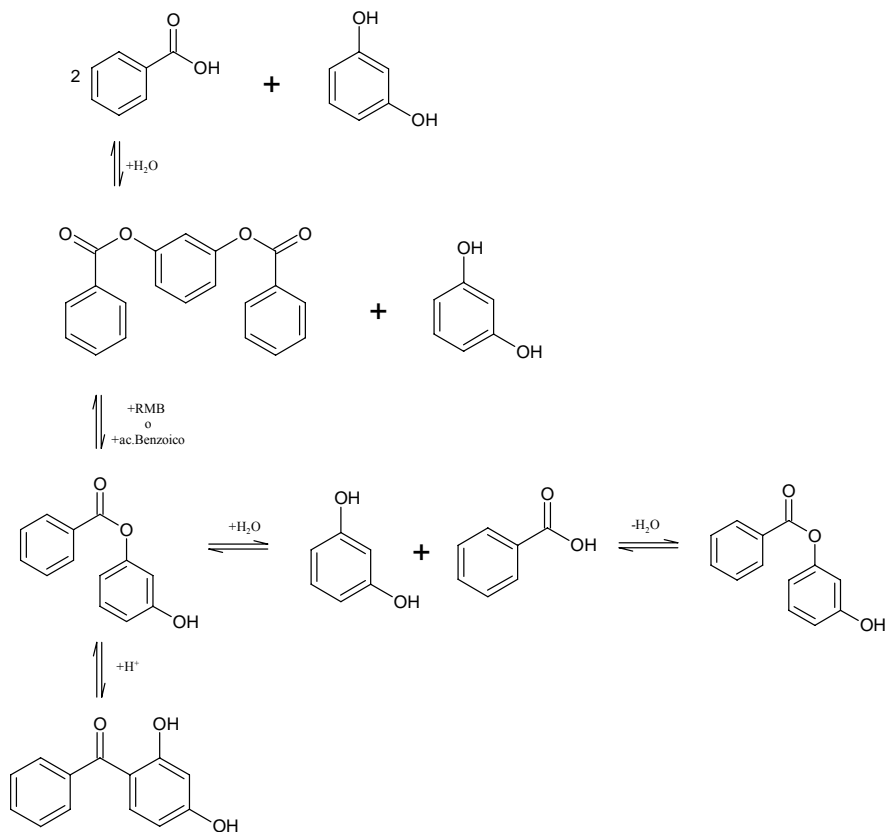
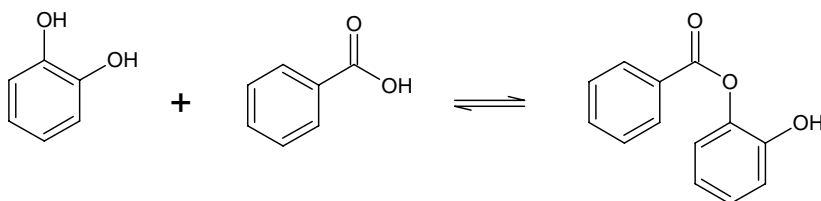


Figura 10.36 Schema di reazione.

### 10.8.3. Catecolo

L'ultima molecola presa in considerazione è il 1,2-diidrossibenzene comunemente chiamato catecolo.

Il catecolo reagisce con l'acido benzoico per formare il 2-idrossibenzofenone secondo la seguente reazione:



Il primo parametro investigato è la conversione del catecolo in funzione del tempo. I catalizzatori presi in considerazione sono gli stessi usati per le altre reazioni.

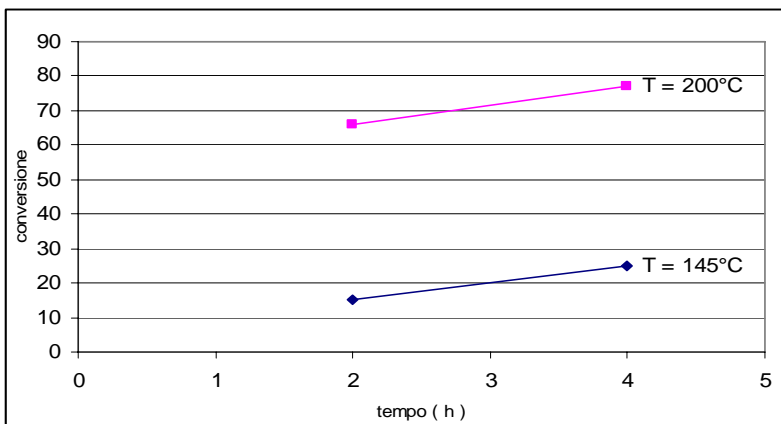


Figura 10.37 Andamento della conversione del catecolo nella reazione con acido benzoico, in funzione del tempo di reazione, a  $T = 145^{\circ}\text{C}$  e  $T = 200^{\circ}\text{C}$  per la zeolite H- $\beta$  25.

Dal grafico si nota che all'aumentare del tempo di reazione e della temperatura aumenta la conversione del catecolo.

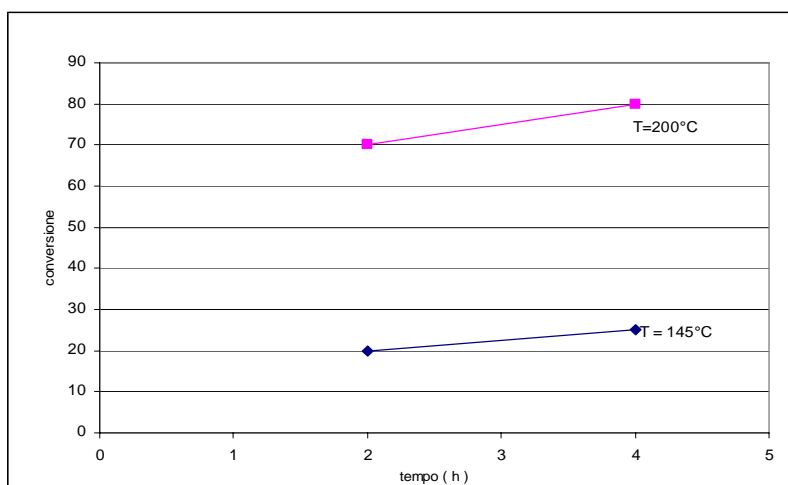


Figura 10.38 Andamento della conversione del catecolo nella reazione con acido benzoico, in funzione del tempo, a  $T = 145^{\circ}\text{C}$  e  $T = 200^{\circ}\text{C}$  per la zeolite H- $\beta$  150.

Anche in questo caso vediamo che all'aumentare del tempo di reazione e della temperatura aumenta la conversione del catecolo.

Dal confronto dei due grafici vediamo che a parità di temperatura e tempo di reazione la zeolite H-β150 è più attiva.

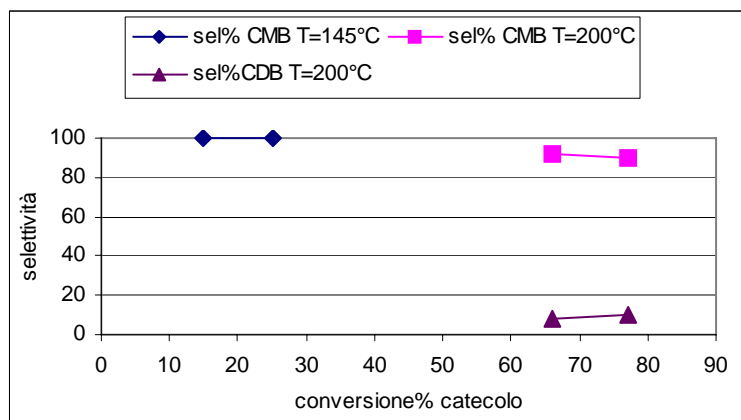


Figura 10.39 Andamento della selettività in funzione della conversione a  $T=145^{\circ}\text{C}$  e  $T=200^{\circ}\text{C}$  per la zeolite Si/Al 12.

In figura 10.39 è riportato l'andamento della selettività in funzione della conversione del catecolo per la zeolite Si/Al 12. Alla temperatura di  $145^{\circ}\text{C}$  vediamo che la selettività a catecolo monobenzoato è 100%, quindi è l'unico prodotto che si forma. Alla temperatura di  $200^{\circ}\text{C}$  la selettività a CMB diminuisce leggermente perché si forma anche un prodotto pesante che è stato identificato con il GC-MS come 1,2-fenilenedibenzoato. Questo prodotto si forma dal catecolo monobenzoato per successiva esterificazione.

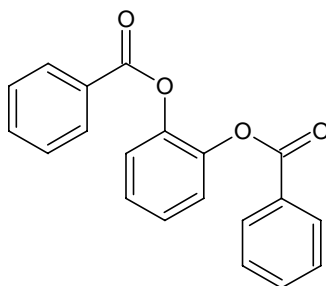


Figura 10.40 Struttura del 1,2-fenilene dibenzoato (catecolo dibenzoato).

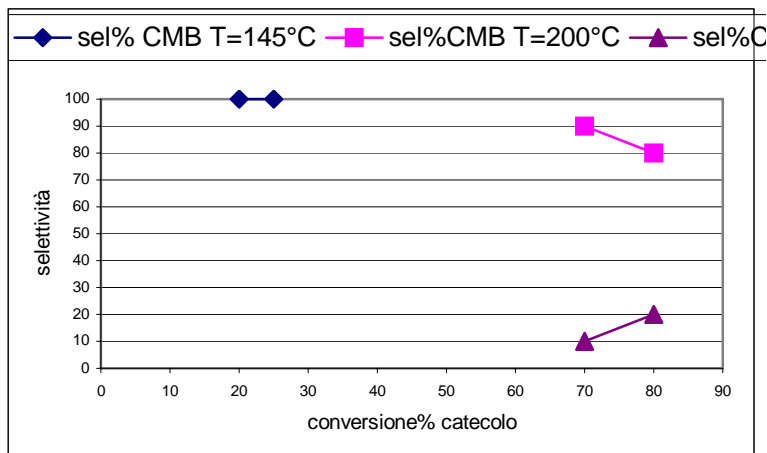


Figura 10.41 Andamento della selettività in funzione della conversione a  $T=145^{\circ}\text{C}$  e  $T=200^{\circ}\text{C}$  per la zeolite Si/Al 75.

La figura 10.41 mostra l'andamento della selettività in funzione della conversione del catecolo per la zeolite Si/Al 75. Dal grafico vediamo che la selettività a catecolo monobenzoato è del 100% alla temperatura di  $145^{\circ}\text{C}$  mentre a  $200^{\circ}\text{C}$  diminuisce a causa della formazione del prodotto pesante.

Confrontando i due grafici vediamo che gli andamenti delle reazioni sono molto simili e cambiando catalizzatore la distribuzione dei prodotti non cambia a differenza di quanto avveniva per il fenolo.

Abbiamo notato che il (2,3-diidrossifenil)(fenil)metanone, che è il nostro prodotto trasposto, non si forma in nessun caso.

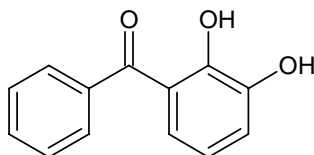
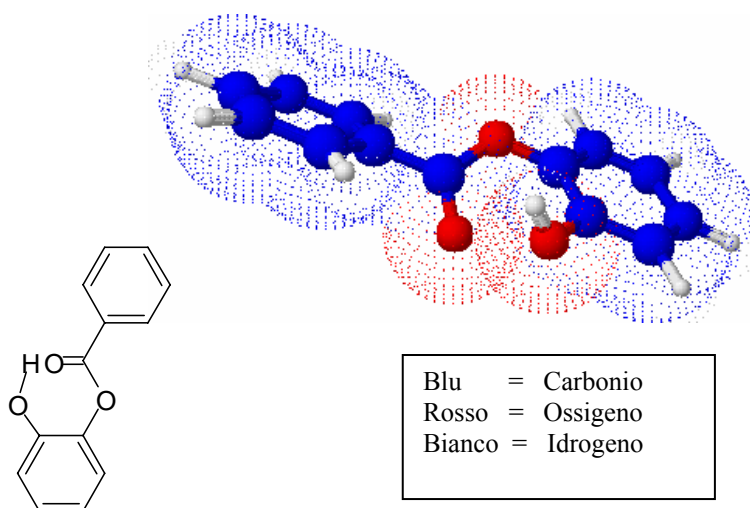


Figura 10.42 Struttura del (2,3-diidrossifenil)(fenil)metanone.

La formazione di questo prodotto non avviene perché l'estere viene stabilizzato tramite legame ad idrogeno tra il gruppo carbonilico e il gruppo idrossi in posizione 2 [12].



*Figura 10.43 Struttura in 3D del Catecolo monobenzoato.*

#### **10.8.4. Catecolo monobenzoato**

Per studiare le reazioni consecutive avremmo dovuto alimentare direttamente catecolo monobenzoato e procedere in maniera analoga a quanto è stato fatto per il fenolo ed il resorcinolo. Questo non è stato possibile farlo in quanto il catecolo monobenzoato non è un prodotto commerciale. Per ottenerlo avremmo dovuto sintetizzarlo in laboratorio partendo da catecolo e acido benzoico e poi una volta ottenuto il prodotto separarlo dai reagenti non convertiti e dai sottoprodotti tramite colonna in silice e poi cristallizzarlo cercando di ottenere cristalli il più grande possibile.

## **10.9 Bibliografia**

- [1] P. Marion, R. Jacquot, S. Ratton, M. Guisnet, in “Zeolites for Cleaner Technologies”, Imperial College Press, London (2002), p. 28
- [2] A.H. Blatt, Chem. Rev., 27 (1940) 413
- [3] Morrison, Boyd “Organic Chemistry”, Allyn and Beacon, Ed (1962).
- [4] C.L. Padro, M.E. Sad, C.R. Apesteguia, Catal. Today, in stampa
- [5] G. Sartori, R. Maggi, Chem. Rev. 106 (2006) 1077.
- [6] A. Vogt, H.W. Kouwenhoven, R. Prins, Appl. Catal A, 123 (1995) 37.
- [7] Y. Pouilloux, J.P. Bodibo, I. Neves, M. Gubelmann, G. Perot, M. Guisnet, in “Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II”, Elsevier, Amsterdam ( 1991) p. 513.
- [8] I. Neves, F. Jayat, P. Magnoux, G. Perot, F.R. Ribeiro, M. Gubelmann, M. Guisnet, J. Molec. Catal., 93 (1994) 169.
- [9] T. Morozumi, M. Komiyama, J. Mol. Catal., 69 (1991) 339.
- [10] K. Tanabe and T. Nishizaki, Proc. 6<sup>th</sup> Intern. Congress Catal., (1976), 863
- [11] K. K. Cheralatan, I. S. Kumar, M. Palanichamy, V. Murugesan, Appl. Catal. A, 241 (2003) 247.
- [12] A. U. Moozyckine, D. M. Davies, J.Chem. Soc., Perkin Trans. 2, (2002) 1158.

## **CAPITOLO 11**

### **Conclusioni**

In questo lavoro di dottorato sono state presi in considerazione diversi problemi legati all'impatto ambientale dei processi industriali attualmente utilizzati nella chimica fine e degli intermedi. L'obiettivo, in senso più generale, è di sviluppare nuovi processi a basso impatto ambientale che allo stesso tempo permettano una buona redditività.

Nel primo caso si è trovata una nuova possibile via di sintesi dei metilendiossibenzeni, intermedi molto usati nel campo dei pesticidi. E' stato possibile determinare la nuova via di sintesi anche se le rese e le selettività attuali non sono ancora competitive se paragonate con quelle ottenute con gli attuali processi. Sarà quindi necessario continuare lo studio per riuscire a determinare condizioni e catalizzatori migliori per questo processo.

La parte più importante di questo lavoro è stata dedicata allo studio di una reazione molto importante nella chimica degli intermedi e delle specialità. La reazione di Fries. È stato possibile constatare come in catalisi eterogenea la reazione proceda in maniera diversa rispetto alle condizioni omogenee sia per quanto riguarda la conversione dei reagenti sia nei confronti della stereochimica della reazione.

In particolare, con zeoliti di tipo Beta, è stata riscontrata una variazione di selettività in funzione del tipo di sito acido. Sembra infatti che variando il rapporto tra i centri acidi di Brønsted e di Lewis si riesca a "direzionare" la reazione di acilazione in posizione orto o para rispetto al gruppo ossidrilico.

Questa caratteristica è molto importante in quanto il meccanismo di reazione della reazione di Fries non è ancora oggi chiarito e poter verificare l'influenza del tipo di sito sulla selettività nei confronti delle molecole acilate può dare utili

informazioni sul tipo di adsorbimento della molecola reagente, e quindi sulla sua attivazione, e sul tipo di intermedio coinvolto nella reazione.

Inoltre riuscire a massimizzare la selettività nella molecola acilata desiderata permetterebbe, nell'ottica dello sviluppo industriale, di abbassare notevolmente i costi di separazione a valle dello stadio di reazione, diminuendo così i costi di processo e rendendo lo stesso competitivo con i processi attuali.