



Università
Ca' Foscari
Venezia

Laurea magistrale
in Chimica e Tecnologie
Sostenibili

Tesi di Laurea magistrale

Idrogenazione selettiva di nitrati ad idrossilammina catalizzata da Pd/C

Relatore

Prof. Lucio Ronchin

Correlatore

Prof. Andrea Vavasori

Laureando

Mauro Turrin

Matricola 854684

Anno Accademico

2020/2021

Indice

1	Introduzione.....	1
1.1	Idrossilammina	1
1.1.1	Processo Raschig.....	1
1.1.2	Processo HPO.....	3
1.1.2.1	Idrogenazione.....	3
1.1.2.2	Ossidazione	4
1.1.2.3	Adsorbimento di ossidi d'azoto.....	5
1.1.3	Processo Basf ed Inventa.....	5
1.1.3.1	Preparazione di NO	6
1.1.3.2	Purificazione acido solforico.....	6
1.1.3.3	Riduzione NO e rigenerazione del catalizzatore.....	7
1.2	Cicloesanone.....	8
1.2.1	Via sintetica da benzene.....	9
1.2.1.1	Ossidazione del cicloesano.....	9
1.2.2	Via sintetica da fenolo.....	10
1.3	Caprolattame.....	12
1.3.1	Riarrangiamento di Beckmann (classico)	12
1.3.1.1	Fotonitrosazione del cicloesano (Processo PNC)	13
1.3.1.2	Processo Viscosa	14
1.3.2	Processo Enichem-Sumitomo	15
1.3.2.1	Processo Enichem.....	15
1.3.2.2	Processo Sumitomo.....	16
1.3.3	Trasposizione di Beckmann con acido trifluoroacetico.....	16
2	Scopo della tesi	18
3	Parte sperimentale	19
3.1	Reagenti	19
3.2	Strumentazione.....	19
3.3	Metodiche analitiche	20
3.3.1	Analisi dell'idrossilammina	20
3.3.2	Analisi dei nitrati.....	22
3.3.3	Analisi dei nitriti.....	23

3.3.4	Analisi dell'ammonio e altri sottoprodotti	24
3.4	Reattori impiegati	24
3.4.1	Batch.....	24
3.4.2	Reattore a letto impaccato con ricircolo.....	25
3.4.3	Reattore a letto Impaccato continuo.....	26
4	Risultati e discussioni	28
4.1	Operazioni in batch	28
4.1.1	Effetto della temperatura.....	28
4.1.2	Effetto della quantità di catalizzatore	33
4.1.3	Effetto dell'aggiunta di promotori.....	38
4.1.3.1	Biossido di titanio	38
4.1.3.2	Biossido di cerio.....	47
4.1.3.3	Biossido di zirconio.....	54
4.1.4	Effetto della concentrazione del tampone acido.....	56
4.1.5	Effetto dei diversi acidi tamponanti.....	59
4.2	Operazioni con reattore a letto impaccato con ricircolo.....	63
4.3	Operazioni con reattore a letto impaccato continuo	65
5	Conclusioni e prospettive future.....	67
6	Indice figure	68
7	Bibliografia	72

1 INTRODUZIONE

1.1 Idrossilammina

L'idrossilammina è un composto chimico di notevole interesse industriale, infatti, si impiega principalmente come intermedio della sintesi del ϵ -caprolattame, monomero del Nylon 6 [1].

Il Nylon 6 è un polimero molto importante nell'industria delle fibre ed è prodotto in grandissime quantità con un mercato in continua crescita [2-3].

A causa della sua instabilità termica e della spiccata tendenza a decomporre in maniera esplosiva, l'idrossilammina in forma libera NH_2OH si presenta come un sale bianco e molto igroscopico difficile da maneggiare. Perciò, viene commercializzata protonata e sottoforma di sale. Il suo controione deriva da un acido minerale forte (acido solforico, cloridrico, fosforico, etc.), oppure da un acido organico forte come l'acido trifluoroacetico. Mostra, inoltre, una naturale propensione ad ossidarsi o ridursi, proprietà sfruttata nel corso di questa tesi per la sua quantificazione analitica [4-5].

Ci sono tre principali processi che producono idrossilammina per poi ossimarla:

- Il processo Raschig [6], che produce idrossilammina solfato riducendo nitrito d'ammonio;
- Il processo HPO che produce idrossilammina fosfato dalla riduzione dell'acido nitrico [7];
- La Basf (ma anche Inventa), invece, prima ossidano l'ammoniaca a monossido d'azoto e dopo averlo fatto adsorbire in acido solforico diluito, lo riducono ad idrossilammina.

I processi di produzione di cicloesanonossima possono avvenire attraverso vari stadi che prevedono la formazione in situ di idrossilammina facendola subito reagire con cicloesano (Enichem), oppure nitrosando il cicloesano (Toray) o l'acido ciclo-esanoico (Snia Viscosa), evitando così di riservare una parte dell'impianto esclusivamente alla sua sintesi.

1.1.1 Processo Raschig

Il processo Raschig presenta tre step:

- Preparazione nitriti;
- Sintesi idrossilammina disolfonata;
- Idrolisi.

Viene preparata la soluzione d'ammonio carbonato, insufflando CO_2 in una soluzione d'idrossido d'ammonio.

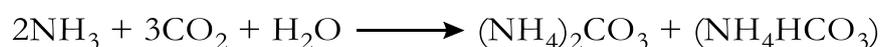


Figura 1 sintesi ammonio carbonato

Si preferisce far adsorbire gli ossidi di azoto nella soluzione di carbonato d'ammonio piuttosto che solo d'idrossido, per questioni di efficienza ed ambientali: infatti, l'adsorbimento è migliore e si evitano perdite di NO_x nell'ambiente. Oltre al rapporto NO/NO₂, va controllata anche la temperatura per massimizzare l'adsorbimento ed evitare formazione di nitrati e azoto.

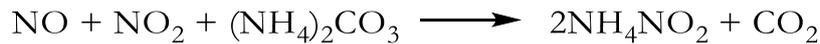


Figura 2 sintesi nitrito d'ammonio

Successivamente, si aggiunge ancora idrossido d'ammonio, per evitare un eccesso di NO_x. Si prepara poi l'idrossilammina di-solfonata con un procedimento del tutto analogo al precedente cambiando però l'adsorbato, che in questo caso è l'anidride solforosa SO₂. Si ottiene dunque l'idrossilammonio di-solfonato che poi verrà idrolizzato. La reazione è estremamente esotermica e va condotta a 0 °C, controllando attentamente la temperatura [8].



Figura 3 sintesi idrossilammina disolfonata

Infine, nell'ultimo step si idrolizza l'idrossilammina di-solfonata a 100 °C ottenendo solfato d'ammonio e idrossilammina solfato, inviata poi ad un reattore d'ossimazione per il riarrangiamento di Beckmann.



Figura 4 idrolisi e formazione d'idrossilammina solfato

Con questa tipologia di processo, si ottiene 1 kg circa di solfato d'ammonio per 1 kg d'idrossilammina solfato; il solfato d'ammonio è un sottoprodotto che sicuramente ha il suo mercato ma risulta sempre un sale di scarto che va, o venduto, o smaltito.

1.1.2 Processo HPO

Il reparto ricerca e sviluppo della *Dutch State Mines* sviluppa il processo HPO (*Hydroxylamine Phosphate Oxime*) con l'obiettivo di svincolarsi dalla produzione di tonnellate d'ammonio solfato, che altri processi come il Raschig producevano come sottoprodotto [9-10-11-12-13-14-15-16] ma, alla fine dell'ossimazione per il riarrangiamento di Beckmann, viene impiegato oleum comunque.

La *Dutch State Mines* (DSM) è stata fondata nel 1902 dal governo olandese, per estrarre le riserve di carbone nella provincia meridionale di Limburgo. Il *core business* della DSM non è più nel campo chimico ma in quello farmaceutico e della nutrizione, attualmente lo sviluppo e la produzione in questo settore sono stati acquisiti dalla Fibrant che fa parte della multinazionale Highsun group.

Il processo si divide essenzialmente in due cicli effettuati in reattori collegati tra loro:

1° Ciclo: produzione di idrossilammina fosfato;

2° Ciclo: ossimazione e separazione.

Inizialmente, si riduce ammonio nitrato e si recupera idrossilammina fosfato, quest'ultima viene inviata ad una serie di reattori per l'ossimazione dove, in contro corrente, passa cicloesanone e toluene, qui avviene la formazione dell'ossima. In un reattore successivo si dividono i due cicli mandando l'ossima ad una sezione dell'impianto di separazione mentre, il tampone fosfato con ammonio nitrato non reagito, viene mandato ad un'altra parte in cui avviene l'adsorbimento degli ossidi d'azoto, per reintegrare i nitrati mancanti dalla conversione in idrossilammina. Infine, viene tutto mandato di nuovo al reattore d'idrogenazione ed il ciclo ricomincia.

Di seguito verranno riportati i principali stadi del processo HPO.

1.1.2.1 Idrogenazione

Nel primo reattore l'ammonio nitrato viene ridotto in presenza di un tampone fosfato ad una temperatura di circa 50 - 60 °C, la catalisi è eterogenea ed il catalizzatore Pd/C (con GeO₂ promotore) viene riciclato. In queste condizioni, l'idrossilammina non è l'unico prodotto, infatti, si ha formazione di azoto molecolare, protossido d'azoto ed ammoniaca, quest'ultima, riciclata successivamente [17].

Nelle Figure riportate di seguito (Figure 5 e 6) vengono esplicitate le reazioni coinvolte nel processo.

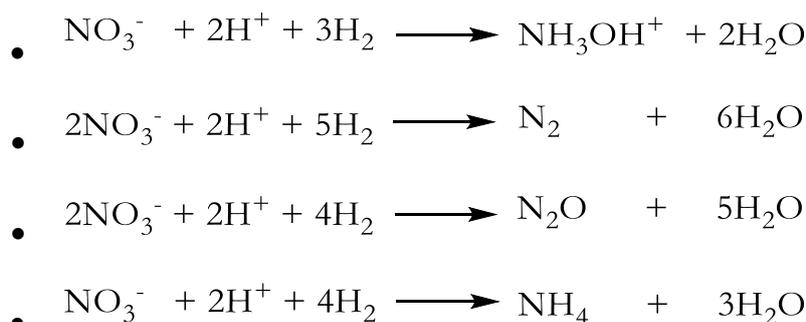


Figura 5 reazioni coinvolte nella riduzione dello ione nitrato

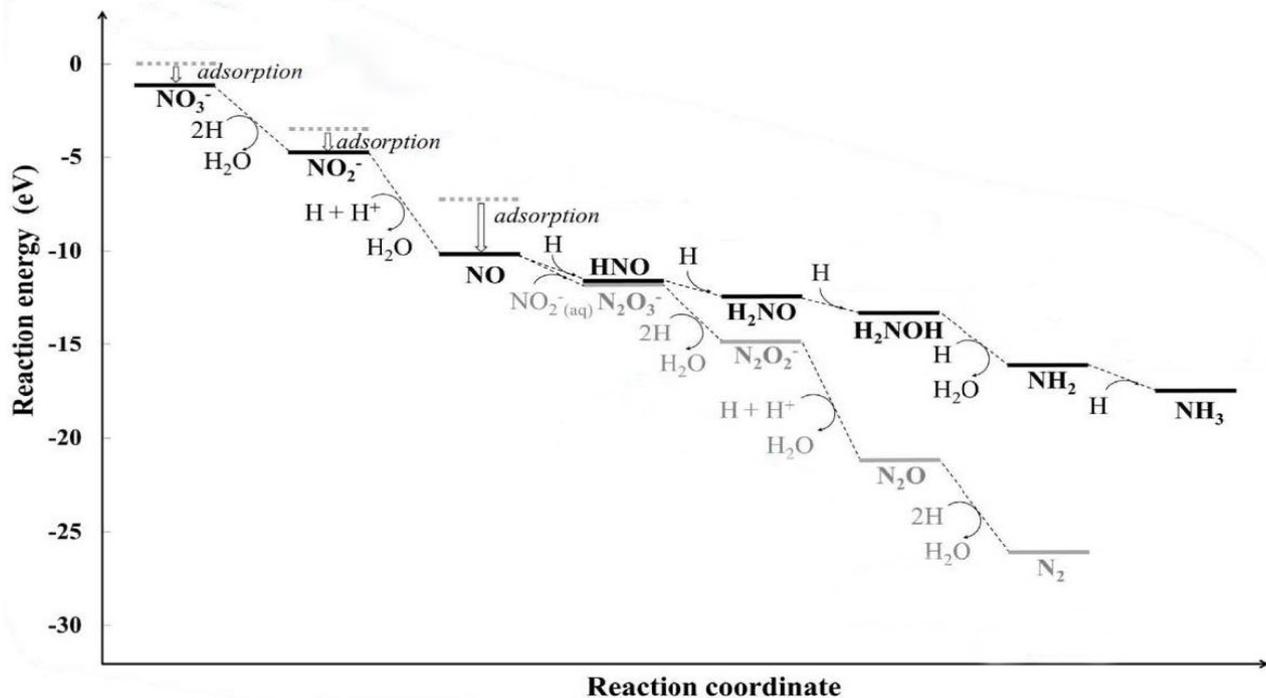


Figura 6 reazioni consecutive nella riduzione dello ione nitrato [76]

1.1.2.2 Ossimazione

L'idrossilammina fosfato viene inviata in cinque reattori in serie (Figura 7) nei quali passa in contro corrente toluene e cicloesano che reagiscono a dare l'ossima (Figura 8) con una conversione pressoché quantitativa.

Si recuperano il tampone fosfato ed i nitriti non reagiti, si aggiunge ammonio e si chiude il ciclo mandando il tutto nell'impianto di assorbimento d'ossidi d'azoto per riformare ammonio nitrato [18].

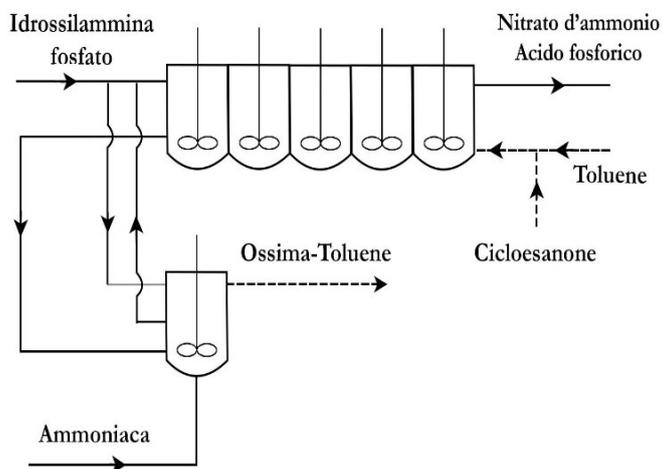


Figura 7 schema impianto HPO

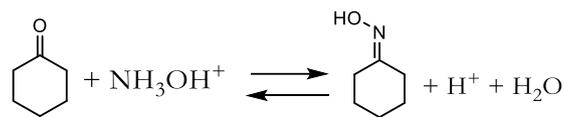


Figura 8 reazione di ossimazione

1.1.2.3 Adsorbimento di ossidi d'azoto

Come già accennato nel paragrafo 1.1.2 bisogna reintegrare il nitrato consumato e ottenuto dalla semplice combustione dell'ammoniaca tramite ossidi d'azoto, riciclando anche quella ottenuta durante il primo stadio d'idrogenazione.

Le varie reazioni che si hanno durante l'adsorbimento sono (Figura 9):

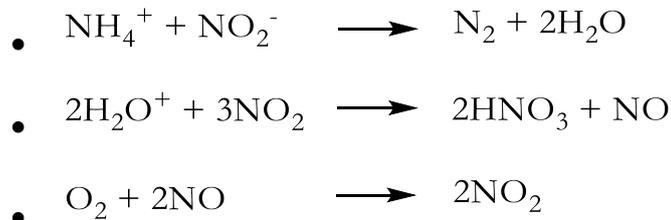


Figura 9 reazioni durante l'adsorbimento di ossidi d'azoto

L'acido nitrico prodotto viene rimandato all'idrogenazione ed il ciclo ricomincia.

1.1.3 Processo Basf ed Inventa

Inventa (*Bratislava, Repubblica Slovacca*) e Basf (*Ludwigshafen, Germania*) [19] producono idrossilammina solfato dalla riduzione di monossido d'azoto adsorbito su acido solforico.

La produzione d'idrossilammina si divide in tre fasi:

1. Sintesi del monossido d'azoto;
2. Purificazione dell'acido solforico;
3. Riduzione NO e rigenerazione del catalizzatore.

1.1.3.1 Preparazione di NO

Il monossido d'azoto (NO) da ridurre ad idrossilammina deve essere molto puro, perché il biossido d'azoto (NO₂) disattiva il catalizzatore di riduzione a base di platino (Pt/C) ed inoltre reagisce con l'idrossilammina per dare protossido d'azoto (N₂O).

Il monossido d'azoto viene prodotto dalla combustione d'ammoniaca in presenza di ossigeno puro e vapore d'acqua in presenza di catalizzatori a base di Pt e Rodio (Rh) supportati alla temperatura di 860 °C; il vapore viene usato per diminuire la pressione parziale di O₂ (formazione di NO₂).

A differenza di altri processi, Basf [20] impiega idrogeno (catalizzatore: Ag₂O-MnO₂-Fe₂O₃ supportati su γ -allumina, 250 °C circa) per ridurre O₂ e NO₂ ad acqua e N₂. Si mantiene bassa la concentrazione di protossido d'azoto che insieme a NO e H₂ risulta esplosivo. Inventa, invece, ottiene acido nitrico come sottoprodotto vista la presenza di NO₂.

1.1.3.2 Purificazione acido solforico

I catalizzatori d'idrogenazione a base di metalli di transizione si disattivano facilmente per avvelenamento da: monossido di carbonio, metalli pesanti, composti dello zolfo, composti del selenio e del tellurio. Per questo l'acido solforico deve essere purificato sia nel processo Basf che in quello di Inventa.

Basf [20] sceglie un trattamento a base di agenti ossidanti per neutralizzare acido solfidrico ed eventuale anidride solforosa come: acqua ossigenata o permanganato di potassio. In prima istanza, si aggiunge acido solfidrico per eliminare metalli pesanti, mediante formazione di solfuri con il loro successivo adsorbimento su carbone attivo. L'eccesso di acido non reagito si converte in solfato grazie all'acqua ossigenata. In alternativa, si può utilizzare anidride solforosa o solfiti invece che acido solfidrico, perché quest'ultimo genera zolfo elementare che si deposita sulla colonna di carbone attivo. La colonna viene rigenerata con ammoniaca acquosa o soluzione acquosa di carbonato di sodio.

Il processo sviluppato da Inventa [21], invece, sceglie un approccio differente: tramite piccole percentuali di acido cloridrico si complessano i vari metalli presenti nell'acido solforico, questi verranno poi eliminati tramite adsorbimento su resina a scambio ionico (Dowex, amberlite Ira 93), mentre l'acido cloridrico è recuperato per distillazione. A causa dell'ambiente molto acido, ci sono due effetti da tenere in considerazione: la resina deteriora nel tempo e l'adsorbimento di non metalli è meno efficace (arsenico, etc.). Per questo motivo, in coda si aggiunge una colonna con carbone attivo per filtrare le impurità che la resina a scambio ionico non ha adsorbito.

1.1.3.3 Riduzione NO e rigenerazione del catalizzatore

La riduzione viene condotta in acido solforico diluito al 20%, con una catalisi a base di metalli nobili supportati su carbone. Il target è l'idrossilammina, prima ottenuta da nitrato ora da monossido di azoto.

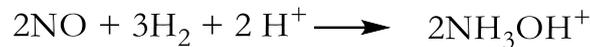


Figura 10 riduzione NO

In queste condizioni di reazione si ottengono sottoprodotti come ammonio, protossido d'azoto ed azoto molecolare.

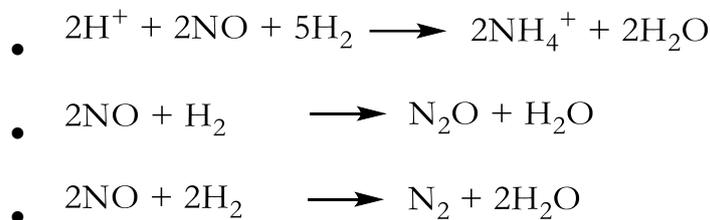


Figura 11 reazioni parassite riduzione NO

Si forma, vista la presenza di acido solforico, idrossilammina solfato; ovviamente considerata la formazione d'ammonio si ha anche ammonio solfato (circa 2 moli ogni 20 d'idrossilammina) ma in quantità sicuramente minori rispetto al processo Raschig (in cui si ottenevano 2 moli per ogni mole di idrossilammina).

L'acido solforico è molto più concentrato nel processo Raschig, il che sarebbe un vantaggio per le reazioni successive come l'ossimazione e cristallizzazione dell'ammonio solfato, ma in tale processo risulta migliore una concentrazione minore, circa 20%. Il motivo di una concentrazione più bassa è legato alla solubilità di NO ed in misura maggiore di H₂, che diminuisce con l'aumentare della concentrazione e della temperatura. Un elevato rapporto H₂/NO migliora l'efficienza e la selettività, perciò aumentando la concentrazione di acido solforico questo rapporto cala aumentando la produzione di sottoprodotti (N₂O), rischiando di avere miscele esplosive. Pertanto, le condizioni ideali per questo processo sono: acido solforico 20 - 25% e rapporto H₂/NO di 1,7.

Sia Basf [22-23] che Inventa [24-25-26-27] usano come catalizzatore Pt/C all'1% con selenio e tellurio come promotori. la reazione avviene in quattro CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*) in serie impiegando agitazione fervente, pressioni elevate per favorire il discioglimento di NO e temperature sopra i 40 °C. Il catalizzatore va pre-attivato con idrogeno e col passare del tempo diminuisce la sua attività a causa dell'invecchiamento e avvelenamento da impurità. Va dunque rigenerato, con monossido d'azoto,

anidride carbonica o miscele di questi reagenti con aggiunta di azoto molecolare ed ossigeno, per evitare conversioni troppo basse.

1.2 Cicloesanone

Quasi tutto il caprolattame è prodotto da idrossilammina e cicloesanone, ad esclusione di pochi processi che usano altre vie come, per esempio, Snia Viscosa e Toray.

I vari processi industriali per la produzione d'idrossilammina sono stati descritti nel paragrafo 1.1 e di seguito verranno pertanto illustrate le varie vie per la produzione di cicloesanone.

I metodi che vengono oggi applicati sono riassumibili in due vie sintetiche principali:

1. **Via sintetica da benzene:** Si parte da benzene, lo si riduce a cicloesano e successivamente lo si ossida ottenendo la miscela olo/one, o miscela KA (Ketone - Alcohol), costituita da cicloesanone e cicloesano. Il cicloesano può successivamente essere convertito in cicloesanone tramite deidrogenazione termica o catalitica.
2. **Via sintetica da fenolo.** Si parte dal fenolo, ottenuto tramite il cracking del cumil idroperossido, che viene ridotto cataliticamente.

Ci sono altri due modi per produrre cicloesano poi deidrogenato a cicloesanone: il primo è l'ossidazione di cicloesano in presenza di acido borico [28-29-30-31], ottenendo selettivamente cicloesano, mentre il secondo è l'idratazione in presenza di zeoliti e acido trifluoroacetico del cicloesene [32], ottenuto per riduzione selettiva del benzene con catalizzatori a base di rutenio, rivestiti da una soluzione acquosa di $ZnSO_4$ [33-34-35].

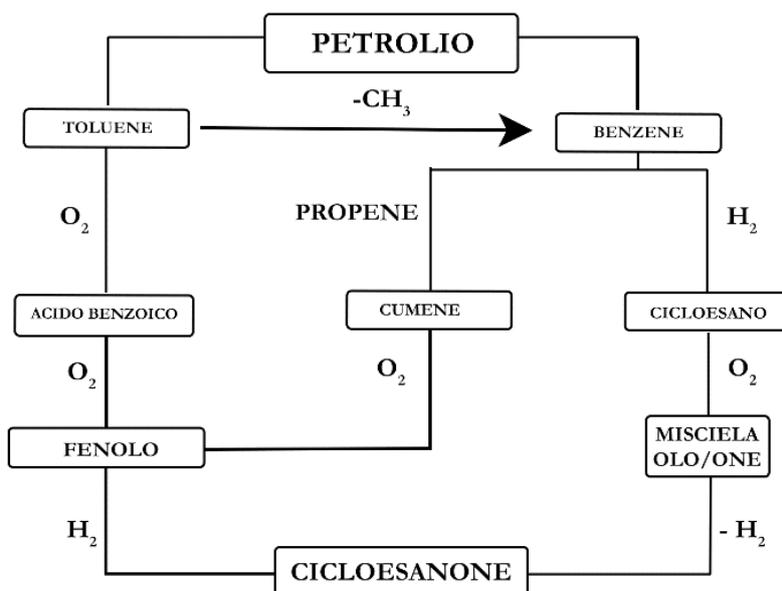


Figura 12 schema produzione cicloesanone

1.2.1 Via sintetica da benzene

La miscela BTX (benzene, toluene, xileni) si ricava da carbone, attraverso il processo di *steam cracking*, oppure dal *reforming* catalitico della nafta.

Spesso per aumentare la quantità di benzene nella miscela si idrodealchila il toluene mediante un processo catalitico. I catalizzatori più usati sono a base di ossidi di metalli di transizione (molibdeno, cobalto, cromo, niobio) supportati su silice o allumina, con temperature variabili tra 450 – 650 °C e le pressioni tra 1 e 200 bar [36].

Esistono processi di dealchilazione termica. Questi impiegano condizioni più drastiche rispetto al processo catalitico come temperature attorno ai 650 - 950 °C e pressioni tra 35 e 70 bar.

I processi termici presentano degli svantaggi, come la minor selettività e quindi un consumo di idrogeno maggiore e l'impiego di temperature più elevate, e quindi costi maggiori; ma presentano pure dei vantaggi, tra i quali il più importante è la possibilità di impiegare alimentazioni meno pure, non dovendo proteggere il catalizzatore da eventuali veleni.

Un ulteriore metodo per produrre benzene è il disproporzionamento e transalchilazione del toluene, con catalizzatori acidi di Lewis tipo AlCl_3 o BF_3 con HCl o HF , in condizioni di temperatura più blande temperature 80 - 120°C e pressioni di 30 - 70 bar.

1.2.1.1 Ossidazione del cicloesano

Il cicloesano si ottiene idrogenando cataliticamente il benzene [37]. I primi catalizzatori impiegati erano solfuri di metalli di transizione, ad esempio nichel/wolframio (NiS/WS_2), non sensibili alle impurezze eventualmente presenti nella carica.

I catalizzatori moderni, a base di nichel, palladio o platino supportati sono invece più sensibili. Le temperature e tempi di contatto, vanno tenuti sotto controllo a causa dell'isomerizzazione (*side-reaction*) del cicloesano in metil ciclopentano che può avvenire a temperature superiori a 230 °C.

I processi IFP (*Rueil-Malmaison, Parigi, Francia*) e UOP (*Des Plaines, Illinois, Stati Uniti d'America*) producono cicloesano: il primo in fase bifasica (vapore/liquido), il secondo solo in fase vapore (processo multistadio con tre reattori in serie).

IFP impiega Nichel-Raney (lega di nichel e alluminio) come catalizzatore con una temperatura di 220-225 °C e 50 bar, mentre UOP [38], con il suo processo (Hydrar-UOP), impiega nichel supportato e temperature che variano da 400 a 600 °C. Viste le alte temperature, per favorire la selettività, i tempi di contatto si mantengono brevissimi.

Ottenuto il cicloesano lo si ossida [39-40-41] in presenza o meno di catalizzatore. Nel caso dell'utilizzo del catalizzatore (a base di Mn^{II} o Co^{II}), questo non agisce sulla formazione dell'intermedio (cicloesil-idroperossido), step lento della reazione, ma bensì, nella sua decomposizione a chetone e alcol. Le temperature utilizzate rientrano tra i 150 e i 180 °C. Il meccanismo della reazione è di tipo radicalico e la chimica che governa la reazione è molto complessa, ma lo stadio fondamentale è la decomposizione dell'intermedio della reazione (idroperossido) a dare cicloesanolo e cicloesanone [42-43].

È stato osservato [44] che il cicloesanone, oltre ad essere il prodotto di reazione ne è pure promotore, infatti, molecole polari indeboliscono il legame C-H del cicloesano favorendo la formazione di radicali ciclo esilici che reagendo con l'ossigeno danno radicali perossilici. Considerando la teoria dell'autossidazione, il legame C-H indebolito subisce inserzione dell'ossigeno per dare cicloesil-idroperossido. Quindi ad elevate concentrazioni di idroperossido si ha anche la formazione di cicloesanone, mentre a basse cicloesanolo.

L'uso del catalizzatore, dunque, non aumenta la selettività del processo e si può ottenere questo effetto solo mantenendo bassa la conversione. Una possibile *side reaction* può essere l'apertura dell'anello durante l'ossidazione, ottenendo come sottoprodotti l'acido adipico, glutarico o succinico.

Infine, per aumentare ulteriormente la resa in cicloesanone si può convertire il cicloesanolo in cicloesanone mediante deidrogenazione termica o catalitica. Questo può essere fatto in assenza di catalizzatore: il cicloesanolo viene riscaldato ad oltre 400 °C in forni tubieri e successivamente distillato. Utilizzando, invece, un catalizzatore a base di ossidi e carbonati di metalli di transizione, le condizioni sono più blande (250 °C) e con rese migliori [45].

1.2.2 Via sintetica da fenolo

Inizialmente, per ottenere il fenolo, la DSM ossidava toluene ad acido benzoico in presenza di ossigeno e cobalto, come catalizzatore, e successivamente ossidava l'acido ottenendo fenolo e CO₂ con catalizzatori di magnesio o rame, però con rese più basse. Il fenolo, al giorno d'oggi, lo si ottiene principalmente dal *cracking* del cumil-idroperossido (processo Hock).

Il processo al cumene è diventato il principale per la sua alta efficienza ed economicità. Da questo processo si ottiene come "sottoprodotto" l'acetone (0,62 tonnellate per tonnellata di fenolo), interessante da un punto di vista industriale, ma oggi le industrie tendono a svincolarsi dal mercato dei sottoprodotti perché potrebbero inficiare il ricavo economico anche di quello principale.

Il cumene si ricava per alchilazione di benzene con propene.

Esistono processi in fase liquida ed in fase vapore:

- **in fase liquida** con catalizzatori di alchilazione Friedel-Craft (AlCl₃) o acido solforico con temperature di 35 - 40 °C e 7 bar;
- **in fase vapore con** acido fosforico supportato su silice come catalizzatore, le condizioni sono più spinte (250 - 300°C e 10 - 40 bar) e come alimentazione si può impiegare una miscela di propene/propano.

Una volta ottenuto il cumene, nella prima parte del processo lo si ossida a cumil-idroperossido [46], con catalizzatori quali: sali di rame, manganese o cobalto. I catalizzatori diminuiscono la quantità di idroperossido impedendo la decarbossilazione che porterebbe alla formazione di CO₂.

Industrialmente si può procedere con la sintesi in assenza di catalizzatori mantenendo le conversioni basse, aumentandone così la selettività (concentrazione di idroperossido minori del 40%).

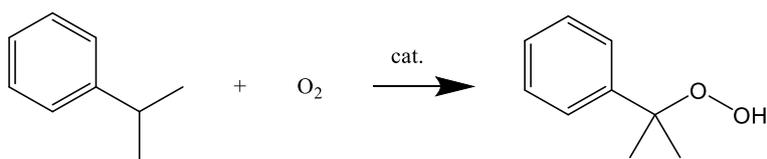


Figura 13 reazione di ossidazione del cumene a cumil-idroperossido

In una fase successiva si decompone l'idroperossido a fenolo ed acetone [47], si sfrutta la capacità degli acidi nel catalizzare la decomposizione di α -aril-idroperossidi terziari ad alcol e chetone.

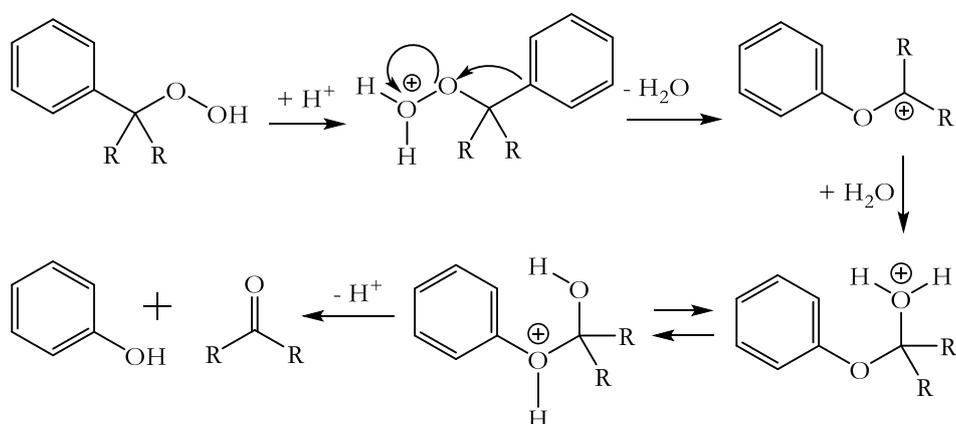


Figura 14 riarrangiamento di Hock

La decomposizione dell'idroperossido può essere condotta in due modi:

- **In fase omogenea:** si impiega acido solforico diluito con temperature di circa 65 °C;
- **In ambiente bifasico:** l'acido solforico utilizzato è più concentrato (40%) e le temperature si attestano intorno ai 50 °C (in questo modo si ottiene una selettività inferiore).

Infine, avendo ottenuto il fenolo, lo si idrogena cataliticamente a cicloesanoone [48-49-50]

L'idrogenazione del fenolo a cicloesanoone si realizza in fase vapore con catalizzatori a base di metalli nobili (platino, iridio, rutenio) supportati con ossidi di metalli alcalini. L'idrogenazione si conduce a 140 – 170 °C e a pressione atmosferica, le rese arrivano fino al 95 %.

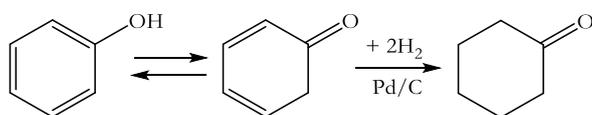


Figura 15 idrogenazione catalitica di fenolo a cicloesanoone

1.3 Caprolattame

Nei capitoli precedenti sono stati presentati vari processi per la produzione di idrossilammina e cicloesanonone. In questo, invece, si affronterà la sintesi ed il passaggio della cicloesanonossima a caprolattame. Verranno poi presi in considerazione processi che si allontanano dalla sintesi di idrossilammina e cicloesanonone come primo step, ma producono direttamente l'ossima seguita dal riarrangiamento di Beckmann.

Il caprolattame è la scelta migliore per la produzione di Nylon 6, poiché l'ammide ciclica (piuttosto che dall'acido aminocaproico) [51] permette di controllare meglio la polimerizzazione e quindi il peso molecolare medio del polimero finale. Inoltre, la *Ring Opening Polymerization* (ROP) del caprolattame è più veloce della policondensazione dell'acido [52] ed il caprolattame, a differenza dell'acido aminocaproico, è disponibile con una purezza molto elevata (superiore al 99,4 %).

1.3.1 Riarrangiamento di Beckmann (classico)

Prima del riarrangiamento di Beckmann, si ottiene l'ossima, da cicloesanonone e idrossilammina. Il meccanismo della reazione prevede una serie di equilibri, come si evince in Figura 16. Il passaggio fondamentale è l'attacco nucleofilo dell'idrossilammina al carbonio carbonilico del chetone protonato con conseguente perdita di una molecola d'acqua [53].

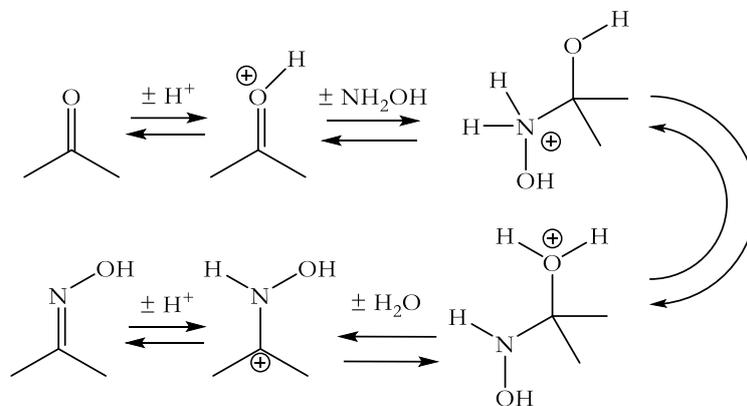


Figura 16 meccanismo di formazione dell'ossima

Il riarrangiamento di Beckmann [54] classicamente si effettua in oleum (H_2SO_4 concentrato) a 100 °C.

I passaggi chiave di questo meccanismo sono:

- Il trasferimento di carica positiva dall'azoto all'ossigeno;
- L'uscita di una molecola d'acqua;
- Lo shift del carbonio.

La *driving force* del processo è la formazione iniziale di un azoto elettron-povero.

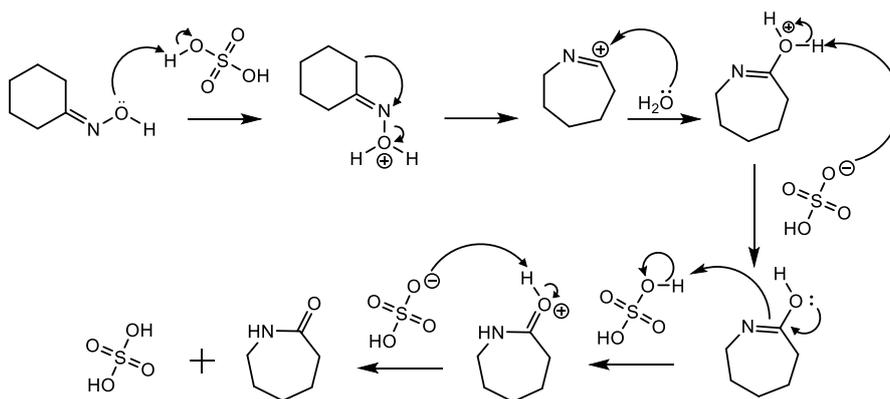


Figura 17 trasposizione di Beckmann (classica)

Il risultato finale del riarrangiamento è dunque il solfato di caprolattame, poi convertito in caprolattame neutralizzandolo con ammoniaca o idrossido d'ammonio. Lo svantaggio della neutralizzazione è la formazione d'ammonio solfato. I processi precedenti cercano di non produrre sali di scarto nella sintesi di idrossilammina ma il riarrangiamento anche per questi processi è uno step obbligato. L'unica strada con un'efficienza atomica del 100% è l'accoppiata Enichem-Sumitomo che non presenta sottoprodotti (Paragrafo 1.3.2).

1.3.1.1 Fotonitrosazione del cicloesano (Processo PNC)

La Toyo Rayon (Toray) (*Chuo City, Tokyo, Giappone*) studia una strada alternativa per la produzione di caprolattame. Non si concentra sulla produzione di idrossilammina, ma riesce a nitrosare in situ il cicloesano che spontaneamente riarrangia a cicloesanone ossima. Alla fine del processo però, si ottiene sempre l'ossima che va riarrangiata a caprolattame in oleum, come nel riarrangiamento classico.

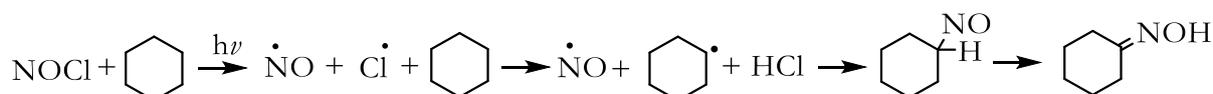


Figura 18 Fotonitrosazione del cicloesano

L'agente nitrosante è il nitrosil cloruro ottenuto dall'acido nitrosilsolfonico e acido cloridrico [55]:

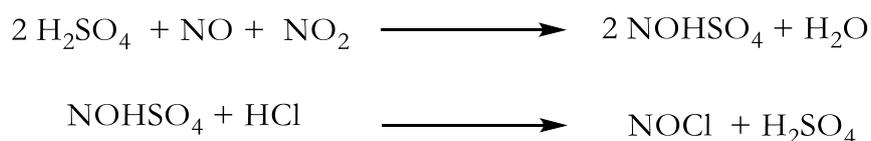


Figura 19 sintesi nitrosil cloruro

La reazione si conduce in un reattore batch, a temperatura ambiente, in presenza di lampade rotanti al mercurio [56], che permettono la formazione di radicali.

Il processo Toray effettivamente evita la produzione di sali indesiderati, ma incorre in altri problemi quali: un consumo notevole di energia elettrica, costi di manutenzione e ricambio delle lampade. L'efficienza delle lampade, infatti, scema nel tempo a causa di deposizioni di fuliggine (*fouling*) e vanno pulite o sostituite periodicamente.

1.3.1.2 Processo Viscosa

Anche Snia Viscosa (*Milano, Italia*) [57] sviluppa un processo che risulta indipendente dall'uso di cicloesano e idrossilammina, nonostante ciò, nel passaggio finale di riarrangiamento, usano acido nitrosilsolforico con formazione di caprolattame solfato, che deve essere neutralizzato con ammoniaca, producendo così circa 4,2 tonnellate di ammonio solfato (sottoprodotto) per tonnellata di caprolattame.

Il processo si suddivide in più fasi, le principali sono:

- **Ossidazione toluene;**

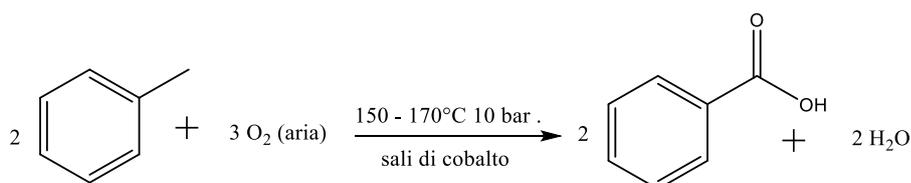


Figura 20 ossidazione toluene

- **Produzione acido nitrosilsolforico:** si ossida l'ammoniaca formando ossidi di azoto che reagendo con oleum danno l'acido nitrosil solforico;
- **Preparazione dell'acido cicloesanoico:** idrogenazione selettiva dell'anello con catalizzatori a base di palladio supportato (170 °C e 10 - 20 bar);
- **Nitrosazione e riarrangiamento** [58].

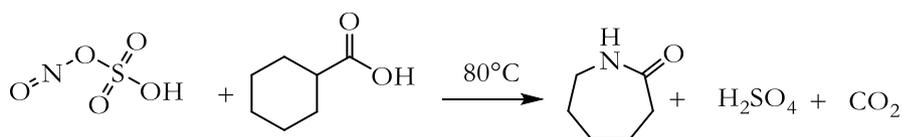


Figura 21 nitrosazione e riarrangiamento di acido ciclo esanoico a caprolattame

Le rese in cicloesano superano il 90% [59] ma i problemi sono molteplici.

L'ultimo passaggio è estremamente esotermico quindi si deve moderare la temperatura sfruttando il solvente come volano termico. Inoltre, il caprolattame ottenuto è difficile da purificare: condizione

necessaria per la produzione di fibre è che abbia una purezza superiore al 99,4%. Infine, ammesso che i sali d'ammonio non siano un problema, l'*atom economy* è insoddisfacente: si perde un atomo di carbonio per ogni molecola di anidride carbonica prodotta.

1.3.2 Processo Enichem-Sumitomo

L'abbinamento del processo Enichem per l'ammossimazione, accoppiato al processo Sumitomo per la trasposizione di Beckmann senza acido solforico, mostra innumerevoli vantaggi rispetto ai classici processi industriali. Non vi è formazione di sali, le materie prime di partenza sono disponibili e semplici da ottenere, l'unico sottoprodotto alla fine dei due processi è l'acqua.

1.3.2.1 Processo Enichem

Enichem (ex Syndial S.p.A ora Eni Rewind S.p.A) (*Milano, Italia*) sviluppa un processo riguardante l'ammossimazione [60] del cicloesanoone impiegando una catalisi a base di Titanio-Silicalite 1 [61], una zeolite con tetraedri di TiO_4 e SiO_4 .

In questa reazione, cicloesanoone, ammoniaca e acqua ossigenata vengono convertiti direttamente in cicloesanoonossima ed acqua. La reazione viene condotta in un reattore CSTR a circa 80 °C con una pressione di 17 bar, il solvente è una miscela terbutanolo/acqua.

In letteratura si ipotizzano due possibili meccanismi di reazione:

1. prima si forma l'immina del cicloesanoone ed ammoniaca, che successivamente, viene ossidata ad ossima da parte del catalizzatore in presenza di acqua ossigenata;

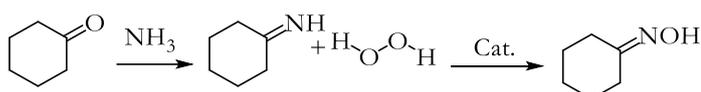


Figura 22 possibile meccanismo ammossimazione

2. prima la titanio-Silicalite 1 ossida, usando come ossidante l'acqua ossigenata, l'ammoniaca ad idrossilammina che poi reagisce col cicloesanoone per dare l'ossima.

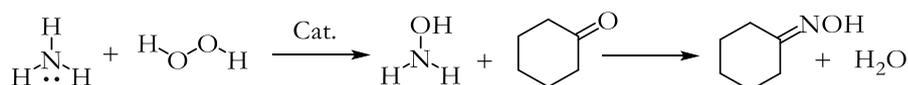


Figura 23 possibile meccanismo ammossimazione

La seconda ipotesi sembra essere la più accreditata [62-63].

Il catalizzatore è il punto chiave del processo, il problema sta nella sua sintesi e nel costo dell'agente templante, il tetrapropil-ammonio idrossido (TPA), necessario per la sua produzione. Sono stati effettuati vari tentativi con altri templanti per sostituire il TPA ma hanno portato a risultati insoddisfacenti.

1.3.2.2 Processo Sumitomo

Sumitomo Chemical Co. (*Chuo City, Tokyo, Giappone*) sviluppa invece la seconda parte del processo per la produzione di caprolattame. Conduce la trasposizione di Beckmann in fase vapore, in presenza di azoto e composti azotati come ammoniaca (oppure caprolattame stesso) [64] e vapori di metanolo, il tutto senza l'uso di acido solforico, evitando dunque la formazione di sali. Anche in questo caso il catalizzatore è il fulcro del processo, trattandosi di una silicalite-1, un tipo di zeolite con un alto contenuto di silice rispetto all'alluminio [65].

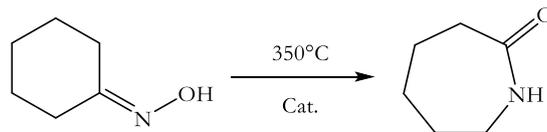


Figura 24 trasposizione di Beckmann senza oleum con Silicalite-1

Le uniche criticità del processo sono:

- impiego di temperature abbastanza elevate (300 - 400 °C) difficoltose da gestire e costose;
- la resa in caprolattame non quantitativa per la possibile combustione della carica e dei reagenti nelle condizioni di reazione, si ha infatti formazione di coke ed il catalizzatore va perciò rigenerato.

1.3.3 Trasposizione di Beckmann con acido trifluoroacetico

Il riarrangiamento di Beckmann può avvenire tramite catalisi acida a base di acido trifluoroacetico, la conversione varia in base alla quantità di acqua presente nell'acido. Se l'acido non è anidro, si idrolizza l'ossima e si ha una selettività maggiore al 90%. Se è anidro invece si arriva a selettività superiori (oltre 95%).

Si possono impiegare anche solventi diversi. A conversione completa danno selettività migliori il nitrometano, acetonitrile o una miscela nitrometano\diclorometano [66-67].

Se proiettiamo questo riarrangiamento di Beckmann in una eventuale applicazione industriale, eliminiamo il problema della formazione di sali di scarto (come nei processi di Raschig, DSM, Basf, etc.) dal momento che l'acido trifluoroacetico ha proprietà sensibilmente diverse rispetto all'acido solforico ed all'occorrenza può essere distillato e recuperato facilmente.

Il meccanismo si discosta da quello classico [68-69-70-71-72-73] e viene riportato in Figura 25.

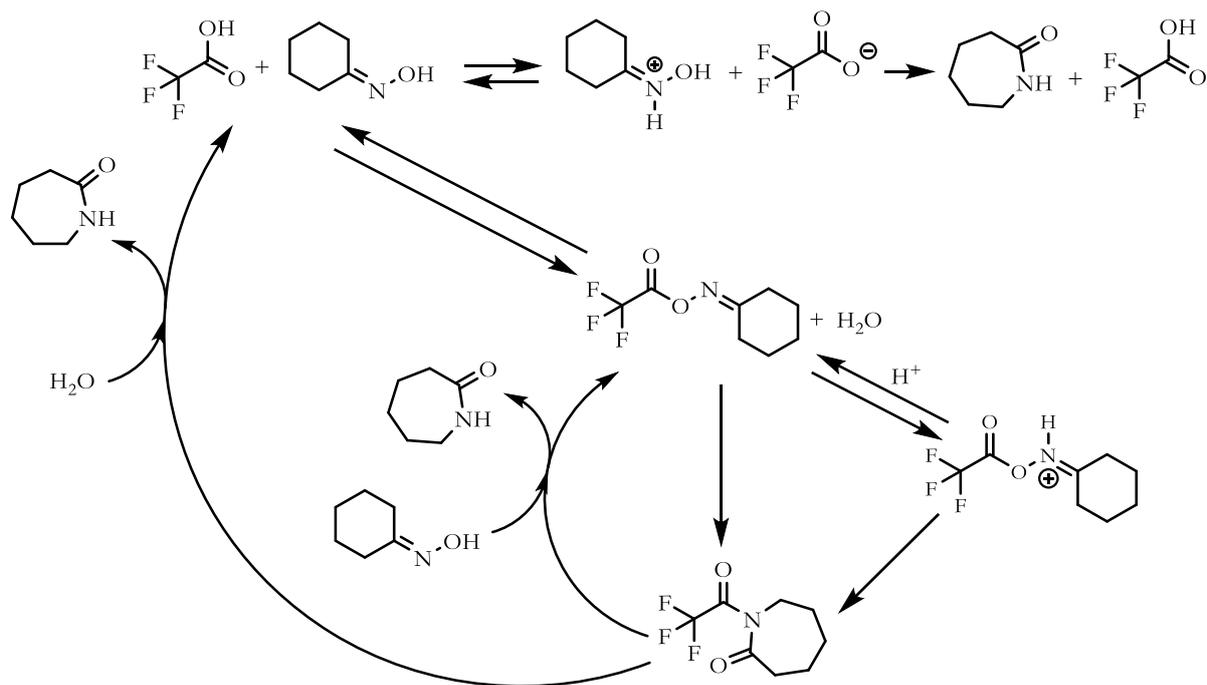


Figura 25 meccanismo proposto da L. Ronchin et al. [67] per la trasposizione di Beckmann in presenza di Acido trifluoroacetico

I passaggi peculiari di questa catalisi sono la presenza di un equilibrio tra la forma trifluoroacetilata e libera della cicloesanonossima e il fenomeno di “autocatalisi” del trifluoroacetil-caprolattame.

2 SCOPO DELLA TESI

Lo scopo di questa tesi è lo studio della sintesi di idrossilammina trifluoroacetato al fine di migliorare il processo DSM HPO (*Hydroxylamine Phosphate Oxime*) che produce caprolattame da acido nitrico e cicloesano.

La prima parte dello studio consiste in prove in batch con l'intento di trovare le condizioni ottimali per la riduzione del nitrato d'ammonio ad idrossilammina. Questa fase si ispira al processo HPO, ma con due differenze sostanziali:

- L'utilizzo di vari promotori per il sistema catalitico Pd/C al posto dell'ossido di germanio;
- L'impiego di acido trifluoroacetico (TFA) al posto dell'acido fosforico

L'uso dell'acido trifluoroacetico al posto dell'acido fosforico può costituire un miglioramento rilevante, poiché può venire impiegato direttamente nei successivi stadi di ossimazione e riarrangiamento. L'ambizione futura sarà quella di unire due processi, come nel caso Enichem-Sumitomo, per dare vita ad uno nuovo più competitivo per la produzione di caprolattame.

Nella seconda parte della tesi gli sforzi si concentreranno nel "progettare, assemblare e testare" due reattori: il primo a letto impaccato con ricircolo, il secondo in continuo derivato dal primo (a letto impaccato). Le caratteristiche dei due reattori sono state verificate in base ai risultati delle prove in batch. Da questo sono stati ottenuti dei risultati preliminari utili per lo sviluppo di un processo in continuo.

3 PARTE SPERIMENTALE

3.1 Reagenti

- Pd/C 10% (Engelhard Ora Basf Catalyst)
- Acido trifluoroacetico (Sigma-Aldrich, purezza > 95%)
- Acido nitrico (Sigma-Aldrich, purezza > 95%)
- Ferro tricloruro (Sigma-Aldrich, purezza > 95%)
- Idrossilammina cloridrato (Sigma-Aldrich, purezza > 95%)
- Ferro nitrato (Sigma-Aldrich, purezza > 95%)
- Acido sulfanilico (Sigma-Aldrich, purezza > 95%)
- Etilen naftil ammina (Sigma-Aldrich, purezza > 95%)
- Acido cloridrico (Sigma-Aldrich, purezza > 95%)
- Idrossido di sodio (Sigma-Aldrich, purezza > 95%)
- Biossido di titanio ottenuto da idrolisi di tetra etil titanato (Sigma-Aldrich, purezza > 95%)
- Ossido di cerio (Carlo Erba, purezza > 95%)
- Ossido di zirconio (Sigma-Aldrich, purezza > 95%)
- Acido formico (Sigma-Aldrich, purezza > 95%)
- Acido acetico (Sigma-Aldrich, purezza > 95%)

3.2 Strumentazione

- Bilancia analitica Mettler AT261 Delta Range
- GC : Agilent Technologies (G 6890A)

Detector: FID e TCD

Colonna Agilent HP-1 metilsilossano 30 m x 0.32 mm x 0.25 μ m

Flusso: 1.0 mL/min

Pressione: 0,393 bar

Rampa di temperatura: 40 °C per 4 min, 20 °C al min fino a 250 °C, 250 °C per 20 min

Spettrofotometro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 2

- Cromatografia ionica

Due Cromatografi ionici: METROHN 761 Compact IC

Rivelatore: cella a conducibilità

Valvola d'iniezione con loop di 20 mL

Colonna anionica: Metrosep A SUP4 250/4 mm

Colonna cationica: Metrosep C3 250/4 mm

Siringhe per iniezioni in polietilene da 5 mL con filtri in acetato di cellulosa diametro 28mm attacco male luer-slip da 0.45um

Eluente utilizzato per la colonna anionica: NaHCO₃ 1.7 mM, Na₂CO₃ 1.8 mM

Eluenti utilizzati con la colonna di soppressione (cationica): H₂SO₄ 50 mM, acqua milliQ

Soluzione standard commerciali (1000 ppm) degli anioni da analizzare, acqua milliQ

Eluente utilizzato per la colonna cationica: HNO₃ 3 mM

Soluzione standard commerciali (1000 ppm) dei cationi da analizzare, Acqua milliQ

3.3 Metodiche analitiche

3.3.1 Analisi dell'idrossilammina

Per la determinazione quantitativa dell'idrossilammina si sfrutta la sua tendenza ad ossidarsi e ridursi [4-5]; il metodo analitico consiste nella reazione di ossido-riduzione (redox) tra idrossilammina ed un eccesso di ferro^{III} [74], con conversione completa di ferro^{III} in ferro^{II}.



Figura 26 reazione redox idrossilammina e ferro^{III}

Successivamente si determina la presenza di ferro^{II} mediante UV-Vis, sempre con il metodo della retta di taratura (Figura 27), per risalire quindi alla concentrazione di idrossilammina nell'ambiente di reazione. Ogni mole di ferro^{II} reagisce con tre moli di 1,10-fenantrolina per formare un complesso ottaedrico chiamato ferroina o ferro fenantrolina, complesso che presenta assorbimento caratteristico a 510 nm quindi nella regione del visibile, infatti, in soluzione si presenta di colore rosso sgargiante [74].

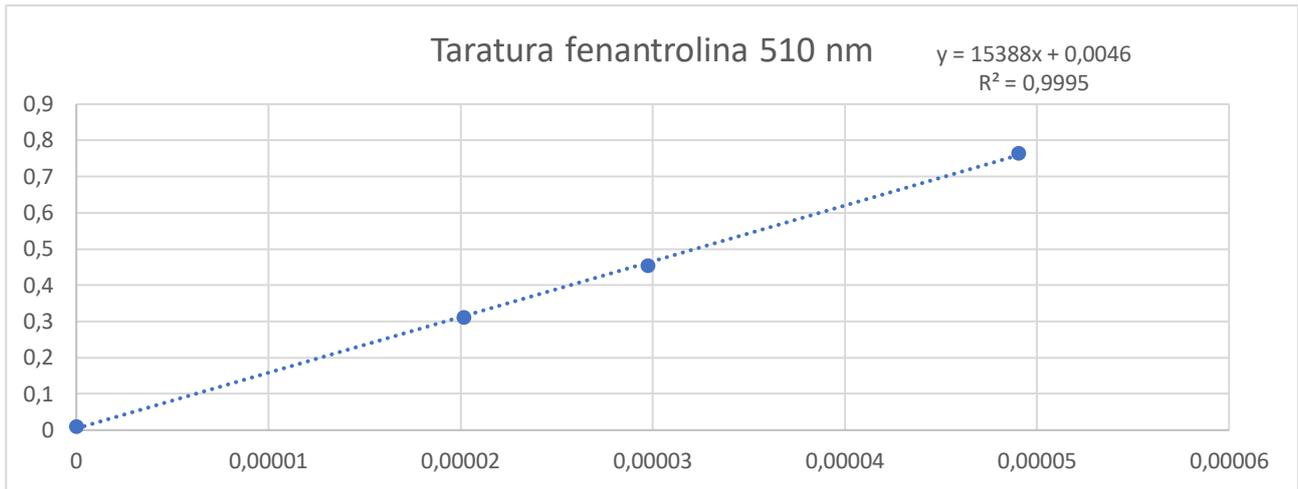


Figura 27 retta di taratura ferro fenantrolina

In questa tesi è stata usata come fonte di ferro^{III} una soluzione di ferro tricloruro sciolto in una soluzione di acido nitrico 0,01 M, per evitare la riduzione spontanea di ferro^{III} a ferro^{II}.

È stata effettuata un'analisi mediante cromatografia ionica. Dal cromatogramma risulta la presenza di idrossilammina. Da notare che l'idrossilammina presenta nel cromatogramma due picchi a lei associati: un picco per la forma protonata ed un picco per l'idrossilammina libera. Interessante sarebbe stato usare come eluente acido solforico più concentrato per verificare la presenza di un solo picco.

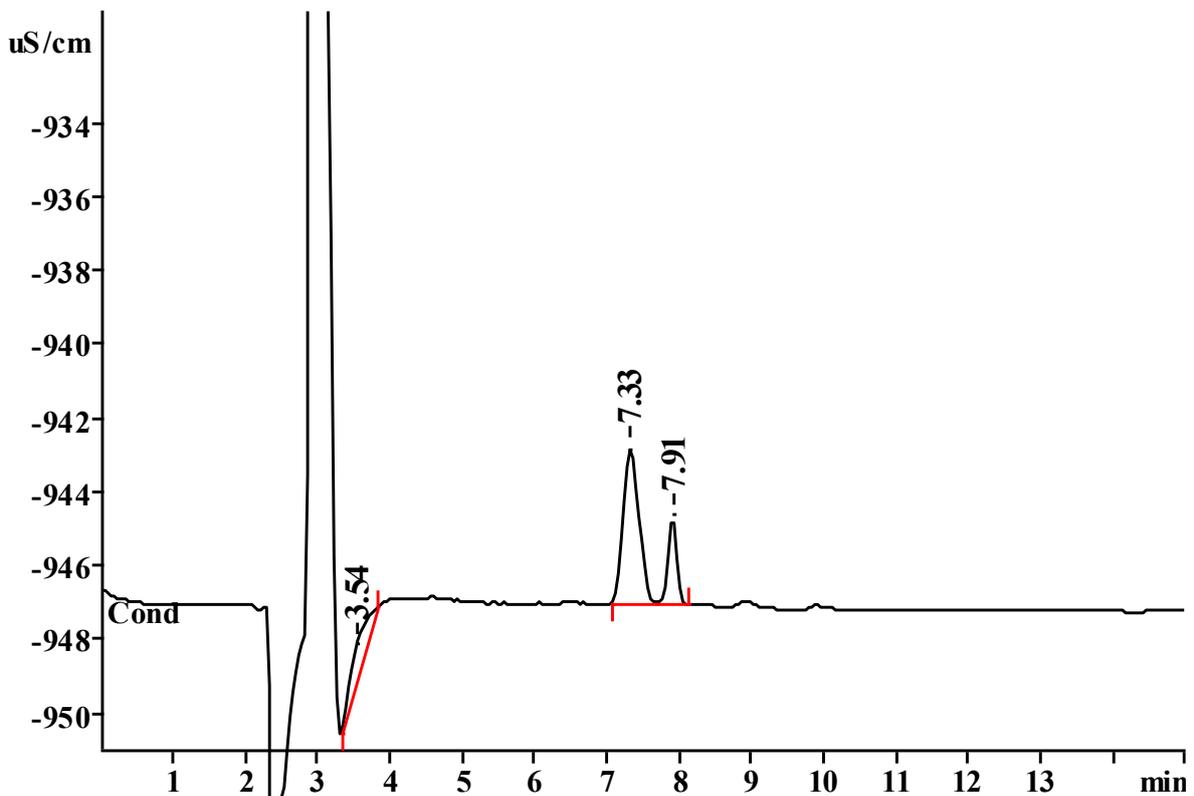


Figura 28 standard idrossilammina cromatografia ionica

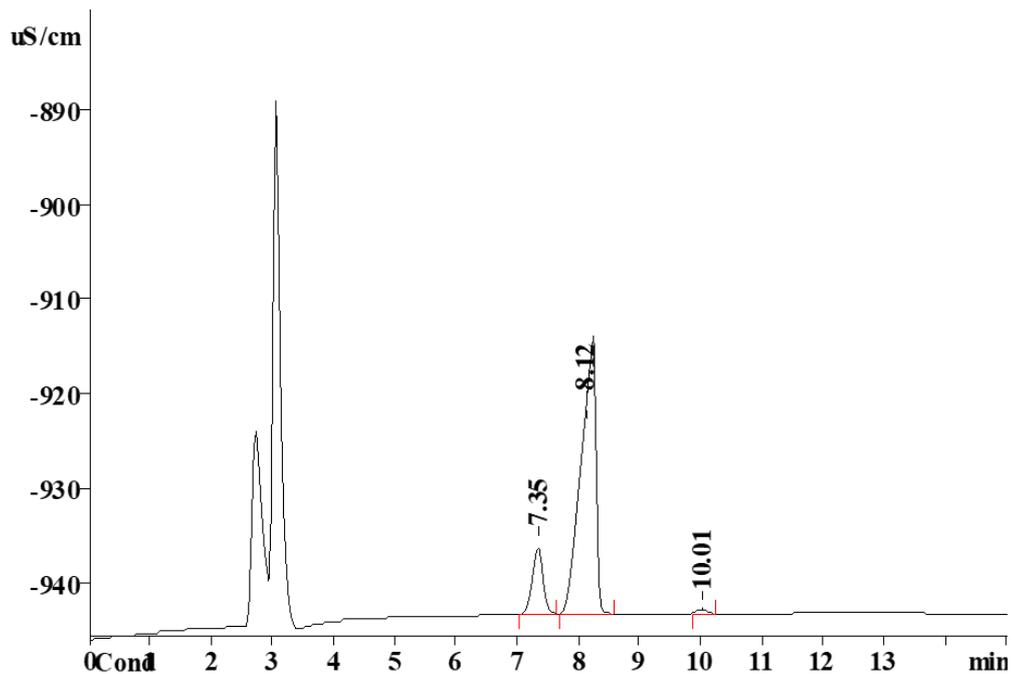


Figura 29 cromatografia cationica reazione tipo condizioni di reazione 40 °C, 16 mg Pd/C, acido trifluoroacetico 0.1M, nitrato d'ammonio 0,01M

3.3.2 Analisi dei nitrati

Per la determinazione della concentrazione dei nitrati è stata impiegata l'analisi UV-Vis. Una soluzione di nitrato d'ammonio in acqua presenta assorbimento caratteristico nello spettro UV a 210 nm [75]. Mediante il metodo della retta di taratura, è stata calcolata la variazione della concentrazione nel tempo dello ione nitrato; sia per reazioni in batch sia per quelle in continuo.

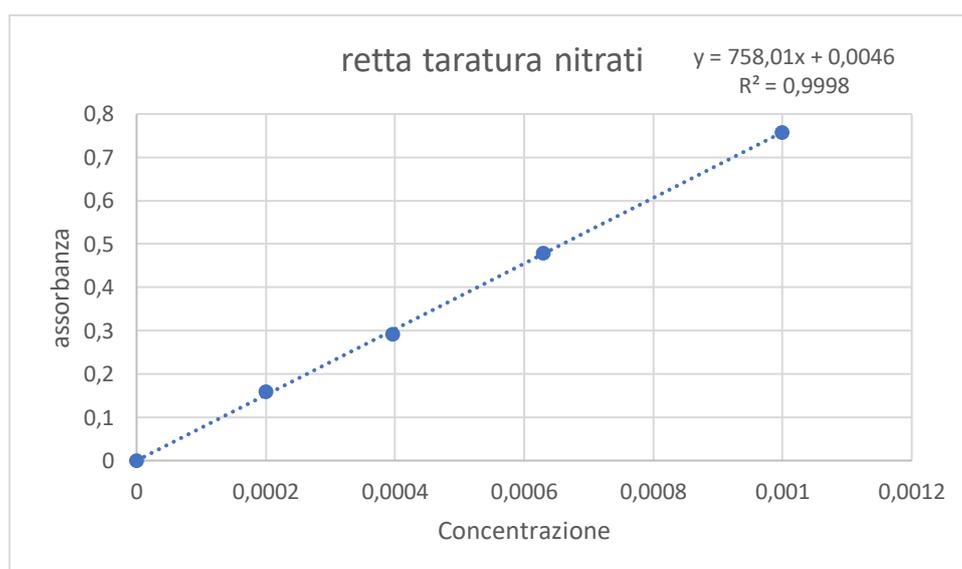


Figura 30 retta di taratura per lo ione nitrato

3.3.3 Analisi dei nitriti

Vista la natura consecutiva della riduzione dei nitrati [76], non si può escludere a priori la presenza di nitriti, specie chimica che possiede un azoto con numero di ossidazione superiore rispetto all'ammoniaca. Per escludere la sua presenza alla fine della reazione e dopo ogni prelievo è stato impiegato il Saggio di Griess [77]. Quest'ultimo consiste in una reazione di diazotazione, formazione di un sale di diazonio dell'acido sulfanilico poi fatto copulare con naftiletilen-diammina. Solo con i nitriti e in ambiente acido si avrà la formazione di acido nitroso con successiva formazione del diazocomposto corrispondente. Quindi ad ogni prelievo si mescola una soluzione di acido sulfanilico, naftiletilen-diammina e miscela di reazione. La presenza di nitriti è confermata, se la soluzione si colora inizialmente di un color violaceo/fucsia e successivamente di rosso/arancione. Non è mai stata osservata colorazione.

Nel caso la soluzione si fosse colorata, si sarebbe determinata la concentrazione di nitriti mediante analisi spettrofotometrica UV-Vis.

Ad ulteriore prova che la soluzione finale non presenta nitriti è stata effettuata pure un'analisi mediante cromatografia ionica che ha confermato l'assenza dello ione nitrito (Figura 32).

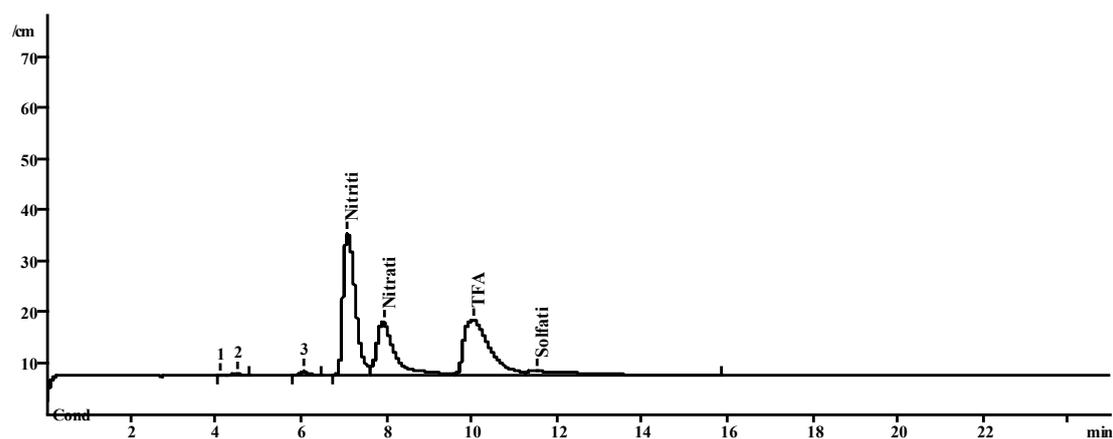


Figura 31 standard cromatografia ionica degli anioni (nitriti, nitrati e trifluoroacetato)

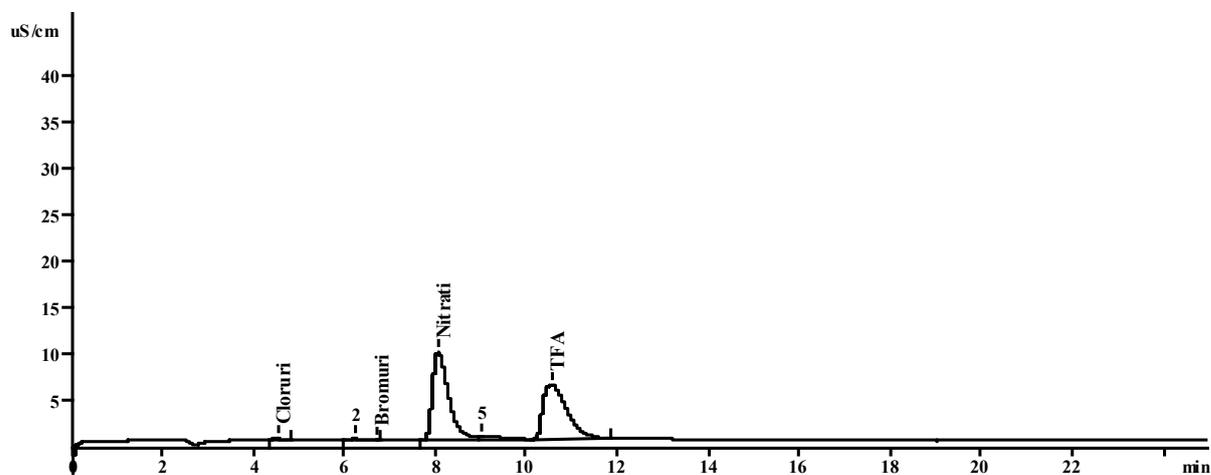


Figura 32 cromatografia anionica reazione tipo condizioni di reazione 40 °C, 16 mg Pd/C, acido trifluoroacetico 0.1M, nitrato d'ammonio 0,01M

3.3.4 Analisi dell'ammonio e altri sottoprodotti

È inevitabile la presenza di reazioni indesiderate (*side-reaction*), con conseguente formazione di sottoprodotti. Lo ione ammonio, prodotto dalla riduzione dell'idrossilammina [74], non è stato determinato selettivamente ma, avendo determinato quantitativamente il consumo di reagente e la formazione d' idrossilammina (esclusa la formazione di nitrito), è stato calcolato per differenza tra la formazione dello stesso ed altri sottoprodotti.

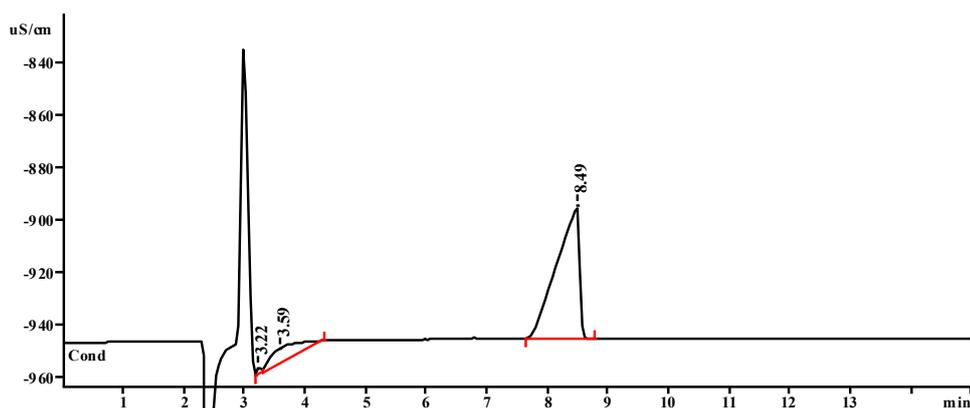


Figura 33 standard ammonio cromatografia ionica

Successivamente mediante analisi gascromatografica, è stata valutata la presenza di azoto molecolare nel cielo del reattore. La quantità osservata non era ascrivibile ad una riduzione significativa ad azoto ma piuttosto ad impurezze dovute al campionamento.

3.4 Reattori impiegati

3.4.1 Batch

Il reattore usato per la maggior parte delle reazioni è un'autoclave con un inserto in vetro interno di capienza 35 mL. La parte superiore dell'autoclave presenta tre vie: la prima è utilizzata come entrata del gas (H_2), la seconda presenta un pescante in teflon (tubo con diametro interno di 1,5 mm) impiegato per il prelievo della miscela di reazione e l'ultima via è occupata da un barometro per la misura della pressione interna. L'agitazione all'interno del reattore è garantita dalla presenza di un'ancoretta magnetica. La temperatura è mantenuta costante mediante bagno termostato. L'autoclave presenta una camicia con entrata e uscita del liquido termostato.

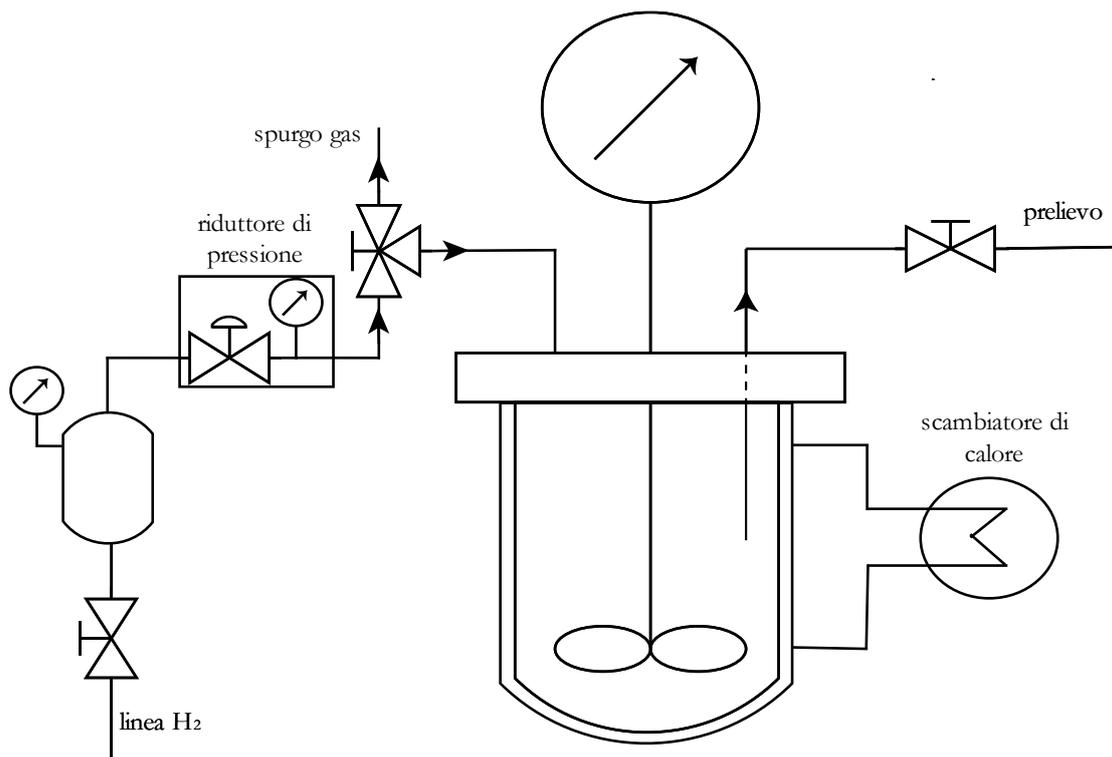


Figura 34 schema impianto con reattore batch

L'autoclave è collegata all'impianto dell'idrogeno attraverso un riduttore di pressione collegato a sua volta ad un serbatoio da 5 mL di volume. Mediante il riduttore di pressione si decide dunque la pressione da mandare al reattore e con l'utilizzo di un manometro, collegato al serbatoio, si determina il consumo di idrogeno.

3.4.2 Reattore a letto impaccato con ricircolo

Il secondo reattore impiegato è in vetro camiciato a cinque vie, da quella con diametro maggiore vengono introdotti sia i reagenti che i solventi.

Le altre quattro vie hanno funzioni diverse:

- la prima per l'idrogeno: alloggia un tubo in teflon con una spugna d'alluminio all'estremità, immersa nella soluzione, il tutto per disciogliere il gas all'interno del solvente;
- la seconda: per mandare il contenuto del reattore alla colonna nel quale è presente il catalizzatore;
- la terza: per il ricircolo dell'alimentazione, quindi dopo essere stato in colonna torna nel reattore iniziale;
- l'ultima, in alto vicino al collo del reattore: presenta un rubinetto aperto per lo sfiato, evitando che il reattore in vetro vada in pressione.

A movimentare tutto il liquido, l'impianto è dotato di una pompa volumetrica.

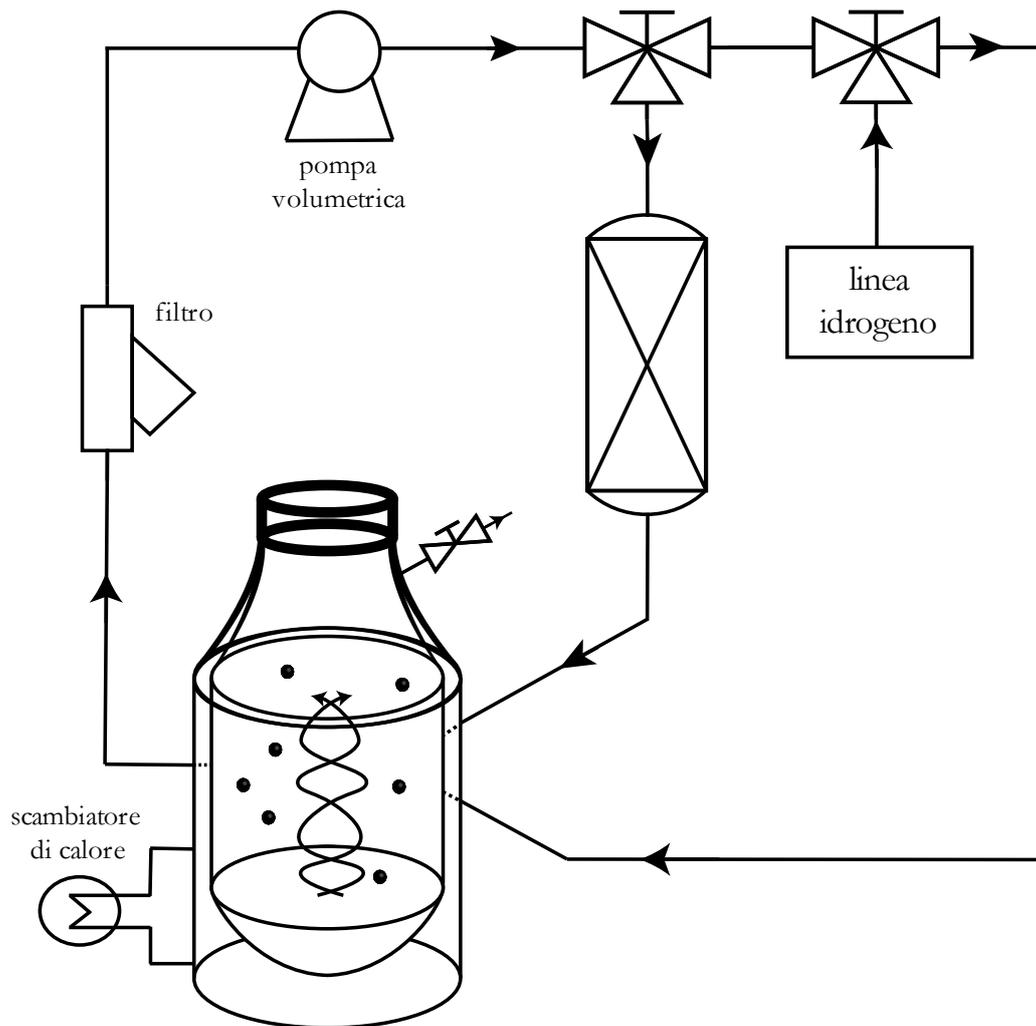


Figura 35 schema impianto con reattore a letto impaccato con ricircolo

3.4.3 Reattore a letto Impaccato continuo

Lo schema è il medesimo usato per il reattore con ricircolo ma con 2 differenze:

- l'alimentazione una volta passata per la colonna non torna nel reattore iniziale ma viene recuperata ed analizzata;
- l'uso si un'autoclave come quella usata in batch al posto del reattore in vetro.

Il reattore presenta 4 vie, come evidenziato in Figura 37:

1. dotata di rubinetto per lo spurgo;
2. usata per l'introduzione del gas di reazione, (H_2);
3. occupata da un manometro;
4. l'ultima via è la mandata: per immettere la miscela di reazione in colonna.

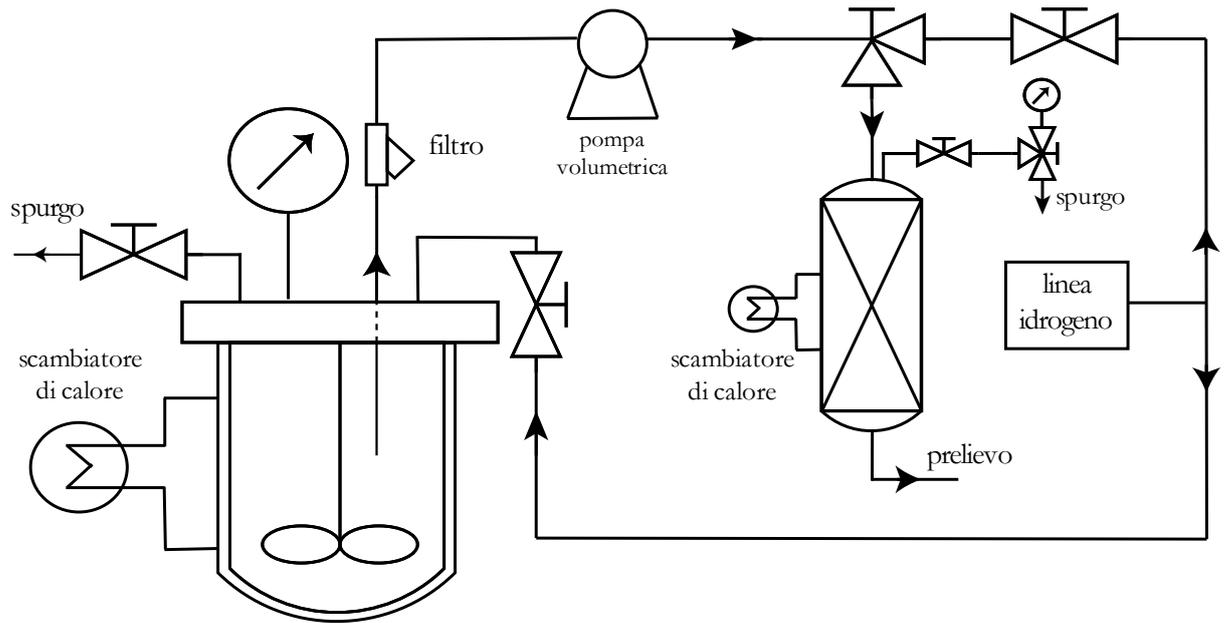


Figura 36 schema impianto con reattore a letto impaccato continuo

4 RISULTATI E DISCUSSIONI

4.1 Operazioni in batch

4.1.1 Effetto della temperatura

Parametri Fissi:

- Nitrato d'ammonio iniziale 0,01 M
- 1 bar H₂
- 16 mg Pd/C 10%
- Acido trifluoroacetico (TFA) 0,1 M

Tabella 1 effetto della temperatura, condizioni di reazione: 10 °C, 1 bar H₂, nitrato d'ammonio 0,01M, 16mg Pd/C 10% e acido trifluoroacetico 0,1M

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,5	7	8	92
1	15	10	90
2	18	4	96

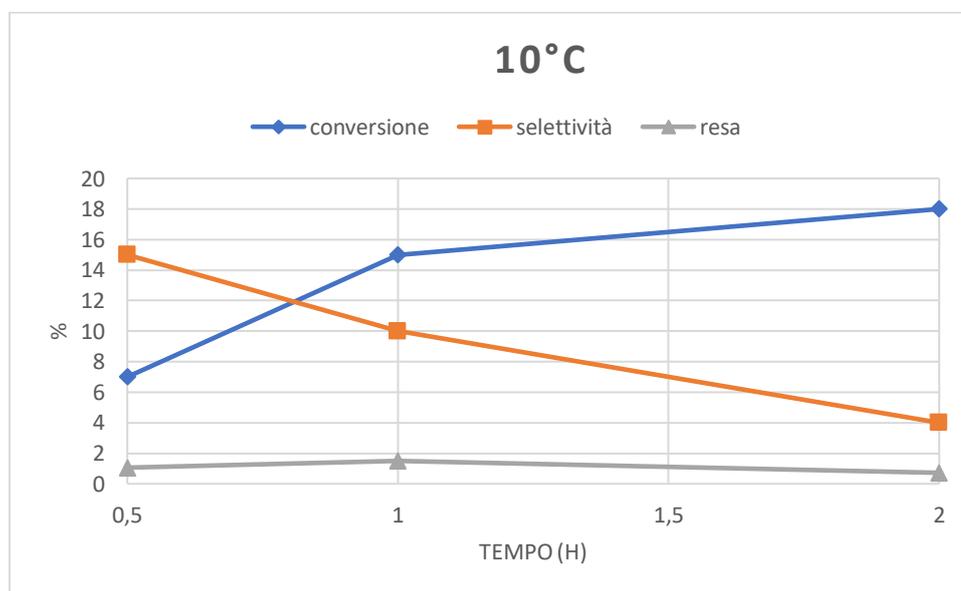


Figura 37 effetto della temperatura condizioni di reazione: 10 °C, 1 bar H₂, nitrato d'ammonio 0,01M, 16mg Pd/C 10% e TFA 0,1M

Tabella 2 effetto della temperatura condizioni di reazione: **20 °C**, 1 bar H₂, nitrato d'ammonio 0,01M, 16mg Pd/C 10% e TFA 0,1M

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,5	13	32	68
1	31	20	80
2	40	5	95

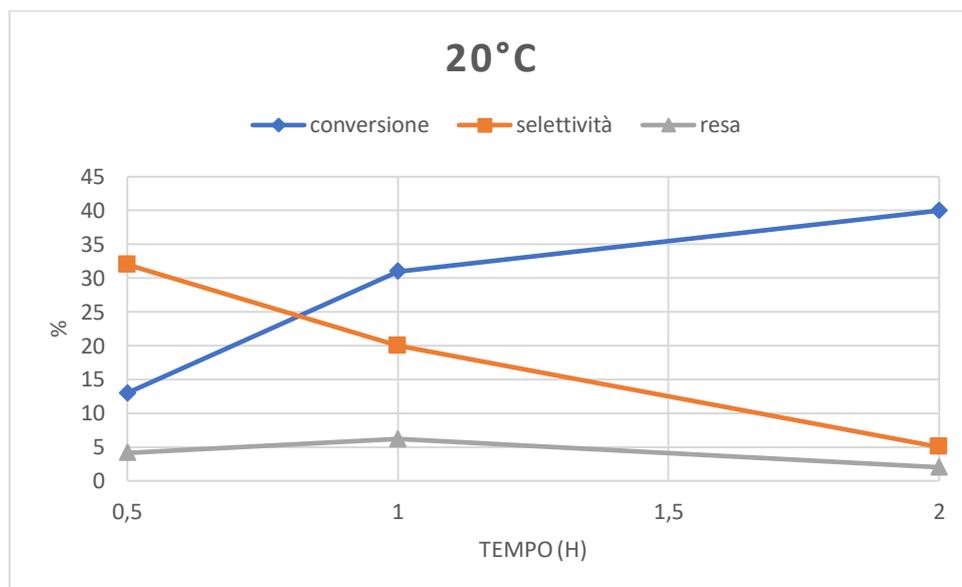


Figura 38 effetto della temperatura condizioni di reazione: **20 °C**, 1 bar H₂, nitrato d'ammonio 0,01M, 16mg Pd/C 10% e TFA 0,1M

Tabella 3 effetto della temperatura condizioni di reazione: **30 °C**, 1 bar H₂, nitrato d'ammonio 0,01M, 16mg Pd/C 10% e TFA 0,1M

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,5	23	42	58
1	50	31	69
2	87	28	72

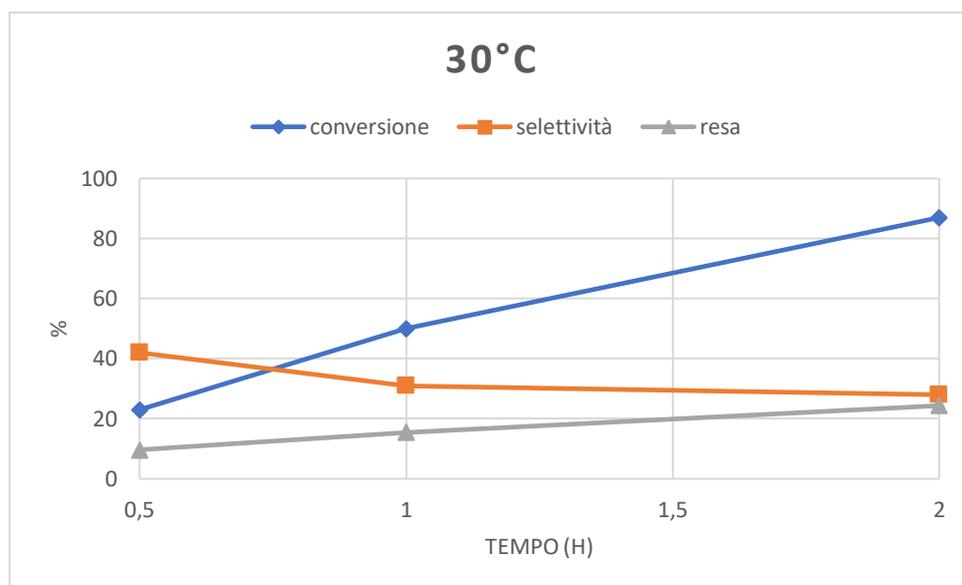


Figura 39 effetto della temperatura condizioni di reazione: **30 °C**, 1 bar H₂, nitrato d'ammonio 0,01M, 16mg Pd/C 10% e TFA 0,1M

Tabella 4 effetto della temperatura condizioni di reazione: **40 °C**, 1 bar H₂, nitrato d'ammonio 0,01M, 16mg Pd/C 10% e TFA 0,1M

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,5	24	23	77
1	65	22	78
2	100	21	79

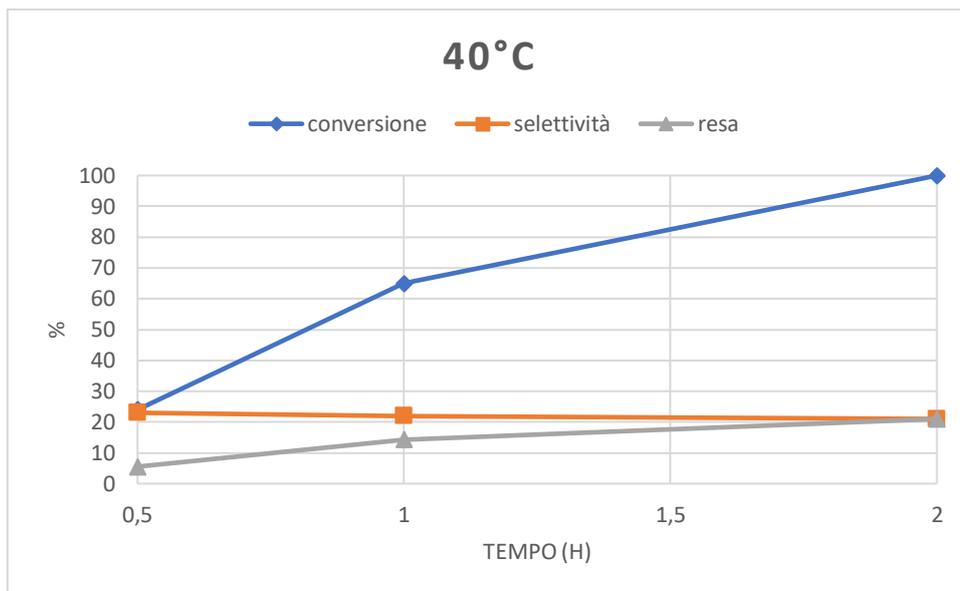


Figura 40 effetto della temperatura condizioni di reazione: **40 °C**, 1 bar H₂, nitrato d'ammonio 0,01M, 16mg Pd/C 10% e TFA 0,1M

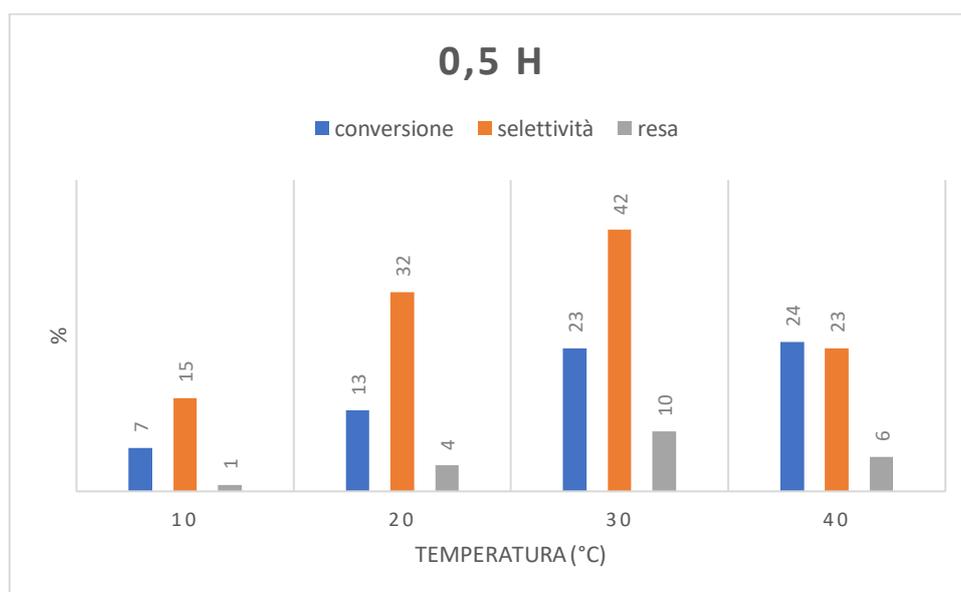


Figura 41 effetto della temperatura condizioni di reazione: **0,5 h**, 1 bar H₂, nitrato d'ammonio 0,01M, 16mg Pd/C 10% e TFA 0,1M

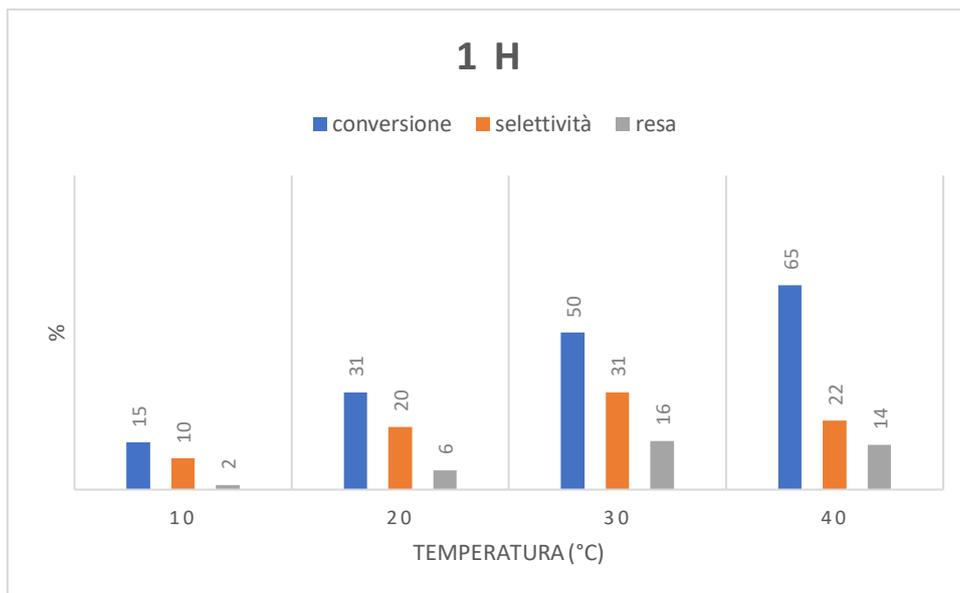


Figura 42 effetto della temperatura condizioni di reazione: **1 h**, 1 bar H₂, nitrato d'ammonio 0,01M, 16mg Pd/C 10% e TFA 0,1M

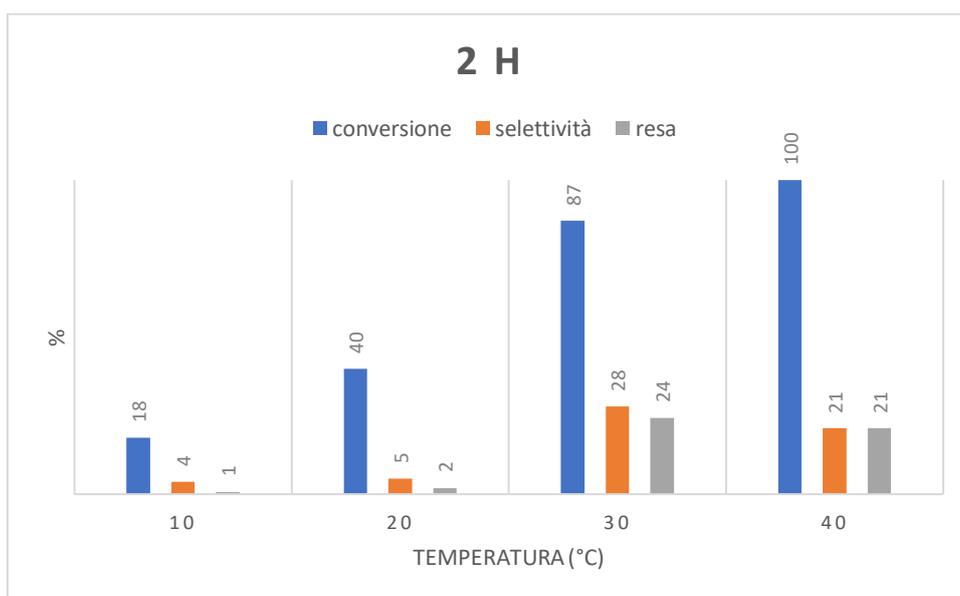


Figura 43 effetto della temperatura condizioni di reazione: **2 h**, 1 bar H₂, nitrato d'ammonio 0,01M, 16mg Pd/C 10% e TFA 0,1M

Dalle figure 38-44 si deduce che aumentando la temperatura, la conversione aumenta, mentre la selettività aumenta ugualmente ma sino a 30°C poi diminuisce, il che potrebbe indicare che l'idrossilammina, essendo figlia di reazioni successive, va incontro a reazioni parassite che iniziano ad una soglia energetica pari o superiore a quella fornita a 30°C di conseguenza la selettività diminuisce.

Una conferma, la si evince dal fatto che questa tendenza si presenta in tutti i punti campionati durante la reazione, dopo mezz'ora, 1 e 2 ore.

Per una conferma più precisa ed attendibile bisogna campionare più punti a tempi diversi ed a temperature differenti.

4.1.2 Effetto della quantità di catalizzatore

Parametri fissi:

- Nitrato iniziale 0,01 M
- 1 bar H₂
- Temperatura 30 °C
- Acido trifluoroacetico (TFA) 0.1 M

Tabella 5 effetto della quantità di catalizzatore condizioni di reazione: 1 bar H₂, 30 °C, nitrato d'ammonio 0,01M, 9 mg Pd/C 10% e TFA 0,1M

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,25	7	41	59
0,6	22	32	68
1,5	41	27	73
2	51	20	80

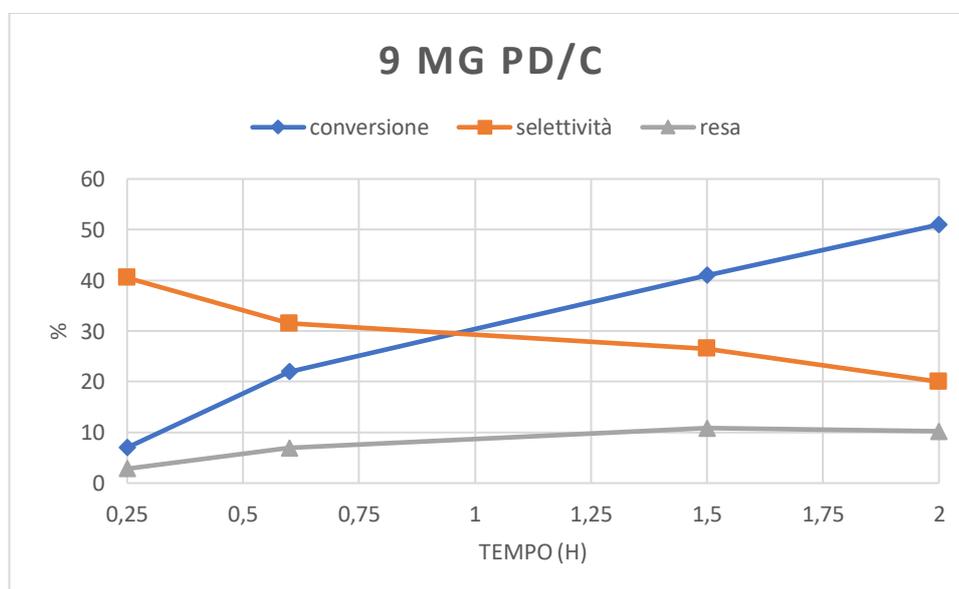


Figura 44 effetto della quantità di catalizzatore condizioni di reazione: 1 bar H₂, 30 °C, nitrato d'ammonio 0,01M, 9 mg Pd/C 10% e TFA 0,1M

Tabella 6 effetto della quantità di catalizzatore condizioni di reazione: 1 bar H₂, 30 °C, nitrato d'ammonio 0,01M, **16 mg Pd/C 10%** e TFA 0,1M

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,25	11	41	59
0,6	32	33	67
1,5	77	29	71
2	87	28	72

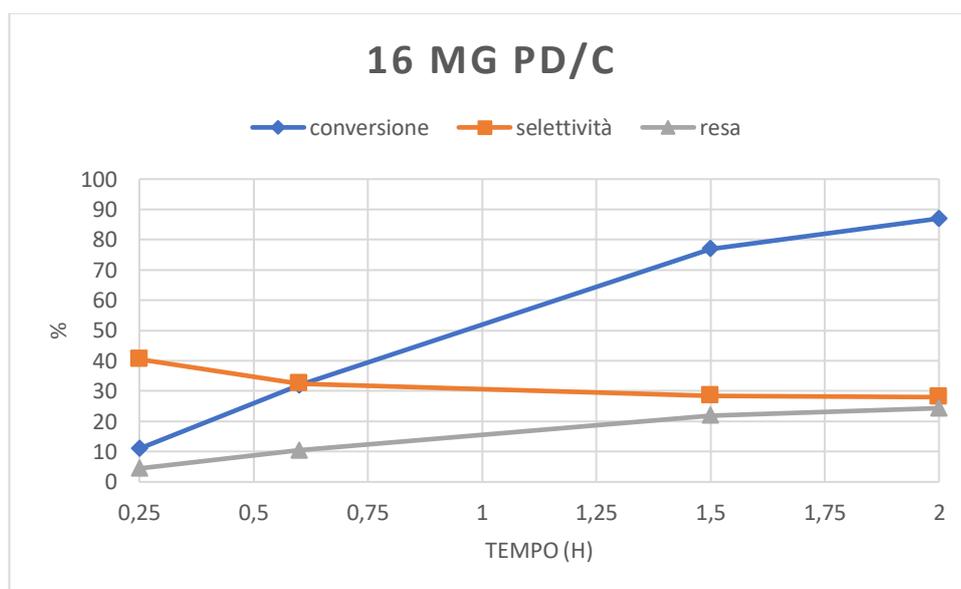


Figura 45 effetto della quantità di catalizzatore condizioni di reazione: 1 bar H₂, 30 °C, nitrato d'ammonio 0,01M, **16 mg Pd/C 10%** e TFA 0,1M

Tabella 7 effetto della quantità di catalizzatore condizioni di reazione: 1 bar H₂, 30 °C, nitrato d'ammonio 0,01M, **30 mg Pd/C 10%** e TFA 0,1M

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,25	20	37	63
0,6	48	29	71
1,5	98	28	72
2	100	27	73

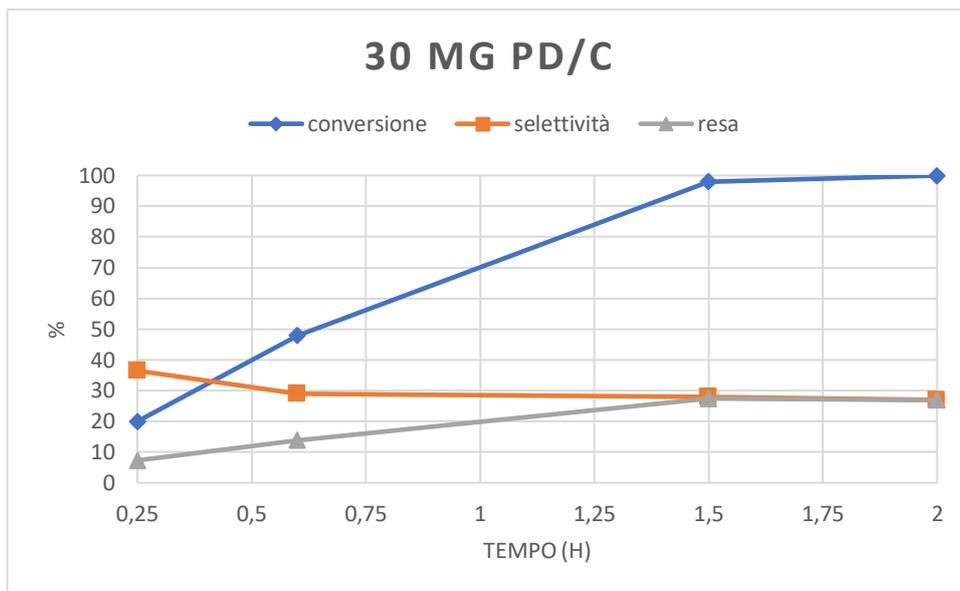


Figura 46 effetto della quantità di catalizzatore condizioni di reazione: 1 bar H₂, 30 °C, nitrato d'ammonio 0,01M, **30 mg Pd/C 10%** e TFA 0,1M

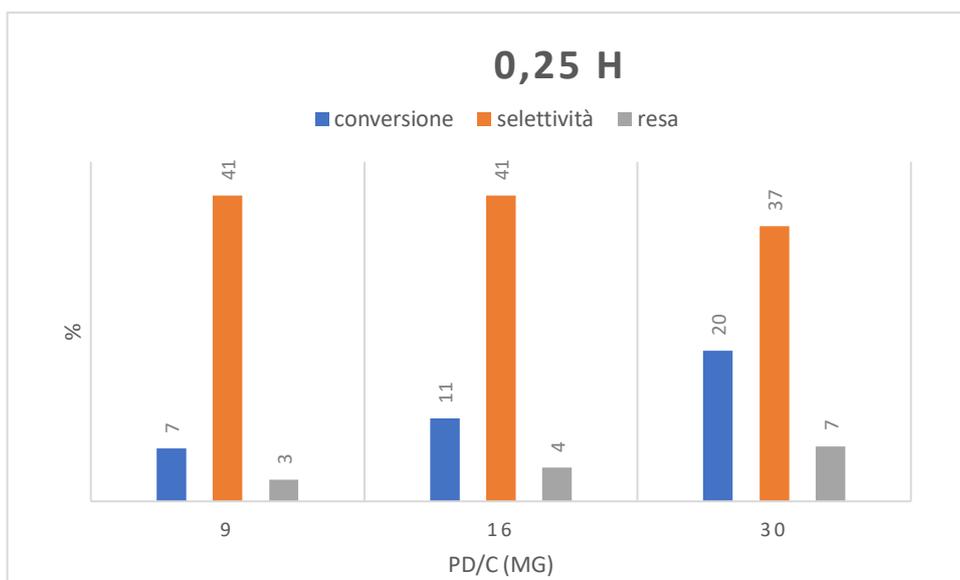


Figura 47 effetto della quantità di catalizzatore condizioni di reazione: **0,25 h**, 1 bar H₂, 30 °C, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

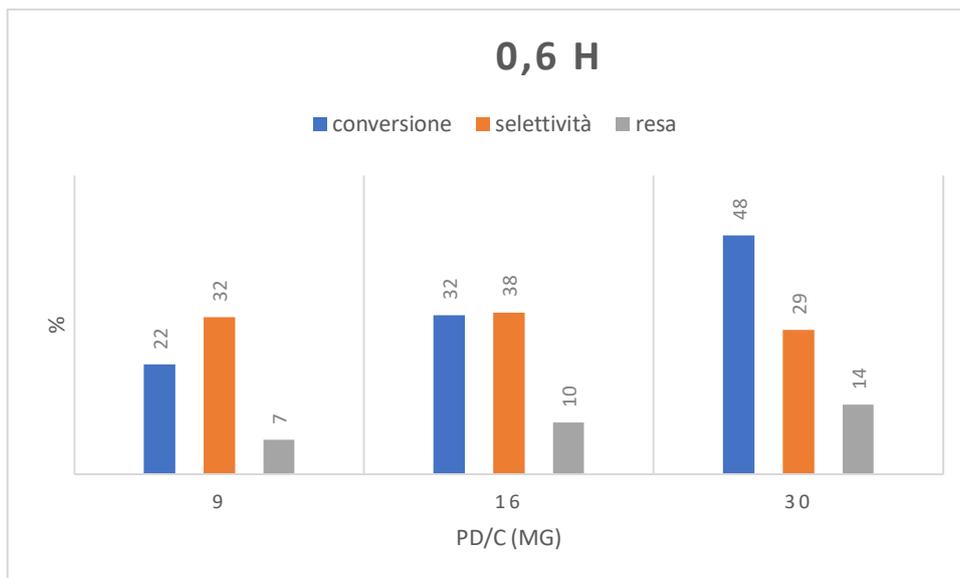


Figura 48 effetto della quantità di catalizzatore condizioni di reazione: **0,6 h**, 1 bar H₂, 30 °C, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

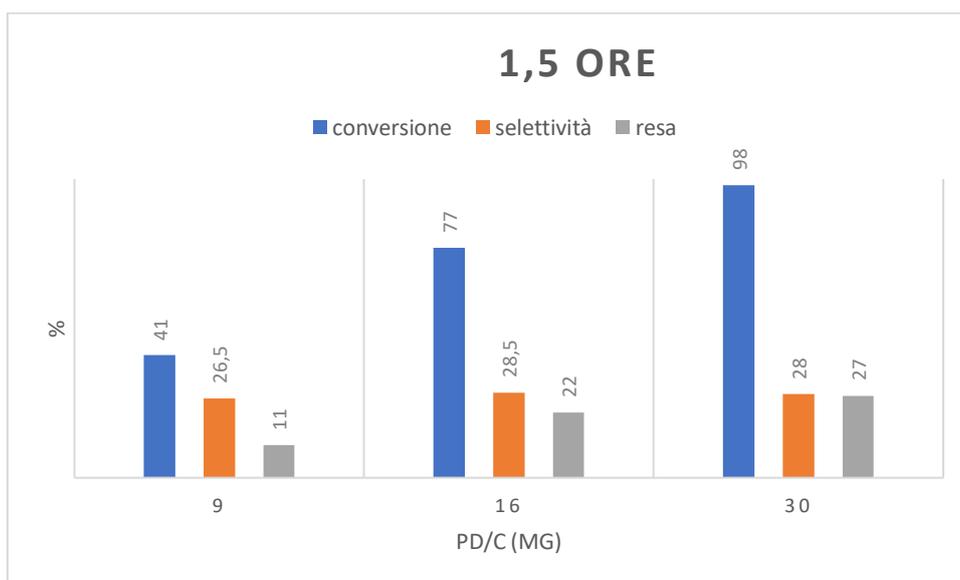


Figura 49 effetto della quantità di catalizzatore condizioni di reazione: **1,5 h**, 1 bar H₂, 30 °C, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

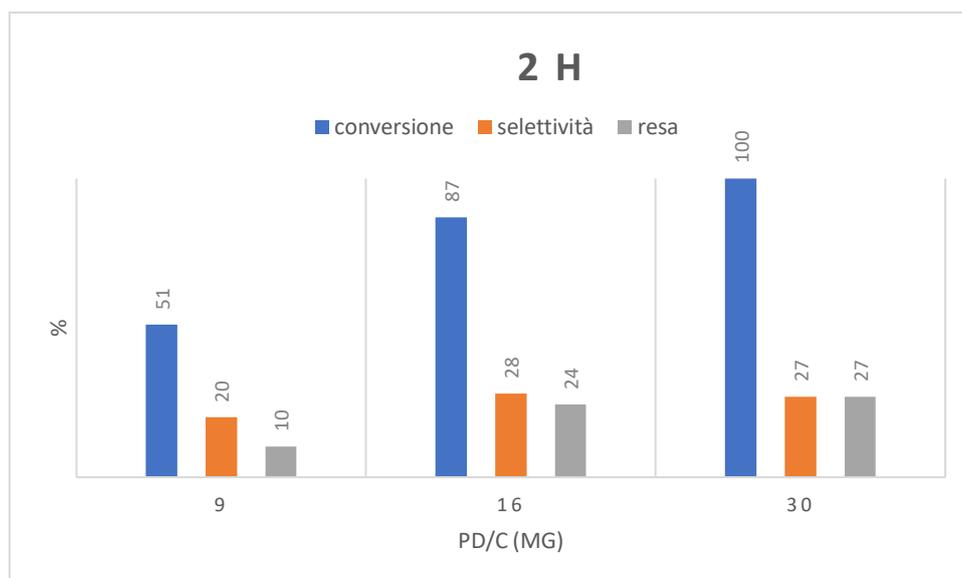


Figura 50 effetto della quantità di catalizzatore condizioni di reazione: 2 h, 1 bar H₂, 30 °C, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

In una seconda fase di studio si sono valutati gli effetti della quantità di catalizzatore, Pd/C. Perciò, sono state svolte tre prove con 9, 16 e 30 mg di Pd/C e sono stati fatti 4 prelievi durante lo svolgere della reazione a diverso tempo: 15, 40, 90 e 120 minuti.

Dai dati si evince che la conversione senz'altro aumenta grazie alla presenza di più siti catalitici sui quali la reazione può avvenire.

Utilizzando 9 mg, la selettività è bassa, poiché ci sono pochi siti catalitici per la riduzione dei nitrati.

Con 16 mg, invece, abbiamo il massimo di selettività, in quanto i siti catalitici che riducono i nitrati e quelli che riducono l'idrossilammina si equivalgono. Mentre con 30 mg ci sono talmente tanti siti catalitici disponibili che la selettività cala, perché l'idrossilammina ha più probabilità di idrogenarsi.

Tuttavia, col passare del tempo, fissando la quantità di catalizzatore, la selettività cala e la conversione aumenta, quindi, un minimo di idrossilammina, anche con pochi siti catalitici disponibili, si converte in sottoprodotto.

Per uno studio più approfondito, sarebbe necessario provare quantità di Pd/C differenti.

4.1.3 Effetto dell'aggiunta di promotori

Dopo aver studiato l'effetto della temperatura e della quantità di catalizzatore, cercando di aumentare la selettività della reazione, sono stati aggiunti dei promotori al catalizzatore di palladio supportati su carbone.

I promotori utilizzati sono biossido di titanio, ossido di cerio e ossido di zirconio, anziché l'ossido di germanio, usato nel processo HPO [17].

4.1.3.1 Biossido di titanio

Parametri fissi:

- Nitrato iniziale 0,01 M
- 1 bar H₂
- Temperatura 20 °C
- 16 mg Pd/C 10 %
- Acido trifluoroacetico (TFA) 0.1 M

Tabella 8 effetto dell'aggiunta di **0 mg di TiO₂** condizioni di reazione: 1 bar H₂, 20 °C, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,5	13	32	68
1	31	20	80
2	40	5	95

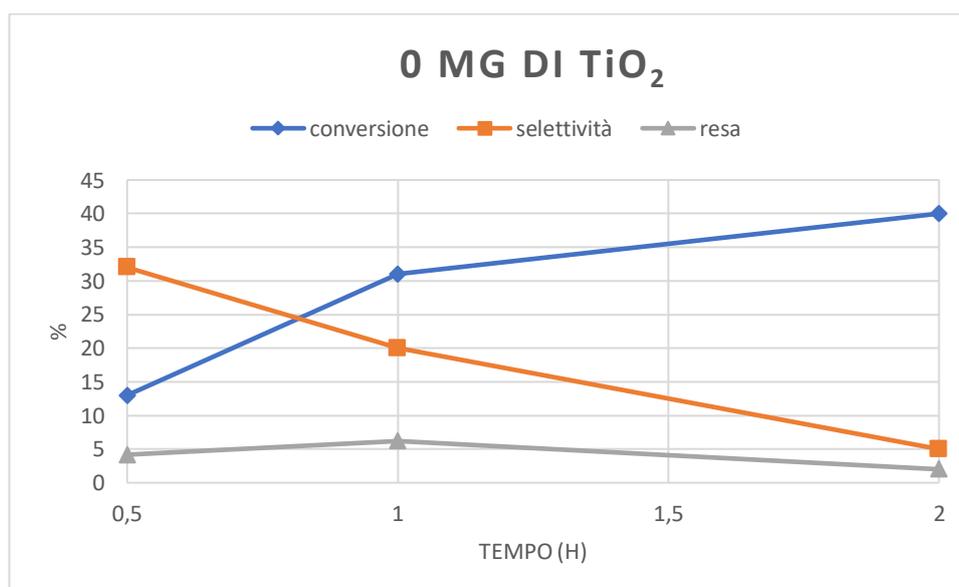


Figura 51 effetto dell'aggiunta di **0 mg di TiO₂** condizioni di reazione: 1 bar H₂, 20°C, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

Tabella 9 effetto dell'aggiunta di **9 mg di TiO₂** condizioni di reazione: 1 bar H₂, 20°C, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,5	10	36	64
1	15	23	77
2	29	8	92

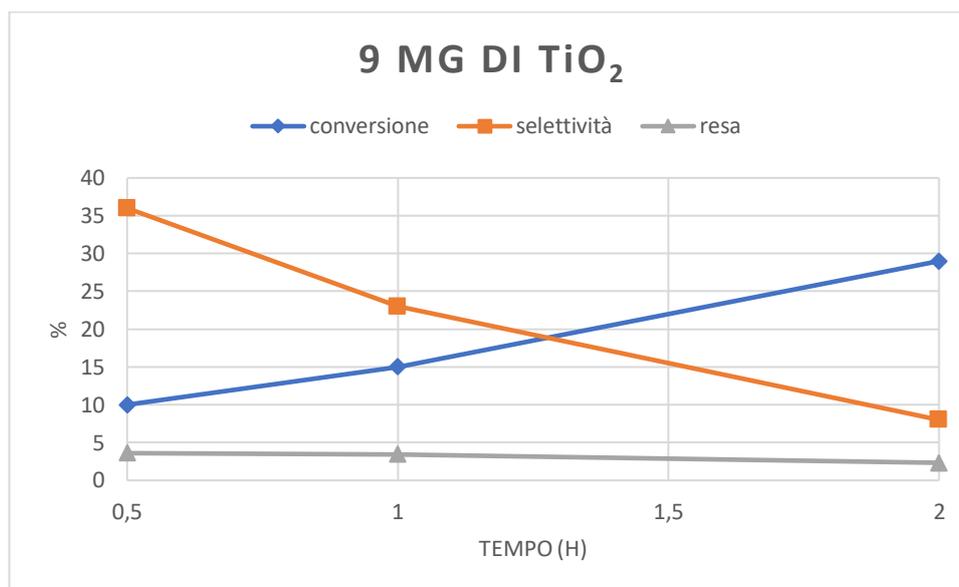


Figura 52 effetto dell'aggiunta di **9 mg di TiO₂** condizioni di reazione: 1 bar H₂, 20°C, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

Tabella 10 effetto dell'aggiunta di **16 mg di TiO₂** condizioni di reazione: 1 bar H₂, 20°C, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,5	5	43	57
1	11	35	65
2	17	12	88

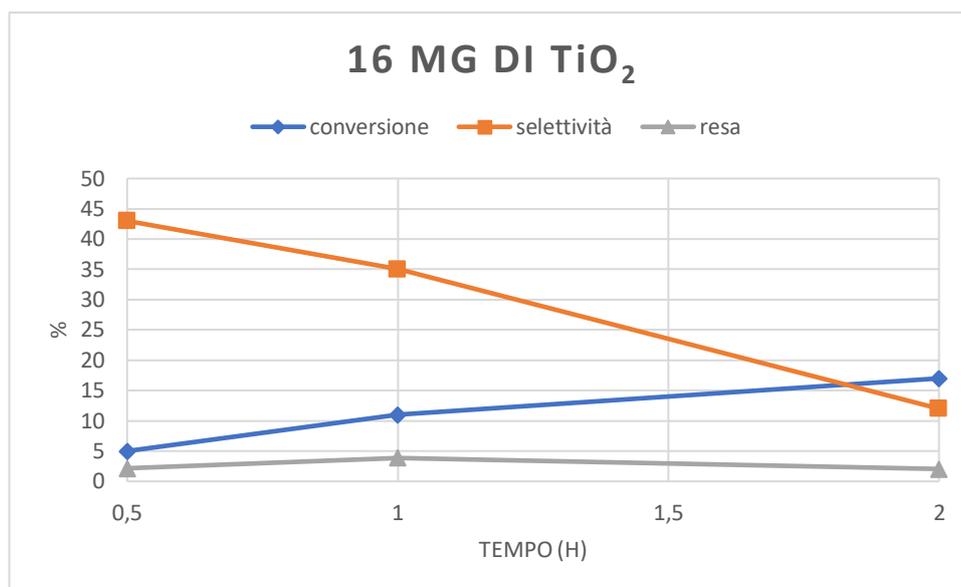


Figura 53 effetto dell'aggiunta di **16 mg di TiO₂** condizioni di reazione: 1 bar H₂, 20°C, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

Tabella 11 effetto dell'aggiunta di **30 mg di TiO₂** condizioni di reazione: 1 bar H₂, 20°C, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,5	3	50	50
1	10	36	67
2	11	18	82

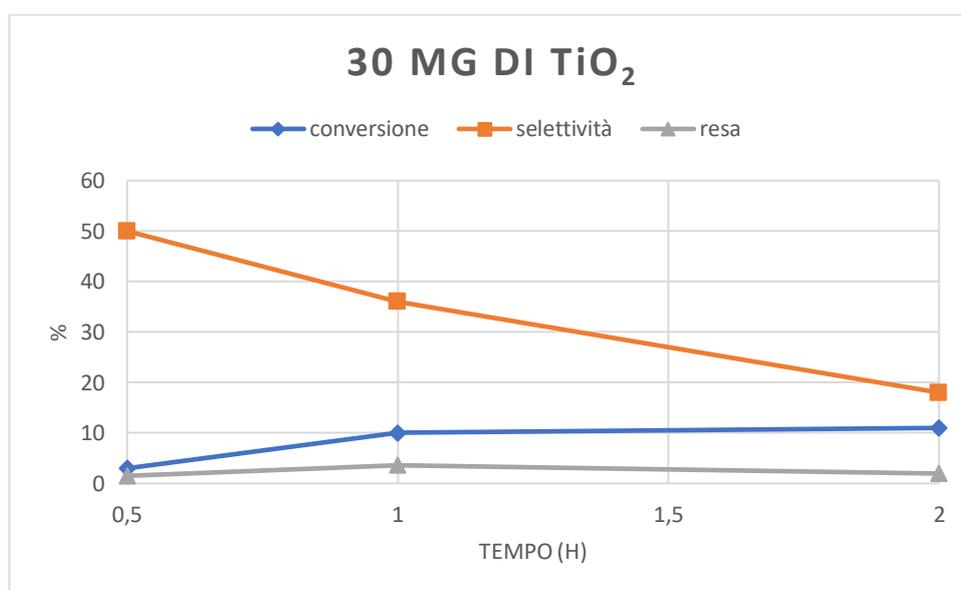


Figura 54 effetto dell'aggiunta di **30 mg di TiO₂** condizioni di reazione: 1 bar H₂, 20°C, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

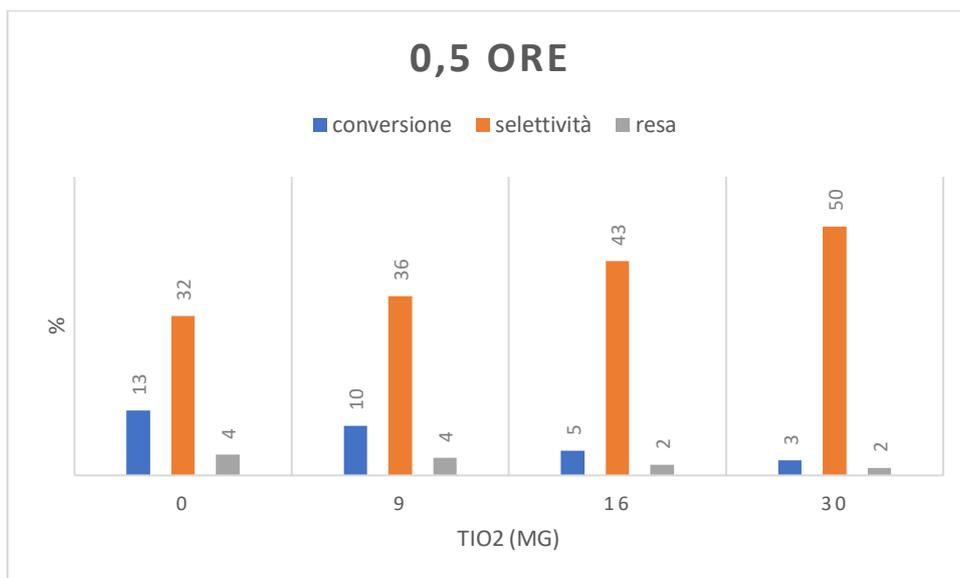


Figura 55 effetto dell'aggiunta di TiO₂ condizioni di reazione: **0,5 h**, 1 bar H₂, 20°C, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

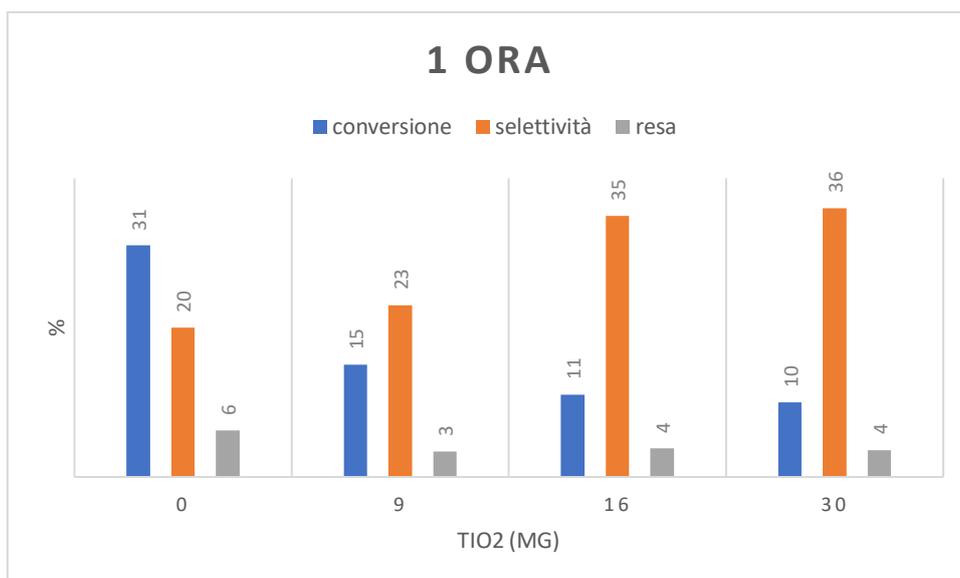


Figura 56 effetto dell'aggiunta di TiO₂ condizioni di reazione: **1 h**, 1 bar H₂, 20°C, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

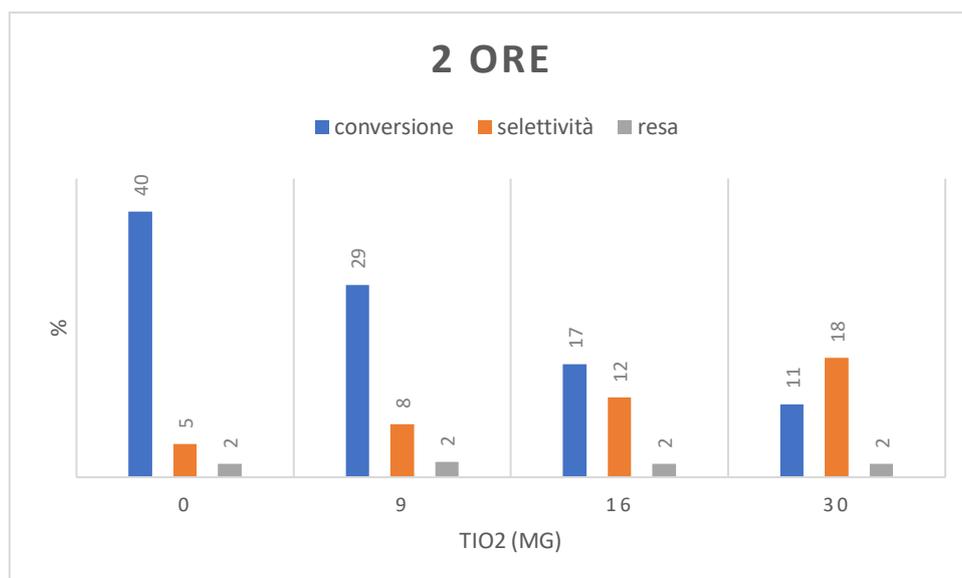


Figura 57 effetto dell'aggiunta di TiO₂ condizioni di reazione: 2 h, 1 bar H₂, 20°C, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

Drogando il catalizzatore con biossido di titanio, la selettività aumenta a discapito della conversione. Dunque, in una prospettiva futura di studio, l'utilizzo di un reattore batch con ricircolo, più cicli e un tempo maggiore riuscirebbero a ridurre selettivamente più nitrato d'ammonio in idrossilammina, rispetto ad usare un catalizzatore senza promotore.

4.1.3.1.1 Effetto della temperatura con biossido di titanio

Avendo trovato che l'aggiunta di ossido di titanio al catalizzatore a base di Pd/C aumenta la selettività in idrossilammina a discapito della conversione, è stata studiata la variazione della temperatura in presenza di promotori.

Parametri fissi:

- Nitrato iniziale 0,01 M
- 1 bar H₂
- 16mg Pd/C 10% + 9 mg TiO₂
- Acido trifluoroacetico (TFA) 0.1 M

Tabella 12 effetto della temperatura con 9 mg di TiO₂ condizioni di reazione: **2°C**, 1 bar H₂, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,5	2	50	50
1	5	43	57
2	10	43	57

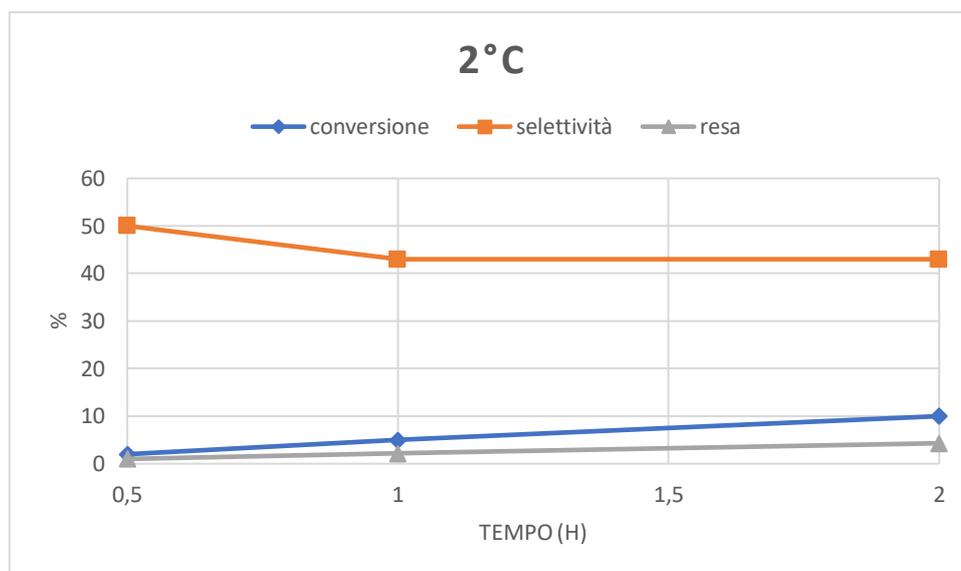


Figura 58 effetto della temperatura con 9 mg di TiO₂ condizioni di reazione: **2°C**, 1 bar H₂, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

Tabella 13 effetto della temperatura con 9 mg di TiO₂ condizioni di reazione: **10°C**, 1 bar H₂, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,5	7	41	59
1	12	27	73
2	21	14	86

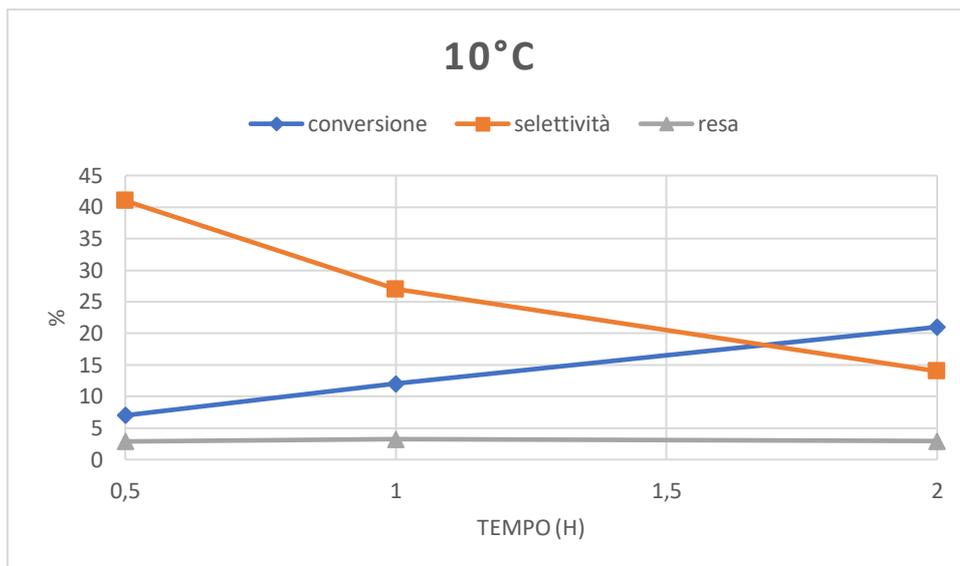


Figura 59 effetto della temperatura con 9 mg di TiO_2 condizioni di reazione: **10°C**, 1 bar H_2 , 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

Tabella 14 effetto della temperatura con 9 mg di TiO_2 condizioni di reazione: **20°C**, 1 bar H_2 , 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,5	10	36	64
1	15	23	77
2	29	8	92

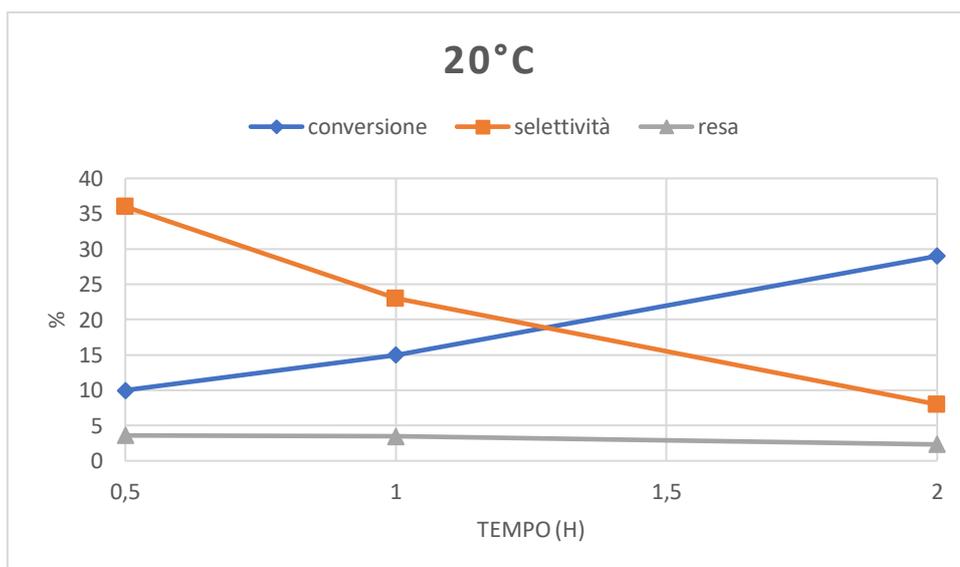


Figura 60 effetto della temperatura con 9 mg di TiO_2 condizioni di reazione: **20°C**, 1 bar H_2 , 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

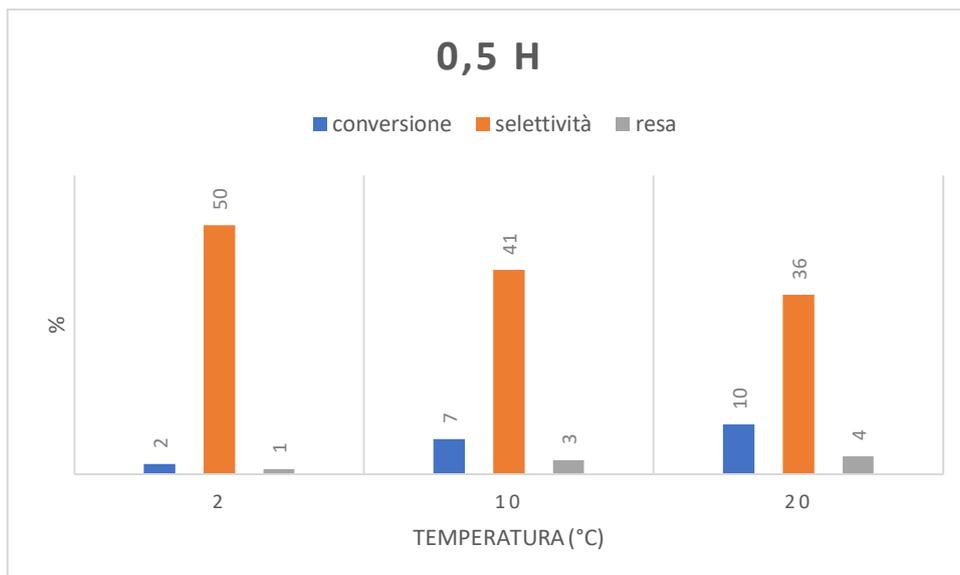


Figura 61 effetto della temperatura con 9 mg di TiO_2 condizioni di reazione: **0,5 h**, 1 bar H_2 , 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

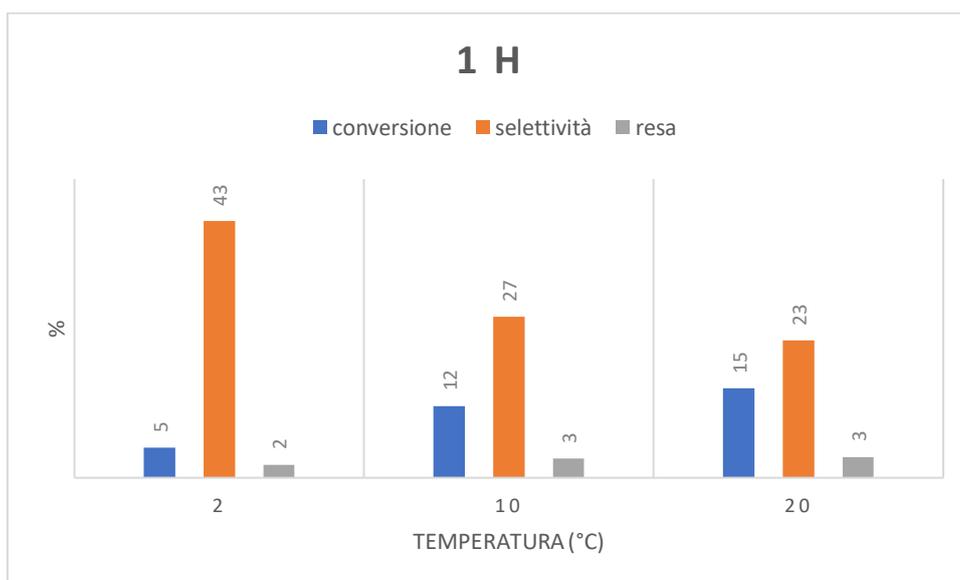


Figura 62 effetto della temperatura con 9 mg di TiO_2 condizioni di reazione: **1 h**, 1 bar H_2 , 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

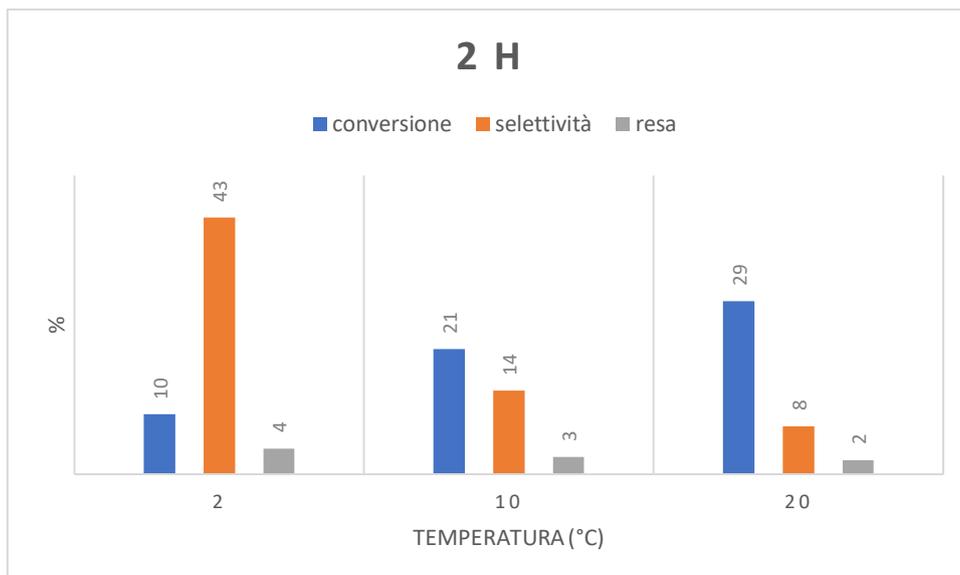


Figura 63 effetto della temperatura con 9 mg di TiO_2 condizioni di reazione: 2 h, 1 bar H_2 , 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

In questo caso, si osserva per la conversione una tendenza ad aumentare con la temperatura. L'aumento è meno ripido rispetto alle prove senza promotori ma potrebbe essere dovuto all'intervallo di temperature considerato.

Inizialmente, si sono considerate 10, 20, 30, 40 °C senza l'uso di un promotore. Successivamente, con promotore, si sono analizzate le temperature di 2, 10, 20 °C.

La selettività, invece, cala all'aumentare della temperatura, in presenza del promotore; tendenza che non avviene, fino a 30 °C, in assenza di TiO_2 . Questo suggerisce un ruolo attivo dell'ossido di titanio nella reazione.

4.1.3.2 Biossido di cerio

Parametri fissi:

- Nitrato iniziale 0,01 M
- 1 bar H₂
- 30 °C
- TFA 0.1 M
- 16 mg Pd/C

Tabella 15 effetto dell'aggiunta di **0 mg di CeO₂** condizioni di reazione: 1 bar H₂, 30°C, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,25	11	42	58
0,6	32	33	67
1,5	77	29	71
2	87	28	72

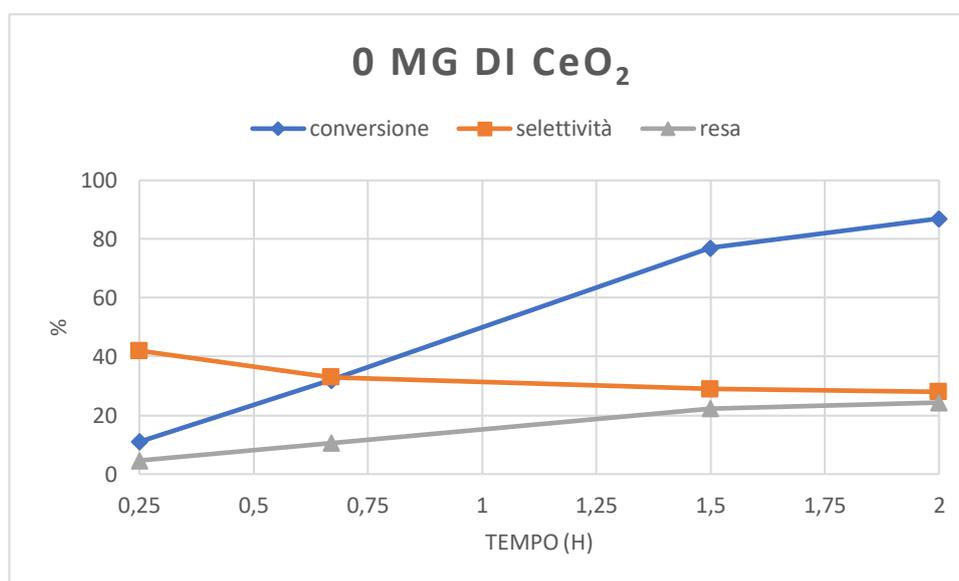


Figura 64 effetto dell'aggiunta di **0 mg di CeO₂** condizioni di reazione: 1 bar H₂, 30°C, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

Tabella 16 effetto dell'aggiunta di **16 mg di CeO₂** condizioni di reazione: 1 bar H₂, 30°C, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,25	7	37	63
0,6	20	28	72
1,5	54	22	78
2	74	21	79

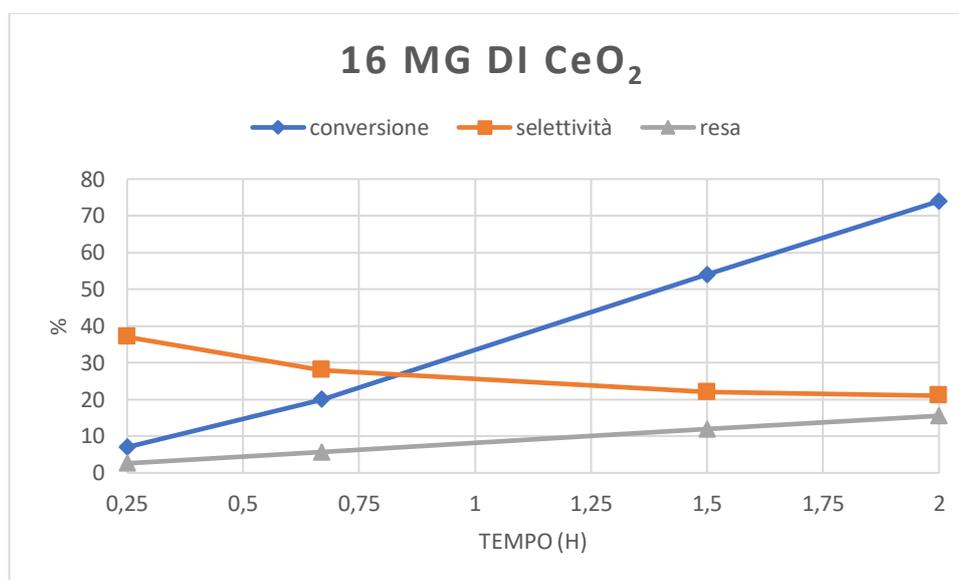


Figura 65 effetto dell'aggiunta di **16 mg di CeO₂** condizioni di reazione: 1 bar H₂, 30°C, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

In questo caso, l'impiego di ossido di cerio ha dato risultati differenti rispetto all'impiego di biossido di titanio. Se quest'ultimo aumentava la selettività e diminuiva la conversione, l'ossido di cerio diminuisce sia la conversione che la selettività.

4.1.3.2.1 Effetto della Pressione d'idrogeno in presenza di ossido di cerio

Parametri fissi:

- Nitrato iniziale 0,01 M
- 30 °C
- TFA 0.1 M
- 16 mg Pd/C + 16 mg ceria

Tabella 17 effetto della pressione con 16 mg di CeO₂ condizioni di reazione: 30°C, **0,5 bar H₂**, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,25	4	40	60
0,6	18	30	70
1,5	50	24	76
2	65	23	77

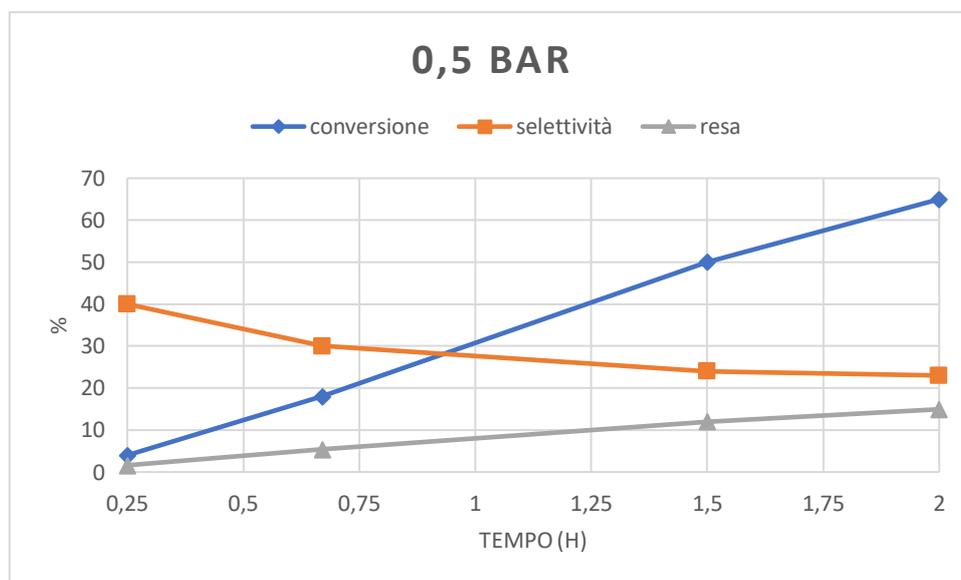


Figura 66 effetto della pressione con 16 mg di CeO₂ condizioni di reazione: 30°C, **0,5 bar H₂**, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

Tabella 18 effetto della pressione con 16 mg di CeO₂ condizioni di reazione: 30°C, **1 bar H₂**, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,25	7	37	63
0,6	20	28	72
1,5	54	22	78
2	74	21	79

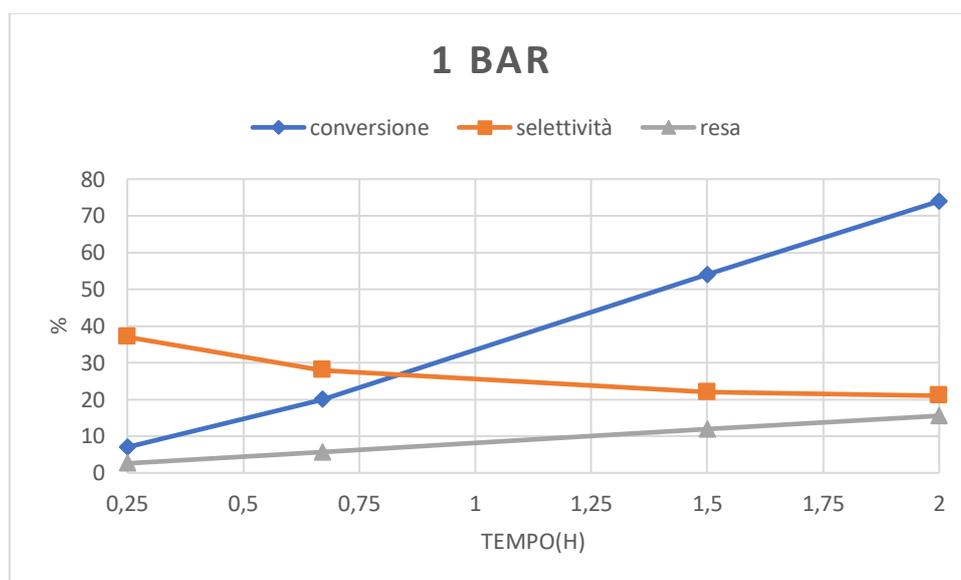


Figura 67 effetto della pressione con 16 mg di CeO₂ condizioni di reazione: 30°C, **1 bar H₂**, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

Tabella 19 effetto della pressione con 16 mg di CeO₂ condizioni di reazione: 30°C, **2 bar H₂**, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,25	10	35	65
0,6	28	28	72
1,5	72	22	78
2	95	21	79

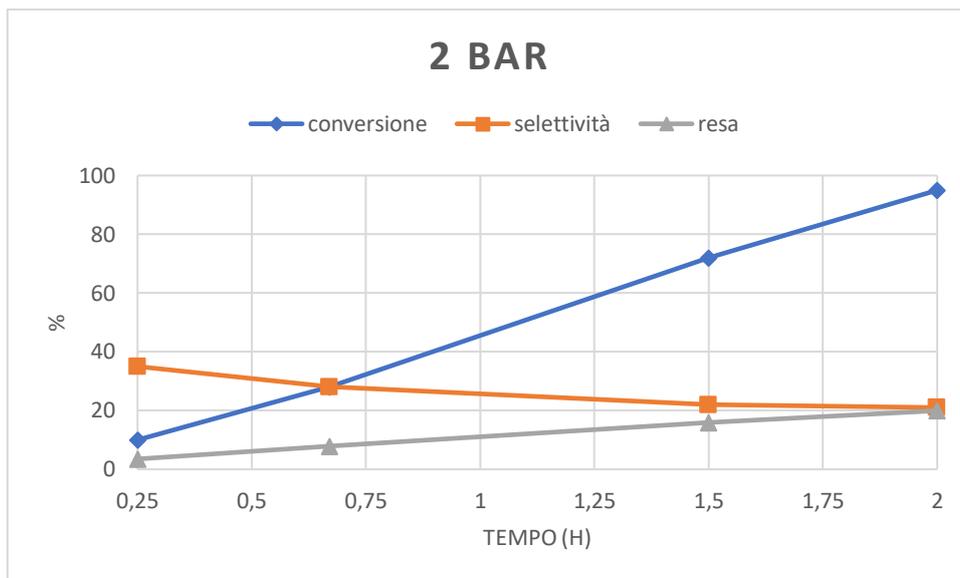


Figura 68 effetto della pressione con 16 mg di CeO_2 condizioni di reazione: $30^\circ C$, **2 bar H_2** , 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

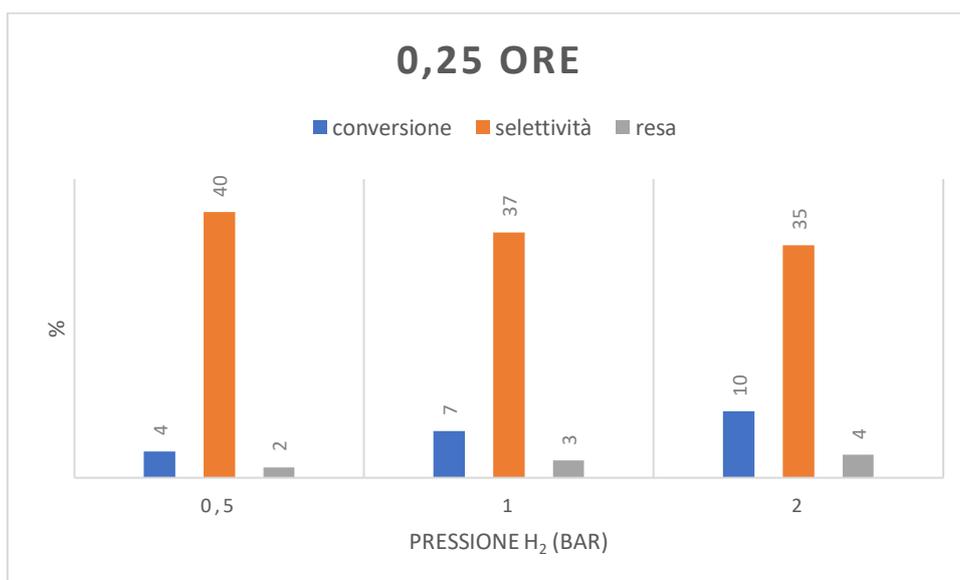


Figura 69 effetto della pressione con 16 mg di CeO_2 condizioni di reazione: **0,25 h**, $30^\circ C$, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

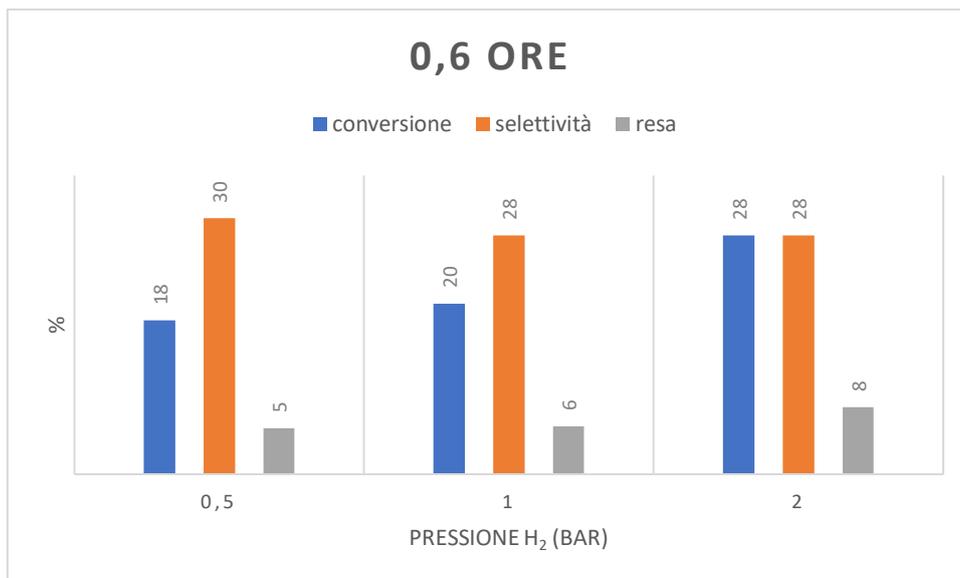


Figura 70 effetto della pressione con 16 mg di CeO₂ condizioni di reazione: **0,6 h**, 30°C, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

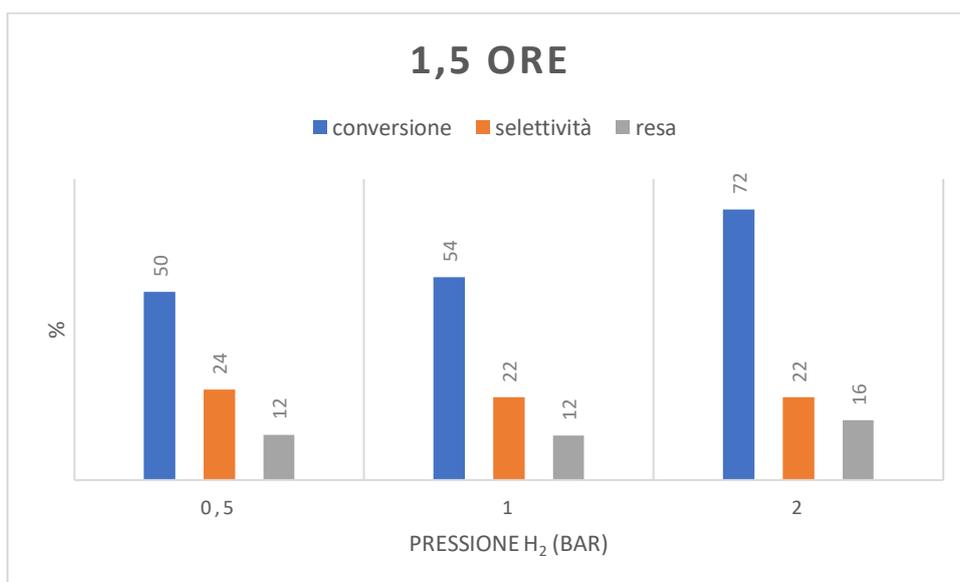


Figura 71 effetto della pressione con 16 mg di CeO₂ condizioni di reazione: **1,5 h**, 30°C, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

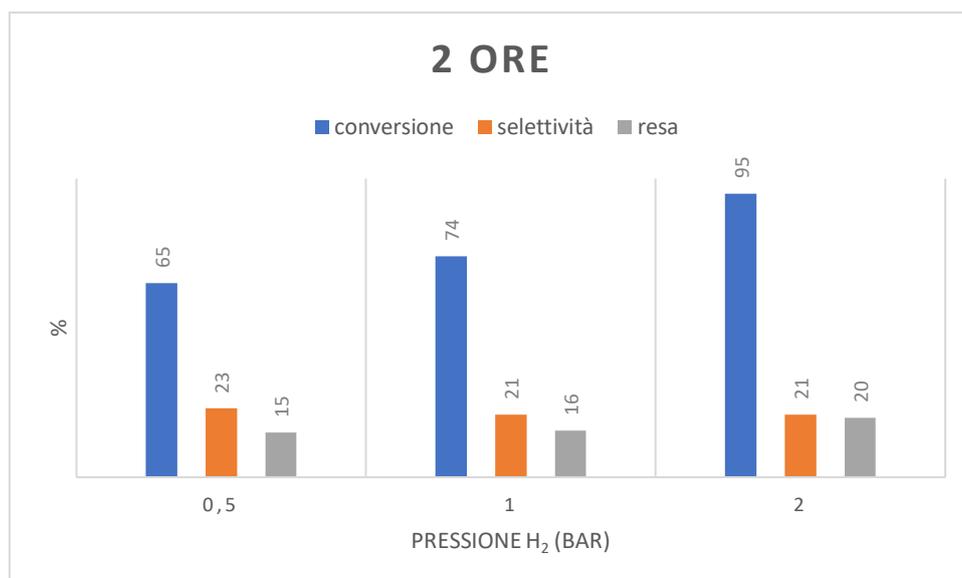


Figura 72 effetto della pressione con 16 mg di CeO₂ condizioni di reazione: 2 h, 30°C, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

L'effetto della variazione della pressione osservato sembra essere simile a quello della temperatura, ma con una differenza: la conversione aumenta all'aumentare, sia della pressione, che della temperatura, ma la selettività non cambia. Quest'ultima cala solo di qualche punto percentuale per ogni bar di idrogeno aggiunto in autoclave.

L'effetto della variazione della pressione è stato osservato solo in presenza di ossido di cerio.

4.1.3.3 Biossido di zirconio

L'ultimo promotore studiato è stato l'ossido di zirconio (appartenente allo stesso gruppo del titanio). Vista l'appartenenza allo stesso gruppo della tavola periodica, ci si potrebbe aspettare un effetto simile al titanio.

Parametri fissi:

- Nitrato iniziale 0,01 M
- 20 °C
- TFA 0.1 M
- 16 mg Pd/C

Tabella 20 effetto dell'aggiunta di **0 mg di ZrO₂** condizioni di reazione: 1 bar H₂, 20°C, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,25	5	38	62
0,6	20	24	76
1,5	58	11	89
2	76	5	95

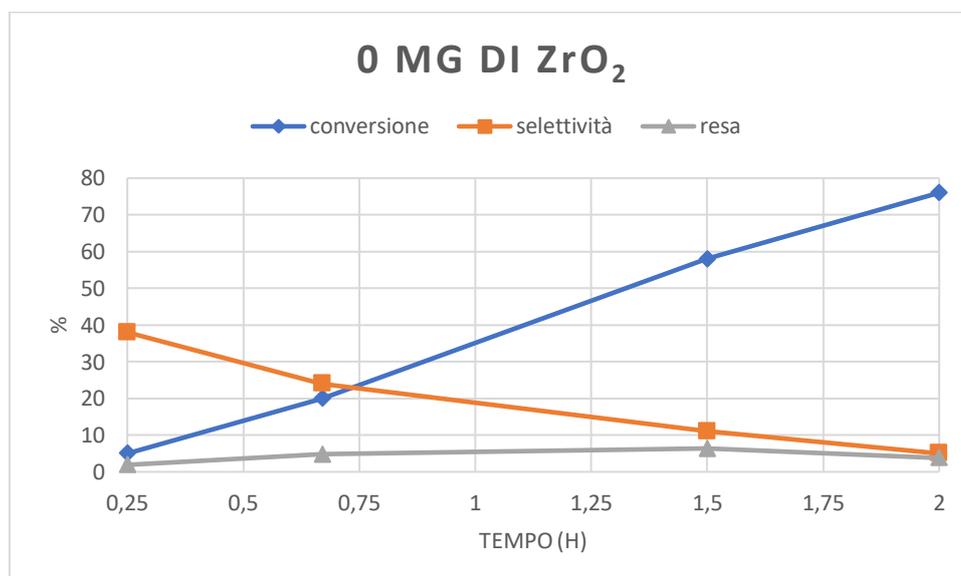


Figura 73 effetto dell'aggiunta di **0 mg di ZrO₂** condizioni di reazione: 1 bar H₂, 20°C, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

Tabella 21 effetto dell'aggiunta di **16 mg di ZrO₂** condizioni di reazione: 1 bar H₂, 20°C, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,25	7	43	57
0,6	16	29	71
1,5	37	14	86
2	44	12	88

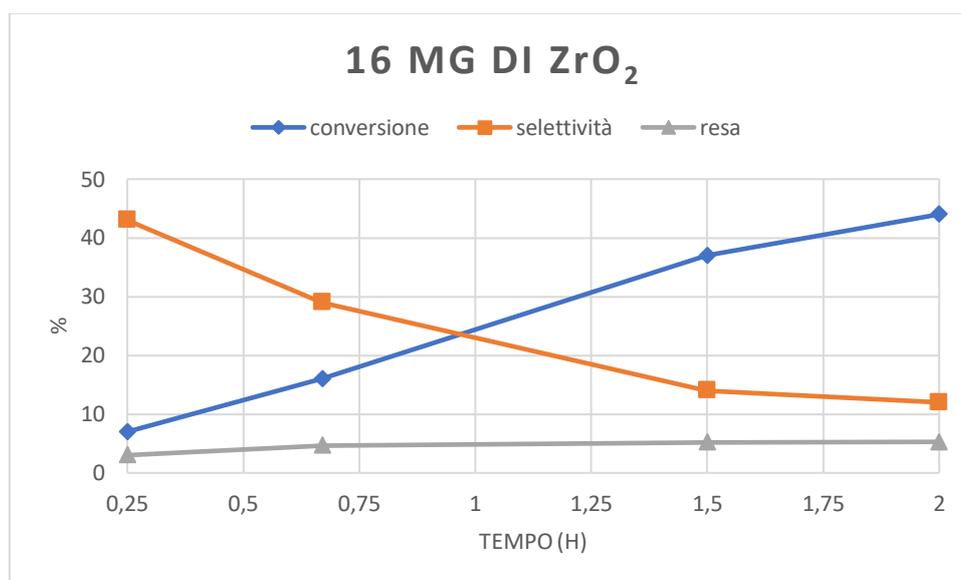


Figura 74 effetto dell'aggiunta di **16 mg di ZrO₂** condizioni di reazione: 1 bar H₂, 20°C, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

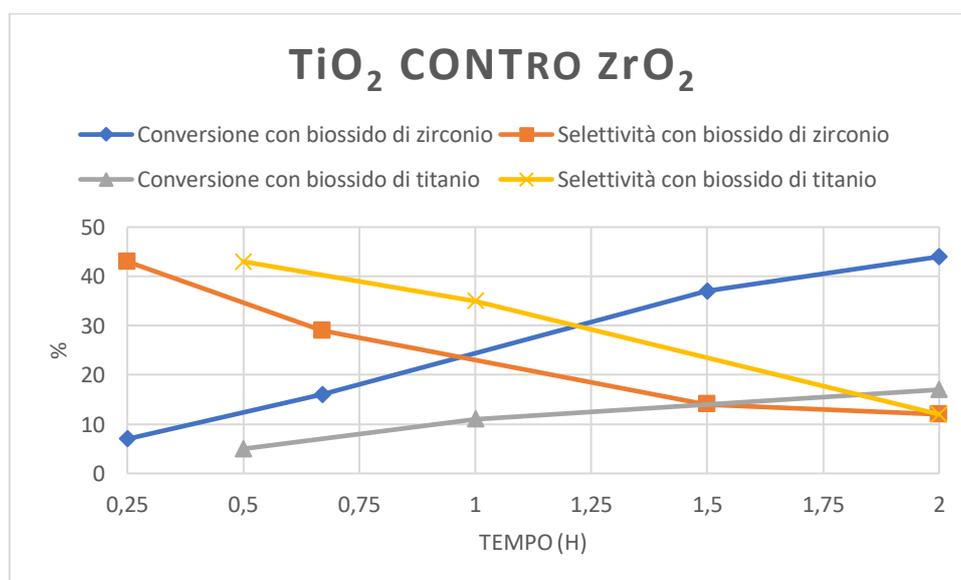


Figura 75 effetto dell'aggiunta di TiO₂ e ZrO₂ a confronto condizioni di reazione: 1 bar H₂, 20°C, 16 mg Pd/C 10%, nitrato d'ammonio 0,01M e TFA 0,1M

Si evince dal grafico che l'effetto dello zirconio è lo stesso del titanio ma di entità minore: aumenta la conversione rispetto al titanio, ma diminuisce la sua selettività.

4.1.4 Effetto della concentrazione del tampone acido

Lo studio della reazione di riduzione è stato effettuato in una soluzione acquosa di acido trifluoroacetico 0,1 M, concentrazione di un ordine di grandezza maggiore rispetto alla concentrazione del reagente impiegato. Questo garantisce un pH tra 1 e 2, in modo da avere sempre l'idrossilammina prodotta in forma protonata (NH_3OH^+). La forma protonata è più restia alla riduzione e dunque alla formazione di sottoprodotti.

Sono stati confrontati due casi con le medesime condizioni di reazione ad eccezione della concentrazione di acido trifluoroacetico: la prima 0.1M, mentre la seconda 0.01M.

Parametri fissi:

- Nitrato iniziale 0,01 M
- 40 °C
- 16 mg Pd/C
- 1 bar H_2

Tabella 22 effetto della concentrazione del tampone acido condizioni di reazione: 40 °C, 1 bar H_2 , nitrato d'ammonio 0,01M, 16mg Pd/C 10% e **TFA 0,1M**

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,25	12	30	70
0,67	46	22	78
1,5	96	21	79
2	100	21	79

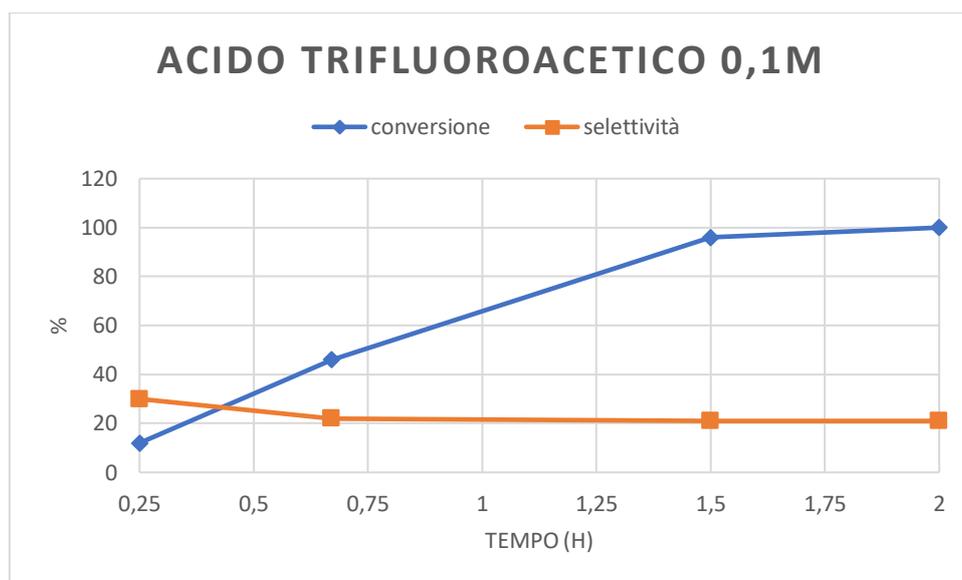


Figura 76 effetto della concentrazione del tampone acido condizioni di reazione: 40 °C, 1 bar H₂, nitrato d'ammonio 0,01M, 16mg Pd/C 10% e **TFA 0,1M**

Tabella 23 effetto della concentrazione del tampone acido condizioni di reazione: 40 °C, 1 bar H₂, nitrato d'ammonio 0,01M, 16mg Pd/C 10% e **TFA 0,01M**

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,25	9	49	51
0,67	17	42	58
1,5	61	3	97
2	86	1	99

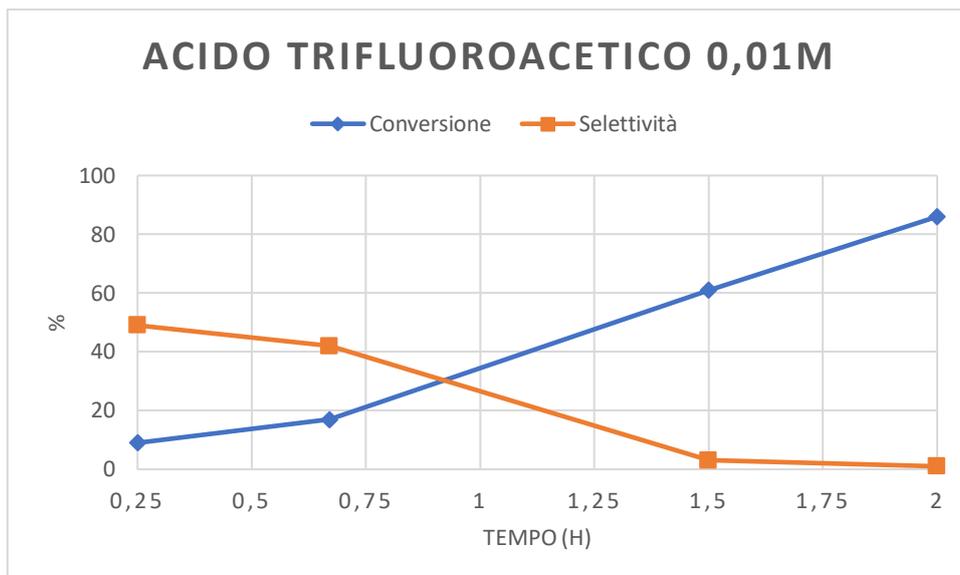


Figura 77 effetto della concentrazione del tampone acido condizioni di reazione: 40 °C, 1 bar H₂, nitrato d'ammonio 0,01M, 16mg Pd/C 10% e TFA 0,01M

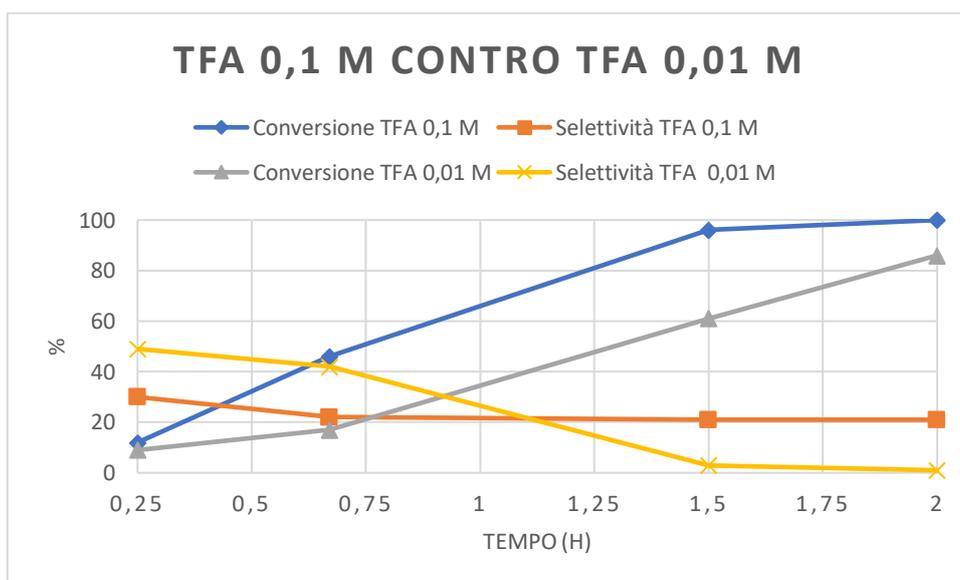


Figura 78 effetto della concentrazione del tampone TFA 0,1M e TFA 0,01M a confronto condizioni di reazione: 40 °C, 1 bar H₂, nitrato d'ammonio 0,01M, 16mg Pd/C 10%

Dalle prove svolte usando l'acido trifluoroacetico 0,01M, si nota che la conversione aumenta, all'aumentare dell'acidità della soluzione. Mentre, la selettività diminuisce drasticamente col passare del tempo di reazione. Questo perché l'ambiente non è acido e quindi l'idrossilammina prodotta non è protonata, rendendo lo ione idrossilammonio non protonato meno stabile.

4.1.5 Effetto dei diversi acidi tamponanti

Parametri fissi:

- Nitrato iniziale 0,01 M
- 40 °C
- 16 mg Pd/C
- 1 bar H₂

Tabella 24 effetto del tipo di tampone acido condizioni di reazione: 40 °C, 1 bar H₂, nitrato d'ammonio 0,01M, 16mg Pd/C 10% e **TFA 0,1M**

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,25	12	30	70
0,67	46	22	78
1,5	96	21	79
2	100	21	79

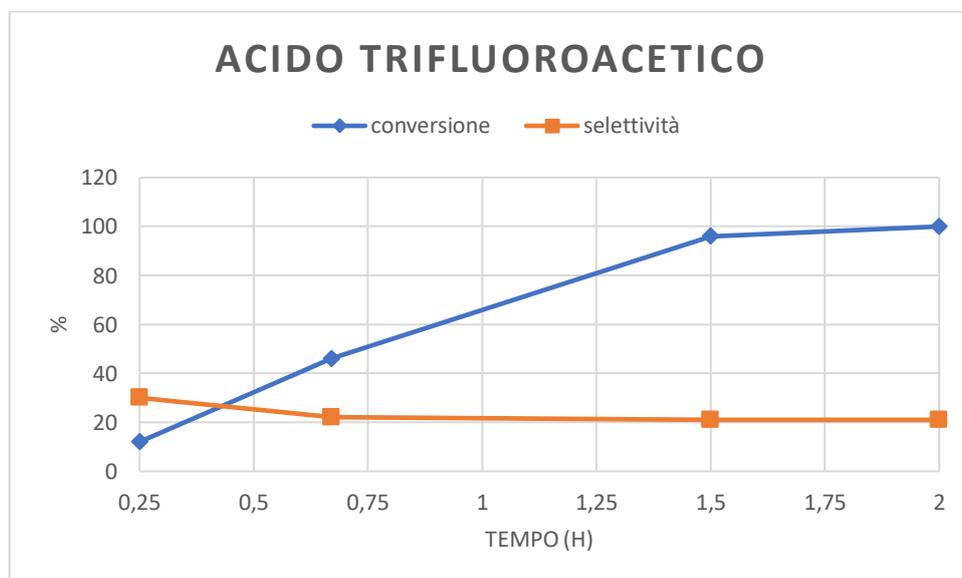


Figura 79 effetto del tipo di tampone acido condizioni di reazione: 40 °C, 1 bar H₂, nitrato d'ammonio 0,01M, 16mg Pd/C 10% e **TFA 0,1 M**

Tabella 25 effetto del tipo di tampone acido condizioni di reazione: 40 °C, 1 bar H₂, nitrato d'ammonio 0,01M, 16mg Pd/C 10% e **TFA 0,1 M**

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,25	10	30	70
0,67	15	24	76
1,5	26	15	85
2	30	12	88

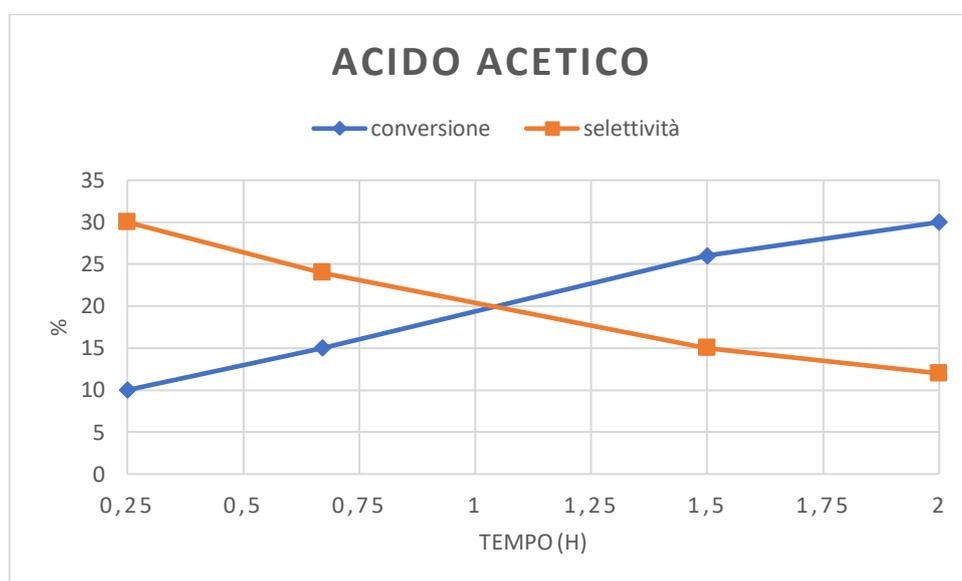


Figura 80 effetto del tipo di tampone acido condizioni di reazione: 40 °C, 1 bar H₂, nitrato d'ammonio 0,01M, 16mg Pd/C 10% e **acido acetico 0,1 M**

Tabella 26 effetto del tipo di tampone acido condizione di reazione: 40 °C, 1 bar H₂, nitrato d'ammonio 0,01M, 16mg Pd/C 10% e **acido formico 0,1 M**

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
c	28	30	70
0,67	32	27	73
1,5	44	19	81
2	50	15	85

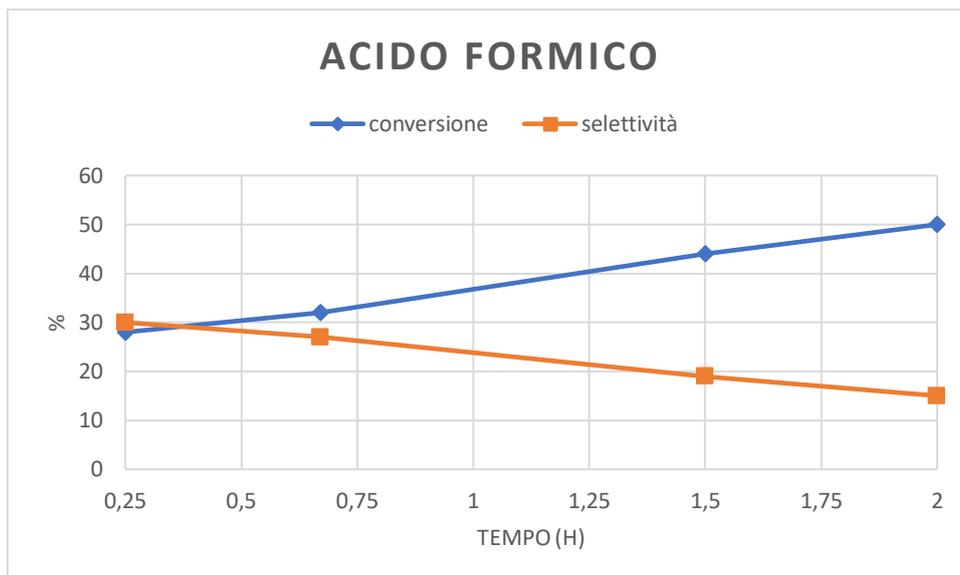


Figura 81 effetto del tipo di tampone acido condizioni di reazione: 40 °C, 1 bar H₂, nitrato d'ammonio 0,01M, 16mg Pd/C 10% e **acido formico 0,1 M**

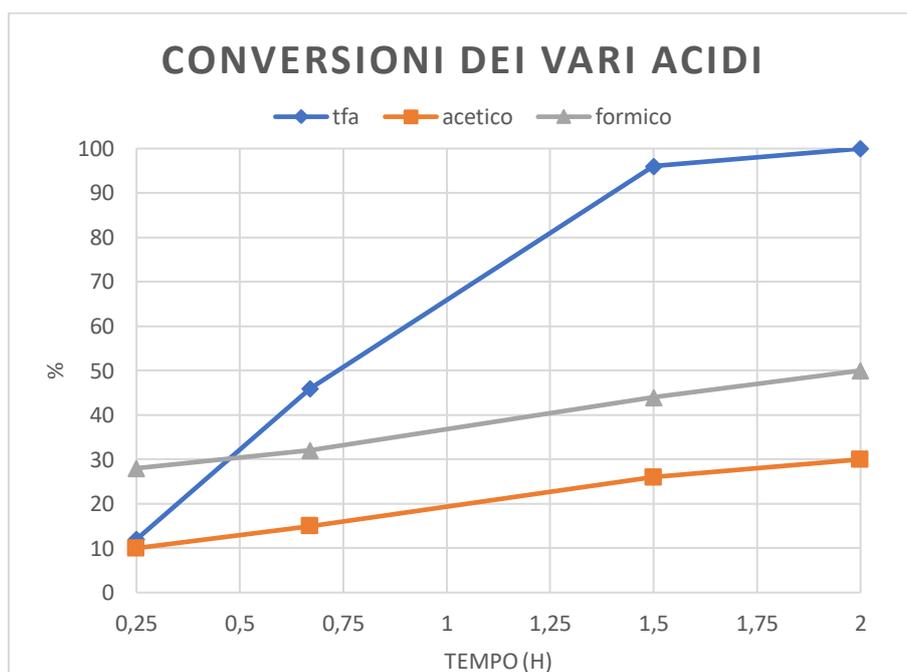


Figura 82 effetto del tipo di tampone acido sulla **conversione** condizioni di reazione: 40 °C, 1 bar H₂, nitrato d'ammonio 0,01M, 16mg Pd/C 10%

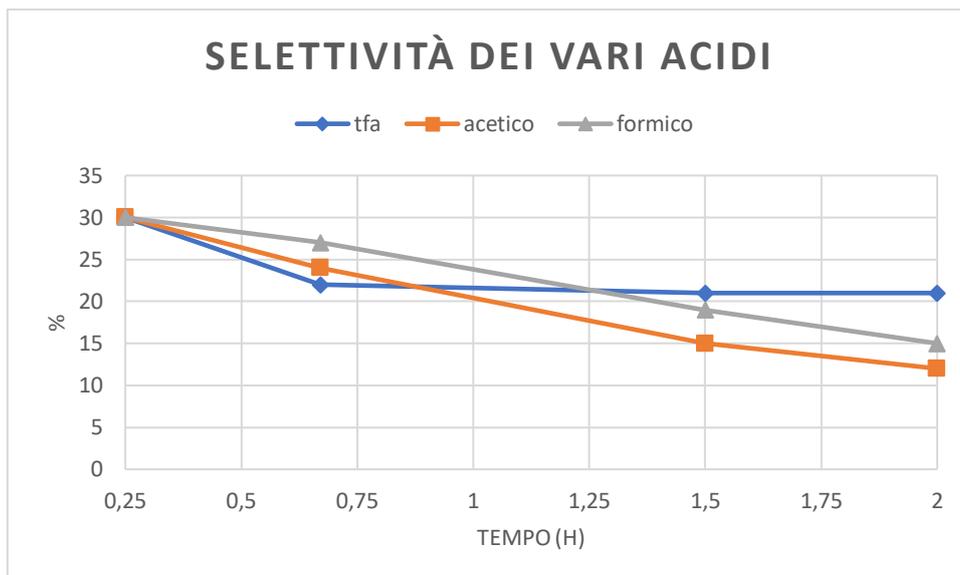


Figura 83 effetto del tipo di tampone acido sulla **selettività** condizioni di reazione: 40 °C, 1 bar H₂, nitrato d'ammonio 0,01M, 16mg Pd/C 10%

Confrontando i tre acidi usati, si osserva che la conversione più elevata è ottenuta usando quello più forte, l'acido trifluoroacetico (pKa -0.25 a 293K). Successivamente si ha una discreta conversione con l'acido formico (pKa 3.75 a 293K) e per ultimo si ha l'acido acetico (pKa 4.75 a 293K), con la conversione più bassa tra quelli usati.

Per quanto riguarda la selettività, troviamo che l'acido acetico e quello formico hanno un andamento simile, mentre l'acido trifluoroacetico riesce a mantenere la selettività più alta dopo l'ora di reazione.

4.2 Operazioni con reattore a letto impaccato con ricircolo

Assemblato “l'impianto” è stato testato ed è stata posta la colonna a letto impaccato (fusa nella vetreria del Campus Scientifico dell'università Ca' Foscari di Venezia), in un secondo reattore creato ad hoc.

La colonna (Figura 85) è lunga 10 cm con diametro interno di 0,3 cm, al suo interno sono stati impaccati 35 mg di catalizzatore, i quali hanno dato un letto catalitico lungo 1,5 cm.



Figura 84 colonna a letto impaccato

Per movimentare il liquido inizialmente è stata impiegata una pompa meccanica con pistone rotante: questa avrebbe convogliato la miscela di reazione dal reattore in vetro alla colonna. Il flusso di liquido spostato può essere variato, cambiando l'inclinazione del cilindro metallico presente all'interno della pompa.

Per effettuare questa operazione, è stato impiegato e tarato un comparatore in grado di misurare l'inclinazione del cilindro rotante in modo da riuscire a scegliere con precisione il flusso eluito.

Il metodo di taratura utilizzato è stato molto semplice. Si è fissato lo zero inclinando a 90° il cilindro, e verificando esattamente che il liquido non venisse eluito. Successivamente, si è inclinato il pistone verificando che ad una certa angolatura corrispondesse un certo numero di mL/min eluiti.

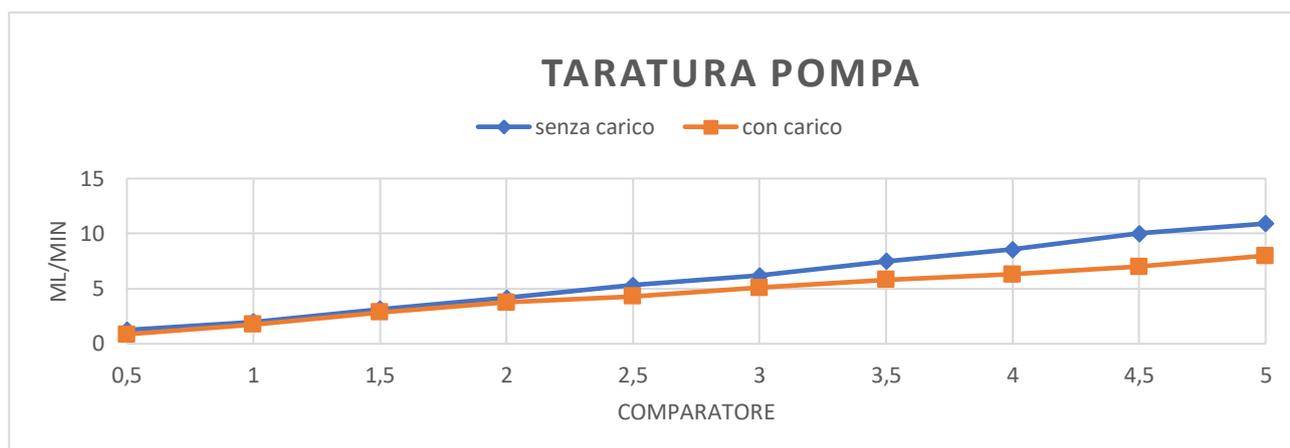


Figura 85 taratura mL/min pompa meccanica

Ma la prevalenza della pompa non è stata sufficiente per superare le perdite di carico, dovute alle dimensioni ridotte della colonna, il risultato dunque è stato duplice:

- il liquido non riusciva a passare attraverso il letto catalitico della colonna;
- la pompa aveva delle perdite vicino al cilindro rotante, a causa della pressione nell'impianto.

Per ovviare a questo problema, è stata cambiata la pompa e ne è stata scelta una per HPLC: a due stadi con portata max 20 mL/min superiore a quella precedentemente in uso. Questa nuova pompa è risultata essere senz'altro più potente ed affidabile rispetto alla precedente garantendo la corretta eluizione dell'alimentazione.

L'impianto è stato testato, mettendolo in esercizio e risultando affidabile e duraturo.

Infine, è stata tentata una prima reazione di riduzione del nitrato d'ammonio catalizzata da Pd/C, facendo tre prelievi dal reattore in vetro a 0.5, 1 e 2 ore (le condizioni operative sono 40 °C, 1 mL/min).

Tabella 27 reazione di prova con reattore a letto impaccato con ricircolo condizioni di reazione: 1 bar H₂, 1 ml/min, 40°C, nitrato d'ammonio 0.01M e TFA 0.01

Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,5	4	34	76
1	8	30	70
2	17	29	71

4.3 Operazioni con reattore a letto impaccato continuo

Con il reattore a letto impaccato in continuo l'impianto è lo stesso di quello usato in modalità ricircolo, ma in questo caso il reattore in vetro è stato sostituito da un'autoclave in grado di supportare una pressione d'idrogeno, garantendo così un buon discioglimento del gas nella miscela di reazione: aperta l'autoclave il liquido rimanente risulta effervescente, evidenza che una grande quantità d'idrogeno è stata disciolta.

Inoltre, la fluidodinamica è stata implementata aggiungendo dei frangiflutti nel bicchiere di vetro interno all'autoclave.

Come per l'impianto precedente, è stata impiegata una pompa per HPLC, dal momento che quella a pistone rotante non aveva una portata massima opportuna, è stato quindi osservato che la pressione all'interno dell'impianto aumenta all'aumentare del flusso di alimentazione. Per questo motivo è stato aggiunto un manometro "di guardia" in testa alla colonna, onde evitare che la pressione crescesse troppo a causa di occlusioni.

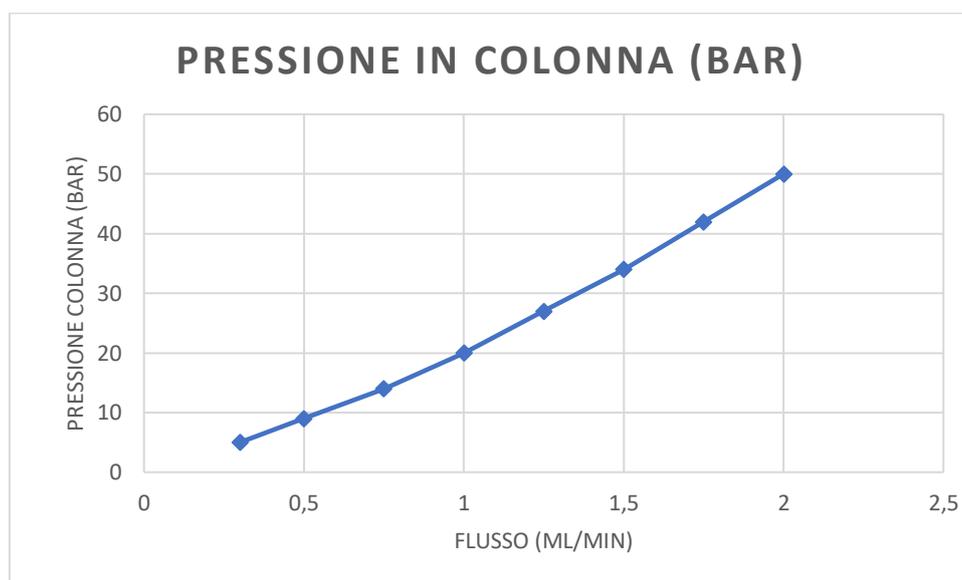


Figura 86 variazione della pressione dell'impianto al variare del flusso dell'alimentazione

È stata fatta una reazione di prova anche con il reattore in continuo, variando in questo caso il flusso dell'alimentazione.

Tabella 28 reazione di prova con reattore a letto impaccato in continuo. condizioni di reazione: 1 bar H₂, 1 ml/min, 40°C, nitrato d'ammonio 0.01M e TFA 0.01

Flusso (ml/min)	Conversione (%)	Selettività	
		Idrossilammina (%)	Altri prodotti (%)
0,5	4	45	55
1	5	34	66
1,5	6	30	70
2	7	31	69

5 CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE

L'idrogenazione selettiva dello ione nitrato a dare idrossilammina (Processo HPO) è una buona via sintetica per ottenere idrossilammina fosfato senza ottenere sali d'ammonio di scarto.

L'utilizzo di acido trifluoroacetico è un'eccellente alternativa all'acido fosforico, in quanto facile da separare e recuperare. Inoltre, il prodotto ottenuto è l'idrossilammina trifluoroacetato, liquido ionico stabile e solubile in tutti i solventi idonei per condurre sia l'ossimazione, sia la trasposizione di Beckmann senza l'impiego di acido solforico [67].

È stata poi messa a punto una metodica analitica sensibile e precisa per l'analisi di idrossilammina. Questo metodo sfrutta la reazione redox tra idrossilammina e Ferro^{II} e l'assorbimento caratteristico di ferro fenantrolina a 510 nm. Inoltre, è stata osservata l'assenza dello ione nitrito durante la riduzione selettiva del nitrato d'ammonio in presenza di acido trifluoroacetico ad opera di Pd/C, conclusione avvalorata dal Saggio di Griess e dalla cromatografia ionica.

Un altro aspetto indagato è stato il tipo e la concentrazione del tampone acido. Quest'ultimo risulta abbastanza determinante per la selettività, in quanto l'acidità deve essere elevata durante l'intera reazione per mantenere protonato lo ione idrossilammonio e non incorrere in reazioni secondarie.

È stata osservata la formazione di idrossilammina anche in presenza di acido acetico e formico. L'uso di quest'ultimo è giustificato dall'idea seguente: essendo le condizioni della reazione studiata in questa tesi riducenti, l'acido formico può essere formato in situ riducendo anidride carbonica, usando come gas non più solo idrogeno ma una sua miscela con anidride carbonica.

Strategia sintetica che può essere utilizzata per ricerche future e possibili implementazioni.

È stato osservato, infine, che l'aggiunta di ossido di titanio, zirconio e cerio come promotori non hanno portato sostanziali miglioramenti rispetto al Pd/C senza additivi.

In particolare, è stato osservato:

- L'ossido di titanio riesce ad aumentare la selettività a discapito della conversione. Un ulteriore approfondimento vedrebbe lo studio della pressione senza promotori solo con il catalizzatore canonico a base di Pd/C e con il catalizzatore additivato di titanio, che aumenta la selettività a discapito della conversione, l'accoppiata aumento della pressione e biossido di titanio potrebbero equilibrarsi, dando come risultato un aumento della resa;
- L'ossido di zirconio ha lo stesso effetto dell'ossido di titanio ma in entità minore;
- L'ossido di cerio diminuisce l'attività del catalizzatore abbassando anche la selettività.

Un ulteriore approfondimento futuro potrebbe essere la valutazione dell'influenza di ossidi metallici (lantanidi o di transizione) come promotori per il sistema catalitico Pd/C, di cui ad oggi non sono presenti in letteratura studi relativi al loro impiego per la riduzione selettiva di nitrati ad idrossilammina.

6 INDICE FIGURE

FIGURA 1 SINTESI AMMONIO CARBONATO	1
FIGURA 2 SINTESI NITRITO D'AMMONIO	2
FIGURA 3 SINTESI IDROSSILAMMINA DISOLFONATA.....	2
FIGURA 4 IDROLISI E FORMAZIONE D'IDROSSILAMMINA SOLFATO	2
FIGURA 5 REAZIONI COINVOLTE NELLA RIDUZIONE DELLO IONE NITRATO	3
FIGURA 6 REAZIONI CONSECUTIVE NELLA RIDUZIONE DELLO IONE NITRATO [77]	4
FIGURA 7 SCHEMA IMPIANTO HPO	4
FIGURA 8 REAZIONE DI OSSIMAZIONE.....	5
FIGURA 9 REAZIONI DURANTE L'ADSORBIMENTO DI OSSIDI D'AZOTO	5
FIGURA 10 RIDUZIONE NO.....	7
FIGURA 11 REAZIONI PARASSITE RIDUZIONE NO.....	7
FIGURA 12 SCHEMA PRODUZIONE CICLOESANONE.....	8
FIGURA 13 REAZIONE DI OSSIDAZIONE DEL CUMENE A CUMIL-IDROPEROSSIDO.....	11
FIGURA 14 RIARRANGIAMENTO DI HOCK	11
FIGURA 15 IDROGENAZIONE CATALITICA DI FENOLO A CICLOESANONE	11
FIGURA 16 MECCANISMO DI FORMAZIONE DELL'OSSIMA.....	12
FIGURA 17 TRASPOSIZIONE DI BECKMANN (CLASSICA)	13
FIGURA 18 FOTONITROSAZIONE DEL CICLOESANO.....	13
FIGURA 19 SINTESI NITROSIL CLORURO	13
FIGURA 20 OSSIDAZIONE TOLUENE	14
FIGURA 21 NITROSAZIONE E RIARRANGIAMENTO DI ACIDO CICLO ESANOICO A CAPROLATTAME	14
FIGURA 22 POSSIBILE MECCANISMO AMMOSSIMAZIONE.....	15
FIGURA 23 POSSIBILE MECCANISMO AMMOSSIMAZIONE.....	15
FIGURA 24 TRASPOSIZIONE DI BECKMANN SENZA OLEUM CON SILICALITE-1	16
FIGURA 25 MECCANISMO PROPOSTO DA L. RONCHIN ET AL. [67] PER LA TRASPOSIZIONE DI BECKMANN IN PRESENZA DI ACIDO TRIFLUORO ACETICO	17
FIGURA 26 REAZIONE REDOX IDROSSILAMMINA E FERRO ^{III}	20
FIGURA 27 RETTA DI TARATURA FERRO FENANTROLINA	21
FIGURA 28 STANDARD IDROSSILAMMINA CROMATOGRAFIA IONICA	21
FIGURA 29 CROMATOGRAFIA CATIONICA REAZIONE TIPO CONDIZIONI DI REAZIONE 40 °C, 16 MG Pd/C, ACIDO TRIFLUOROACETICO 0.1M, NITRATO D'AMMONIO 0,01M.....	22
FIGURA 30 RETTA DI TARATURA PER LO IONE NITRATO	22
FIGURA 31 STANDARD CROMATOGRAFIA IONICA DEGLI ANIONI (NITRITI, NITRATI E TRIFLUOROACETATO)	23

FIGURA 32 CROMATOGRAFIA ANIONICA REAZIONE TIPO CONDIZIONI DI REAZIONE 40 °C, 16 MG Pd/C, ACIDO TRIFLUOROACETICO 0,1M, NITRATO D'AMMONIO 0,01M.....	23
FIGURA 33 STANDARD AMMONIO CROMATOGRAFIA IONICA	24
FIGURA 34 SCHEMA IMPIANTO CON REATTORE BATCH	25
FIGURA 35 SCHEMA IMPIANTO CON REATTORE A LETTO IMPACCATO CON RICIRCOLO	26
FIGURA 36 SCHEMA IMPIANTO CON REATTORE A LETTO IMPACCATO CONTINUO.....	27
FIGURA 37 EFFETTO DELLA TEMPERATURA CONDIZIONI DI REAZIONE: 10 °C , 1 BAR H ₂ , NITRATO D'AMMONIO 0,01M, 16MG Pd/C 10% E TFA 0,1M	28
FIGURA 38 EFFETTO DELLA TEMPERATURA CONDIZIONI DI REAZIONE: 20 °C , 1 BAR H ₂ , NITRATO D'AMMONIO 0,01M, 16MG Pd/C 10% E TFA 0,1M.....	29
FIGURA 39 EFFETTO DELLA TEMPERATURA CONDIZIONI DI REAZIONE: 30 °C , 1 BAR H ₂ , NITRATO D'AMMONIO 0,01M, 16MG Pd/C 10% E TFA 0,1M.....	30
FIGURA 40 EFFETTO DELLA TEMPERATURA CONDIZIONI DI REAZIONE: 40 °C , 1 BAR H ₂ , NITRATO D'AMMONIO 0,01M, 16MG Pd/C 10% E TFA 0,1M.....	31
FIGURA 41 EFFETTO DELLA TEMPERATURA CONDIZIONI DI REAZIONE: 0,5 H , 1 BAR H ₂ , NITRATO D'AMMONIO 0,01M, 16MG Pd/C 10% E TFA 0,1M	31
FIGURA 42 EFFETTO DELLA TEMPERATURA CONDIZIONI DI REAZIONE: 1 H , 1 BAR H ₂ , NITRATO D'AMMONIO 0,01M, 16MG Pd/C 10% E TFA 0,1M	32
FIGURA 43 EFFETTO DELLA TEMPERATURA CONDIZIONI DI REAZIONE: 2 H , 1 BAR H ₂ , NITRATO D'AMMONIO 0,01M, 16MG Pd/C 10% E TFA 0,1M	32
FIGURA 44 EFFETTO DELLA QUANTITÀ DI CATALIZZATORE CONDIZIONI DI REAZIONE: 1 BAR H ₂ , 30 °C, NITRATO D'AMMONIO 0,01M, 9 MG Pd/C 10% E TFA 0,1M.....	33
FIGURA 45 EFFETTO DELLA QUANTITÀ DI CATALIZZATORE CONDIZIONI DI REAZIONE: 1 BAR H ₂ , 30 °C, NITRATO D'AMMONIO 0,01M, 16 MG Pd/C 10% E TFA 0,1M	34
FIGURA 46 EFFETTO DELLA QUANTITÀ DI CATALIZZATORE CONDIZIONI DI REAZIONE: 1 BAR H ₂ , 30 °C, NITRATO D'AMMONIO 0,01M, 30 MG Pd/C 10% E TFA 0,1M.....	35
FIGURA 47 EFFETTO DELLA QUANTITÀ DI CATALIZZATORE CONDIZIONI DI REAZIONE: 0,25 H , 1 BAR H ₂ , 30 °C, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M	35
FIGURA 48 EFFETTO DELLA QUANTITÀ DI CATALIZZATORE CONDIZIONI DI REAZIONE: 0,6 H , 1 BAR H ₂ , 30 °C, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M	36
FIGURA 49 EFFETTO DELLA QUANTITÀ DI CATALIZZATORE CONDIZIONI DI REAZIONE: 1,5 H , 1 BAR H ₂ , 30 °C, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M	36
FIGURA 50 EFFETTO DELLA QUANTITÀ DI CATALIZZATORE CONDIZIONI DI REAZIONE: 2 H , 1 BAR H ₂ , 30 °C, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M	37
FIGURA 51 EFFETTO DELL'AGGIUNTA DI 0 MG DI TiO₂ CONDIZIONI DI REAZIONE: 1 BAR H ₂ , 20°C, 16 MG Pd/C 10%, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M.....	38
FIGURA 52 EFFETTO DELL'AGGIUNTA DI 9 MG DI TiO₂ CONDIZIONI DI REAZIONE: 1 BAR H ₂ , 20°C, 16 MG Pd/C 10%, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M.....	39
FIGURA 53 EFFETTO DELL'AGGIUNTA DI 16 MG DI TiO₂ CONDIZIONI DI REAZIONE: 1 BAR H ₂ , 20°C, 16 MG Pd/C 10%, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M.....	40

FIGURA 54 EFFETTO DELL'AGGIUNTA DI 30 MG DI TiO₂ CONDIZIONI DI REAZIONE: 1 BAR H ₂ , 20°C, 16 MG Pd/C 10%, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M.....	40
FIGURA 55 EFFETTO DELL'AGGIUNTA DI TiO ₂ CONDIZIONI DI REAZIONE: 0,5 H , 1 BAR H ₂ , 20°C, 16 MG Pd/C 10%, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M.....	41
FIGURA 56 EFFETTO DELL'AGGIUNTA DI TiO ₂ CONDIZIONI DI REAZIONE: 1 H , 1 BAR H ₂ , 20°C, 16 MG Pd/C 10%, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M	41
FIGURA 57 EFFETTO DELL'AGGIUNTA DI TiO ₂ CONDIZIONI DI REAZIONE: 2 H , 1 BAR H ₂ , 20°C, 16 MG Pd/C 10%, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M	42
FIGURA 58 EFFETTO DELLA TEMPERATURA CON 9 MG DI TiO ₂ CONDIZIONI DI REAZIONE: 2°C , 1 BAR H ₂ , 16 MG Pd/C 10%, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M.....	43
FIGURA 59 EFFETTO DELLA TEMPERATURA CON 9 MG DI TiO ₂ CONDIZIONI DI REAZIONE: 10°C , 1 BAR H ₂ , 16 MG Pd/C 10%, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M.....	44
FIGURA 60 EFFETTO DELLA TEMPERATURA CON 9 MG DI TiO ₂ CONDIZIONI DI REAZIONE: 20°C , 1 BAR H ₂ , 16 MG Pd/C 10%, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M.....	44
FIGURA 61 EFFETTO DELLA TEMPERATURA CON 9 MG DI TiO ₂ CONDIZIONI DI REAZIONE: 0,5 H , 1 BAR H ₂ , 16 MG Pd/C 10%, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M.....	45
FIGURA 62 EFFETTO DELLA TEMPERATURA CON 9 MG DI TiO ₂ CONDIZIONI DI REAZIONE: 1 H , 1 BAR H ₂ , 16 MG Pd/C 10%, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M.....	45
FIGURA 63 EFFETTO DELLA TEMPERATURA CON 9 MG DI TiO ₂ CONDIZIONI DI REAZIONE: 2 H , 1 BAR H ₂ , 16 MG Pd/C 10%, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M.....	46
FIGURA 64 EFFETTO DELL'AGGIUNTA DI 0 MG DI CeO₂ CONDIZIONI DI REAZIONE: 1 BAR H ₂ , 30°C, 16 MG Pd/C 10%, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M.....	47
FIGURA 65 EFFETTO DELL'AGGIUNTA DI 16 MG DI CeO₂ CONDIZIONI DI REAZIONE: 1 BAR H ₂ , 30°C, 16 MG Pd/C 10%, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M.....	48
FIGURA 66 EFFETTO DELLA PRESSIONE CON 16 MG DI CeO ₂ CONDIZIONI DI REAZIONE: 30°C, 0,5 BAR H₂ , 16 MG Pd/C 10%, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M.....	49
FIGURA 67 EFFETTO DELLA PRESSIONE CON 16 MG DI CeO ₂ CONDIZIONI DI REAZIONE: 30°C, 1 BAR H₂ , 16 MG Pd/C 10%, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M.....	50
FIGURA 68 EFFETTO DELLA PRESSIONE CON 16 MG DI CeO ₂ CONDIZIONI DI REAZIONE: 30°C, 2 BAR H₂ , 16 MG Pd/C 10%, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M.....	51
FIGURA 69 EFFETTO DELLA PRESSIONE CON 16 MG DI CeO ₂ CONDIZIONI DI REAZIONE: 0,25 H , 30°C, 16 MG Pd/C 10%, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M.....	51
FIGURA 70 EFFETTO DELLA PRESSIONE CON 16 MG DI CeO ₂ CONDIZIONI DI REAZIONE: 0,6 H , 30°C, 16 MG Pd/C 10%, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M.....	52
FIGURA 71 EFFETTO DELLA PRESSIONE CON 16 MG DI CeO ₂ CONDIZIONI DI REAZIONE: 1,5 H , 30°C, 16 MG Pd/C 10%, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M.....	52
FIGURA 72 EFFETTO DELLA PRESSIONE CON 16 MG DI CeO ₂ CONDIZIONI DI REAZIONE: 2 H , 30°C, 16 MG Pd/C 10%, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M.....	53
FIGURA 73 EFFETTO DELL'AGGIUNTA DI 0 MG DI ZrO₂ CONDIZIONI DI REAZIONE: 1 BAR H ₂ , 20°C, 16 MG Pd/C 10%, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M.....	54
FIGURA 74 EFFETTO DELL'AGGIUNTA DI 16 MG DI ZrO₂ CONDIZIONI DI REAZIONE: 1 BAR H ₂ , 20°C, 16 MG Pd/C 10%, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M.....	55

FIGURA 75 EFFETTO DELL'AGGIUNTA DI TiO_2 E ZrO_2 A CONFRONTO CONDIZIONI DI REAZIONE: 1 BAR H_2 , 20°C, 16 MG Pd/C 10%, NITRATO D'AMMONIO 0,01M E TFA 0,1M	55
FIGURA 76 EFFETTO DELLA CONCENTRAZIONE DEL TAMPONE ACIDO CONDIZIONI DI REAZIONE: 40 °C, 1 BAR H_2 , NITRATO D'AMMONIO 0,01M, 16MG Pd/C 10% E TFA 0,1M	57
FIGURA 77 EFFETTO DELLA CONCENTRAZIONE DEL TAMPONE ACIDO CONDIZIONI DI REAZIONE: 40 °C, 1 BAR H_2 , NITRATO D'AMMONIO 0,01M, 16MG Pd/C 10% E TFA 0,01M	58
FIGURA 78 EFFETTO DELLA CONCENTRAZIONE DEL TAMPONE TFA 0,1M E TFA 0,01M A CONFRONTO CONDIZIONI DI REAZIONE: 40 °C, 1 BAR H_2 , NITRATO D'AMMONIO 0,01M, 16MG Pd/C 10%	58
FIGURA 79 EFFETTO DEL TIPO DI TAMPONE ACIDO CONDIZIONI DI REAZIONE: 40 °C, 1 BAR H_2 , NITRATO D'AMMONIO 0,01M, 16MG Pd/C 10% E TFA 0,1 M	59
FIGURA 80 EFFETTO DEL TIPO DI TAMPONE ACIDO CONDIZIONI DI REAZIONE: 40 °C, 1 BAR H_2 , NITRATO D'AMMONIO 0,01M, 16MG Pd/C 10% E ACIDO ACETICO 0,1 M	60
FIGURA 81 EFFETTO DEL TIPO DI TAMPONE ACIDO CONDIZIONI DI REAZIONE: 40 °C, 1 BAR H_2 , NITRATO D'AMMONIO 0,01M, 16MG Pd/C 10% E ACIDO FORMICO 0,1 M	61
FIGURA 82 EFFETTO DEL TIPO DI TAMPONE ACIDO SULLA CONVERSIONE CONDIZIONI DI REAZIONE: 40 °C, 1 BAR H_2 , NITRATO D'AMMONIO 0,01M, 16MG Pd/C 10%	61
FIGURA 83 EFFETTO DEL TIPO DI TAMPONE ACIDO SULLA SELETTIVITÀ CONDIZIONI DI REAZIONE: 40 °C, 1 BAR H_2 , NITRATO D'AMMONIO 0,01M, 16MG Pd/C 10%	62
FIGURA 84 COLONNA A LETTO IMPACCATO	63
FIGURA 85 TARATURA mL/MIN POMPA MECCANICA	64
FIGURA 86 VARIAZIONE DELLA PRESSIONE DELL'IMPIANTO AL VARIARE DEL FLUSSO DELL'ALIMENTAZIONE	65

7 BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Quartarone, E. Rancan, L. Ronchin, A. Vavasori, *Appl. Catal. A Gen.* 472 (2014) 167–177
- [2] S. Van Der Linde, G. Fisher, *Fibres Text. East. Eur.* 12 (2004) 17-18
- [3] Focus on Powder Coatings 7 (2014) 7-8
- [4] W. Lossen, *J. Prakt. Chem.* 96 (1865)
- [5] C. A. Lobry de Bruyn, *Recl. Trav Chim Pay-B.* 10 (1891) 100-112
- [6] F. Raschig, US-Pat. 1010177A (1911)
- [7] De Rooij, H. Abraham, US-Pat. 3429920A (1969)
- [8] F. Raschig, *Angew. Chem. Ger. Edit.* 37 (1924) 895-895
- [9] J.T.J. van Goolen, 4e Int. Symposium on Chem. Reaction Engineering (Heidelberg) (1976)
- [10] A.H. de Rooij, C.G.M. Dijkhuis, J.T.J. van Goolen, *Informations Chimie no.* (1977) 121-128
- [11] J. Damme, J.T.J. van Goolen, A.H. de Rooij, *Chem. Engin.* (1971) 44-50
- [12] A.H. de Rooij, H.A. de Vries, A.M.A. Heunks, *Chem. Eng.* 6 (1974) 54-55
- [13] J. Damme, J.T.J. van Goolen, A.H. de Rooij, *Chem. Eng.* 10 (1972) 54-55
- [14] S.J. Loyson, G.H.J. Nunnink, *Hydroc.* 92 (1972)
- [15] *Nitrogen* 108 (1977) 33-37
- [16] A. H. de Rooij, *Lecture at Symp.* (1972)
- [17] Van Moesdijk C.G.M. *The Catalytic Reduction of Nitrate and Nitric Oxide to Hydroxylamine: Kinetics and Mechanism.* (1979) 1–278
- [18] A. H. de Rooij, *Ambix*, 54 (2007) 176-194
- [19] BASF DE-pat. 921145C (1953)
- [20] BASF NL-Pat. 6710090A (1966)
- [21] *Inventa NL-Pat.* 7008726 (1971)
- [22] BASF DE-Pat. 900212C (1951)
- [23] BASF DE-Pat. 900213C (1951)
- [24] *Inventa NL-Pat.* 6411328A (1963)

- [25] Inventa NL-Pat. 136781C (1965)
- [26] Inventa BE-Pat. 741553A (1968)
- [27] Inventa NL-Pat. 7409661A (1973)
- [28] J.W.P. Steeman, J.G.M. Vondenhoff, US-Pat. 3287423A (1962)
- [29] J.W.P. Steeman, J.G.M. Neusz, NL-Pat. 272850A (1962)
- [30] J.W.P. Steeman, NL-Pat. 273665A (1962)
- [31] *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 25 (1986) 894-898
- [32] Bianchini E, Pietrobon L, Ronchin L, Tortato C, Vavasori A, *Appl. Catal. A Gen.* 570 (2018)
- [33] L. Ronchin, L. Toniolo, *Catal. Today* 48 (1999) 255-264
- [34] L. Ronchin, L. Toniolo, *Appl. Catal. A Gen.* 5305 (2000) 1-13
- [35] L. Ronchin, L. Toniolo, *Catal. Today* 2359 (2001) 1-7
- [36] *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 99-105
- [37] J.M. Calderon-Moreno, V.G. Pol, M. Popa, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2011) 2856-2862
- [38] H. F. Haines *Ind. Eng. Chem* 54 (1962) 23-30
- [39] R. Mokaya, M. Poliakov, *Nature* 437 (2005) 1243-1244.
- [40] S.S. Stahl, *Science* 309 (2005) 1824-1826
- [41] J.M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell, *Nature*, 398 (1999) 227-230
- [42] D.J. Loder US-Pat. 2223493A (1940)
- [43] Scott, Walker US-Pat. 2223500A (1940)
- [44] Y. Zhang, W. Dai, G. Wu, N. Guan, L. Li *Chinese J. Catal.* 35 (2014) 279-285
- [45] G. S. Jeon, J. S. Chung, *Appl. Catal A: General* 115 (1994) 29-44,
- [46] Zakoshansky, V.M. *Pet. Chem.* 47 (2007) 273-284
- [47] I. A. Yaremenko, V. A. Vil', D. V. Demchuk, A. O. Terent'ev A. O. Beilstein *J. Org. Chem.* 12 (2016) 1647-1748
- [48] J. Matos, A. Corma, *Appl. Catal.* 404 (2011) 103-112
- [49] H. Liu, T. Jiang, B. Han, S. Liang, Y. Zhou, *Science* 326 (2009) 1250-1252
- [50] K.V.R.C., L. M. Sikhwivhilu, N. J. Coville, D. Naresh, V. Vishwanathan, *Appl. Catal.* 324 (2007) 52-61

- [51] J Ritz, H. Fuchs, H. Kieczka, H. and Moran, W. C. Ullmann's Encycl. Ind. Chem 00 (2011) 1-19
- [52] H.V. Reimschuessel, J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 12 (1977) 65-139
- [53] J. Ritz, H. Fuchs, H.G. Perryman, Ullmann's Encycl. Ind. Chem. 18 (2000) 503–509.
- [54] E. Beckmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19 (1886) 988–993
- [55] Coleman, G.H., Lillis, G.A., Goheen, G.E., Herrmann, C.V. and Booth, H.S. (1939). Nitrosyl Chloride. In Inorganic Syntheses, H.S. Booth (Ed.).
- [56] Y. Ito US-Pat. 3090739A (1963)
- [57] G. Maxwell, Synthetic Nitrogen Products, Springer (2004) 384-386
- [58] I. Donati, G. Sioli, and M. Taverna, Chimica e Industria, 50 (1968) 997.
- [59] H. Ichihashi, M. Ishida, A. Shiga, M. Kitamura, T. Suzuki, K. Suenobu, K. Sugita, *Catal. Surv. Asia* 7 (2003) 261-270.
- [60] P. Roffia, M. Padovan, E. Moretti, G. De Alberti US-Pat. 4745221A (1988)
- [61] M. Taramasso, S. D. Milanese; G. P., B. Notari, S. D. M. US-Pat. 4410501A (1983)
- [62] A. Zecchina, S. Bordiga, C. Lamberti, G. Ricchiardi, D. Scarano, *Catal. Today* 32 (1996) 97-106
- [63] A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, F. Geobaldo, G. Petrini, G. Leofantib, C. Ricerche, V. S. Pietro and B. Mi (1993) 19–24.
- [64] H. Ichihashi, M. Kitamura, H. Kajikuri, E. Tasaka US-Pat. 5354859A (1994)
- [65] X. Yang, J. Chen, H. Lai, J. Hu, M. Fang and X. Luo *RSC Adv.* 7 (2017) 12224–12230
- [66] L. Ronchin, A. Vavasori, *J. Mol. Catal.* 313 (2009) 22-30
- [67] M. Turrin, L. Ronchin, A. Vavasori Studio del secondo stadio della sintesi del caprolattame, in Two step - one pot, dal nitrobenzene Tesi tirocinio triennale (2019) 1-33
- [68] A. Fabio, G. Quartarole; E. Rancan, L. Ronchin; P. Tundo; A. Vavasori, *Catal. Commun.*, 49, (2014) 47-51
- [69] G. Quartarone, E. Rancan, L. Ronchin, A. vavasori, *appl. Catal. A: general* 472, (2014) 167-177
- [70] E. Rancan, L. Ronchin, C. Tortato, A. Vavasori, G. Quartarone, *catal. Lett.*, 45, (2015) 939-946
- [71] L. Ronchin, M. Bortoluzzi, A. Vavasori, *Comput. Theor. Chem.*, 858, (2008) 46-51
- [72] N. C. Marziano, L. Ronchini, C. Tortato, O. Tonon; R. Bertani, *int. j. chem. kinet.*, 36, (2004) 417-426
- [73] J. S. Zhang, A. Riaud, K. Wang, Y. C. Lu, G. S. Luo, *Catal. Lett.*, 144, (2014) 151–157

- [74] G. G. Rao, G. Somidevamma, *Z. Anal. Chem.* 165 (1959) 432–436
- [75] R. Bastian, R. Weberling and F. Palilla, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1795–1797.
- [76] X. Huo, D. J. V. Hoomissen, J. Liu, S. Vyas, T. J. Strathmann, *Appl. Catal. B Environ.* 211 (2017) 188–198
- [77] M. Ottaviani, L. Bonadonna, *Metodi di analisi per le acque destinate al consumo umano* (1997); UNICHIM METODO 939 (1994)