



OSSIDAZIONE DI ALCOLI PROMOSSA DA ORO IN UN MICROREATTORE: STUDIO CINETICO E MODELLISTICO

L'attività legata al premio “Miglior Tesi di Laurea nel campo della Chimica Industriale 2022” della Divisione di Chimica Industriale ha riguardato l'impiego di un microreattore per lo studio cinetico della reazione di ossidazione selettiva di alcoli primari. L'attività sperimentale è stata combinata ad una descrizione matematica del processo di ossidazione nel microreattore.

Il lavoro per il quale ho ricevuto il premio per la “Miglior Tesi di Laurea nel campo della Chimica Industriale 2022” riguarda l'attività di ricerca svolta durante il mio tirocinio per il conseguimento della laurea magistrale presso i laboratori del NICL (Naples Industrial Chemistry Laboratory) dell'Università “Federico II” di Napoli e di Industrial Chemistry and Reaction Engineering dell'Åbo Akademi, università sita nella città di Turku, in Finlandia. La ricerca ha riguardato lo studio cinetico della reazione di ossidazione selettiva di alcoli primari per la sintesi di aldeidi catalizzata da oro in un microreattore.

Le aldeidi sono degli importanti intermedi impiegati nell'industria chimica per la produzione di plasticizzanti, lubrificanti, adesivi e altri numerosi prodotti finiti. La strategia sintetica tradizionale per la sintesi di aldeidi da alcoli primari prevede l'utilizzo di agenti ossidanti a base di cromo [1], estremamente nocivi per l'uomo e l'ambiente. Industrialmente, le aldeidi sono prodotte per reazioni di idroformilazione, nelle quali un'olefina, ottenuta da distillazione del petrolio, reagisce con gas di sintesi in presenza di un catalizzatore omogeneo (tipicamente un complesso del rutenio o del cobalto). L'utilizzo di un catalizzatore eterogeneo abbatterebbe i costi di processo, principalmente legati alla separazione del prodotto finito dalla miscela

di reazione. Per i motivi appena descritti, l'ossidazione selettiva di alcoli primari con un'agente ossidante “green” come l'ossigeno e promossa da un catalizzatore eterogeneo rappresenta una valida e sostenibile alternativa per la sintesi di aldeidi. In questo contesto, le nanoparticelle di oro sono state recentemente riconosciute come un promettente catalizzatore, data la loro elevata attività e selettività verso il composto aldeidico. Le proprietà catalitiche dell'oro furono dimostrate da Fokin per la prima volta nel 1913 [2]; tuttavia, queste furono trascurate dalla comunità scientifica negli anni successivi. Lo scenario cambiò quando Haruta *et al.* [3] dimostrarono l'attività dell'oro nell'ossidazione del monossido di carbonio a bassa temperatura. Tale scoperta ha innescato l'interesse del mondo accademico per la catalisi dell'oro in reazioni di interesse industriale.

Oltre al materiale catalitico, anche la tecnologia reattoristica deve essere ottimizzata nei processi di ossidazione parziale. I microreattori hanno recentemente aperto nuove prospettive per l'intensificazione dei processi chimici, particolarmente per tutte quelle applicazioni in catalisi eterogenea che in letti fissi convenzionali sono limitate dal trasferimento di materia. L'elevato rapporto superficie-volume dei microreattori garantisce un efficiente scambio termico; di conseguenza, processi

A Luca Mastroianni è stato assegnato il Premio Tesi di Laurea Magistrale 2022 dalla Divisione di Chimica Industriale della SCI.



Piastrina del microreattore

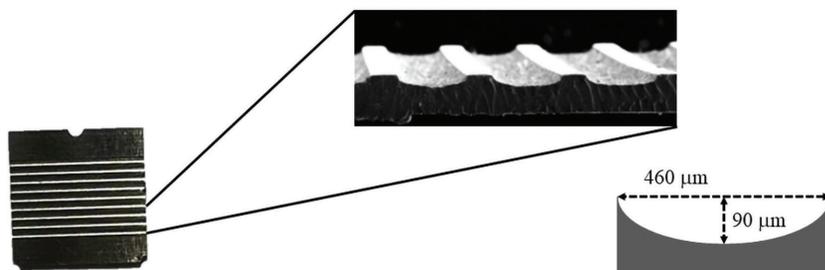


Fig. 1

fortemente esotermici possono essere eserciti in modalità quasi-isoterma, diminuendo il rischio di profili termici non controllabili. I cammini diffusivi nei canali del microreattore sono brevi e, quindi, i processi di trasferimento di materia sono veloci. Su scala da laboratorio, ciò consente di operare in regime cinetico anche reazioni estremamente rapide. Per tali motivi, si è deciso di utilizzare un microreattore per condurre gli studi di ossidazione selettiva in fase gas di metanolo, etanolo, 1-propanolo ed 1-butanolo. Le reazioni sono state catalizzate da nanoparticelle di oro supportate su allumina.

Il microreattore utilizzato in questo lavoro è costituito da 10 piastrine, ciascuna contenente 9 microcanali di dimensioni $90 \times 460 \mu\text{m}$ (Fig. 1). Per depositare il catalizzatore nei canali del microreattore, è stata preparata una sospensione (*slurry*) al 5% in peso di catalizzatore in acqua a pH 8,8 e mantenuto in agitazione per 4 giorni. Le piastrine di acciaio inossidabile sono state calcinate a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ prima della procedura di deposizione (meglio nota come *coating* del microreattore), al fine creare uno strato di ossido superficiale che aumentasse la rugosità del materiale e, quindi, l'adesione per il catalizzatore. In ultimo, le piastrine sono state essiccate e calcinate a $300 \text{ }^\circ\text{C}$. La procedura di coating è visualizzata schematicamente in Fig. 2.

La miscelazione della sospensione per lunghi tempi ne ottimizza le proprietà reologiche. La sua viscosità, infatti, deve essere sufficientemente bassa da consentire il flusso dello *slurry*

nei canali ma, al tempo stesso, tale da impedire che le particelle catalitiche fluiscano via dai canali stessi. Immagini ottenute con un microscopio elettronico a scansione (SEM) hanno mostrato che la dimensione delle particelle di solido si riduce notevolmente a seguito dell'agitazione. Tuttavia, immagini al TEM hanno dimostrato che la miscelazione in soluzione basica ha causato un'agglomerazione delle nano-

particelle di oro. Ad ogni modo, il catalizzatore ha mostrato un'attività catalitica soddisfacente per gli studi cinetici. Tutti i canali delle piastrine sono stati rivestiti di fase attiva senza evidenti disomogeneità; inoltre, lo spessore medio dello strato catalitico era $8 \mu\text{m}$.

Le piastrine sono state installate in parallelo nell'unità reattoristica per gli studi cinetici. Prima di entrare nel microreattore, gli alcoli sono stati completamente vaporizzati in un'apposita unità e miscelati con ossigeno. Gli effluenti dal microreattore sono stati identificati e quantificati con un gascromatografo online. L'effetto che temperatura, flusso volumetrico di gas e rapporto molare fra i reagenti hanno su conversione dell'alcool e selettività ad aldeide sono stati investigati per ogni alcool con un approccio sistemico mirato a determinare sia la cinetica di ossidazione selettiva degli alcoli primari che eventuali relazioni tra attività catalitica e lunghezza di catena dell'alcool primario.

Gli esperimenti cinetici hanno rivelato che la reattività dell'alcool diminuisce con le sue dimensioni (Fig. 3): tale comportamento può essere ascrivito a

Procedura di coating

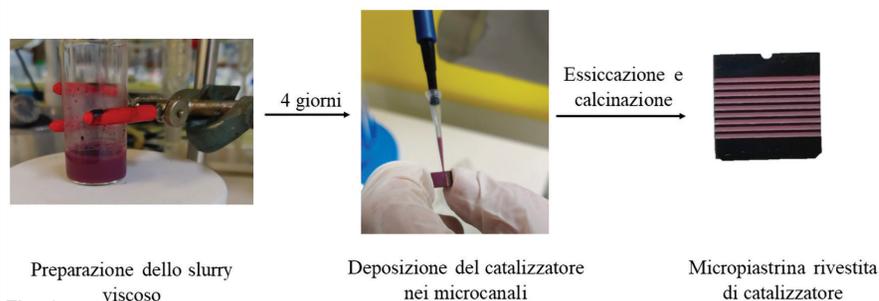


Fig. 2

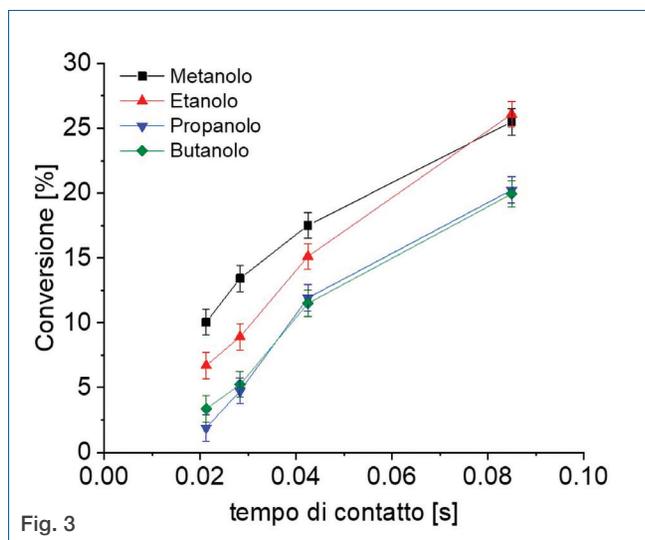


Fig. 3

differenti energie di adsorbimento degli alcoli sulla superficie dell'oro, le quali sono influenzate dalla lunghezza di catena per effetti sia induttivi che sterici. Tipicamente, l'adsorbimento di un alcol su oro procede attraverso la formazione di un gruppo alcossile legato alla superficie dell'oro stessa. L'effetto della lunghezza può considerarsi trascurabile dopo il propanolo.

La distribuzione di prodotti osservata negli esperimenti di ossidazione parziale del metanolo è complessa. La formaldeide, infatti, poteva essere ulteriormente ossidata a monossido e diossido di carbonio. La condensazione di due molecole di metanolo dà luogo al prodotto di eterificazione, il dimetil etere. Le ossidazioni di etanolo, propanolo e butanolo hanno, invece, visto uno schema di reazione comune: insieme alla reazione di formazione del composto aldeidico, le reazioni di eterificazione e di disidratazione dell'alcol procedevano simultaneamente in un network di reazione in parallelo. I risultati sperimentali sono stati ben descritti da leggi cinetiche superficiali del tipo "Langmuir-Hinshelwood". Calcoli termodinamici hanno suggerito che, nell'intervallo di temperature investigato (200-350 °C) la reazione di eterificazione è limitata dall'equilibrio chimico. Il modello di flusso a pistone è stato ritenuto adeguato a descrivere accuratamente la fluidodinamica dei gas all'interno dei canali del microreattore e, attraverso analisi di regressione non lineare, sono stati stimati i parametri cinetici e di adsorbimento. L'impatto della diffusione intraparticellare è stato investigato mediante

l'implementazione di un modello cinetico-diffusivo più avanzato nel quale, pur mantenendo l'ipotesi di flusso a pistone per la fase fluida, si considerano possibili gradienti di concentrazione nello strato catalitico. La simulazione dei profili di concentrazione intraparticellari per diversi spessori fase attiva ha permesso di verificare che la diffusione intraparticellare non è limitante per spessori di catalizzatore inferiori a 10 μm , confermando che la reazione di ossidazione selettiva nel microreattore è stata condotta in condizioni di regime cinetico. Da un punto di vista tecnologico, ciò implica fattori di efficienza catalitica vicini all'unità e inferiori volumi reattoristici per conseguire una data specifica, rispettando a pieno una delle ideologie fondamentali dell'intensificazione di processo.

In conclusione, l'attività di tesi ha mostrato la possibilità di ottenere precise informazioni cinetiche utilizzando reattori microstrutturati. In dettaglio, la cinetica di ossidazione selettiva di alcoli primari promossa da alcoli è stata misurata con precisione e descritta accuratamente mediante l'utilizzo rigorosi modelli matematici.

Ringraziamenti

Ringrazio sentitamente la Divisione di Chimica Industriale per aver premiato il mio lavoro di tesi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R.A. Sheldon *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 774.
- [2] S.J. Fokin, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1913, **45**, 286.
- [3] M. Haruta *et al.*, *Chem. Lett.*, 1987, **16**, 405.

Oxidation of Alcohols Promoted by Gold in a Microreactor: a Kinetic and Modelling Study

The research activity related to the prize "Miglior Tesi di Laurea nel campo della Chimica Industriale 2022" of the Divisione di Chimica Industriale of SCI refers to the use of a microreactor to conduct kinetic studies on the selective oxidation of primary alcohols. The experimental activity was combined to a mathematical description of the oxidation process in the microreactor.