

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II” FACOLTÀ DI INGEGNERIA



FACOLTÀ DI INGEGNERIA

CORSO DI LAUREA IN
“INGEGNERIA PER L’AMBIENTE ED IL TERRITORIO”
(CLASSE DELLE LAUREE IN INGEGNERIA CIVILE E AMBIENTALE N°8)

Elaborato di laurea

“OSSIDAZIONE FOTOCATALITICA SELETTIVA DI ALCOLI AROMATICI AD ALDEIDI”

RELATORE

Ch.mo Prof. Roberto Andreozzi

CANDIDATO

Angelica Cozzolino

CORRELATORE

Dott. Ing. Danilo Spasiano

MATRICOLA

518/593

ANNO ACCADEMICO 2009/2010

GREEN CHEMISTRY:

approccio mirato allo sviluppo di processi che minimizza il loro impatto sull'ambiente

- **Individua materie prime rinnovabili**
- **Uso di reagenti con ridotta tossicità e biodegradabili**
- **Uso di solventi non infiammabili e non tossici (CO₂ supercritica o acqua)**

GREEN CHEMISTRY:

- **Uso di energie alternative: energia solare**

Caso: Japanese Toyo Rayon

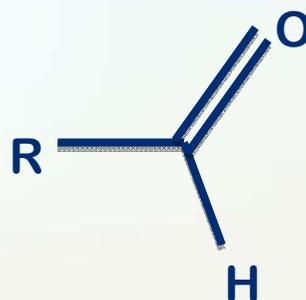
Produzione di ϵ -caprolattame (intermedio nella sintesi del nylon 6): 160.000 t/a

Utilizzando reattori solari si è dimostrato che le emissioni di CO₂ potrebbero essere ridotte da 280.000 a 470.000 t/a

STATO DELL'ARTE

CASO PARTICOLARE: PRODUZIONE DI ALDEIDI

- Sono rappresentate dalla formula



- Sono utilizzate come intermedi nelle sintesi organiche
- Devono essere tenute lontane da aria e in alcuni casi stabilizzate

STATO DELL'ARTE

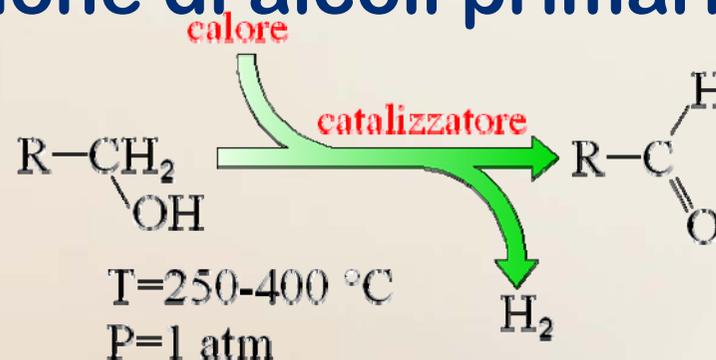
CASO PARTICOLARE: PRODUZIONE DI ALDEIDI

Principali processi industriali:

- Idroformilazione delle olefine

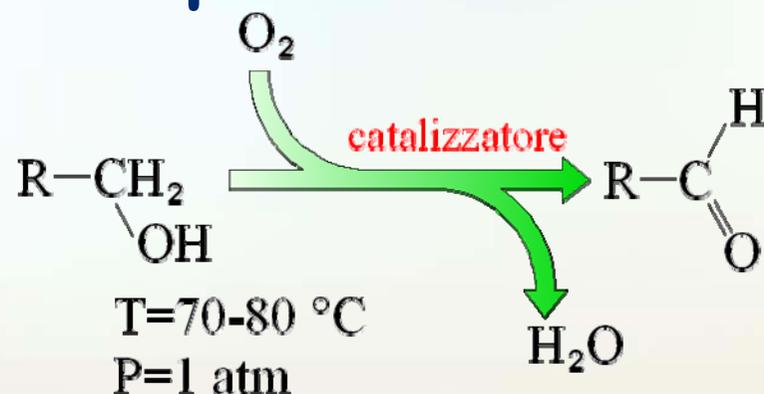


- Deidrogenazione di alcoli primari



STATO DELL'ARTE CASO PARTICOLARE: PRODUZIONE DI ALDEIDI

- Ossidazione parziale di alcoli primari



- Deidrogenazione ossidativa,
ossidazione di idrocarburi e
ossidazione di olefine

STATO DELL'ARTE

CASO PARTICOLARE: PRODUZIONE DI ALDEIDI

Processi attualmente in uso:

- **non sono realizzati alla temperatura ambiente**
- **spesso utilizzano come catalizzatori dei metalli**

Obiettivo Green Chemistry: utilizzare le sostanze alternative e non provvedere all'uso sicuro e al successivo recupero di quelle tossiche.

STATO DELL'ARTE

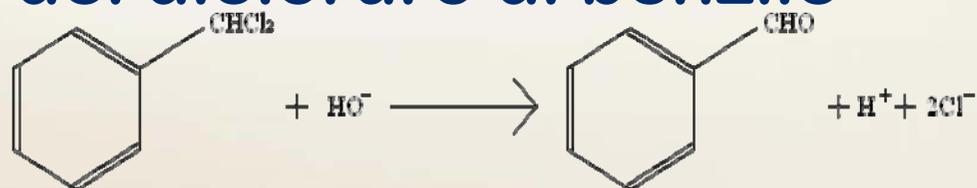
CASO PARTICOLARE: PRODUZIONE DI ALDEIDI

BENZALDEIDE:

liquido incolore con un odore di mandorla

Processi produttivi:

- Idrolisi del dicloruro di benzile

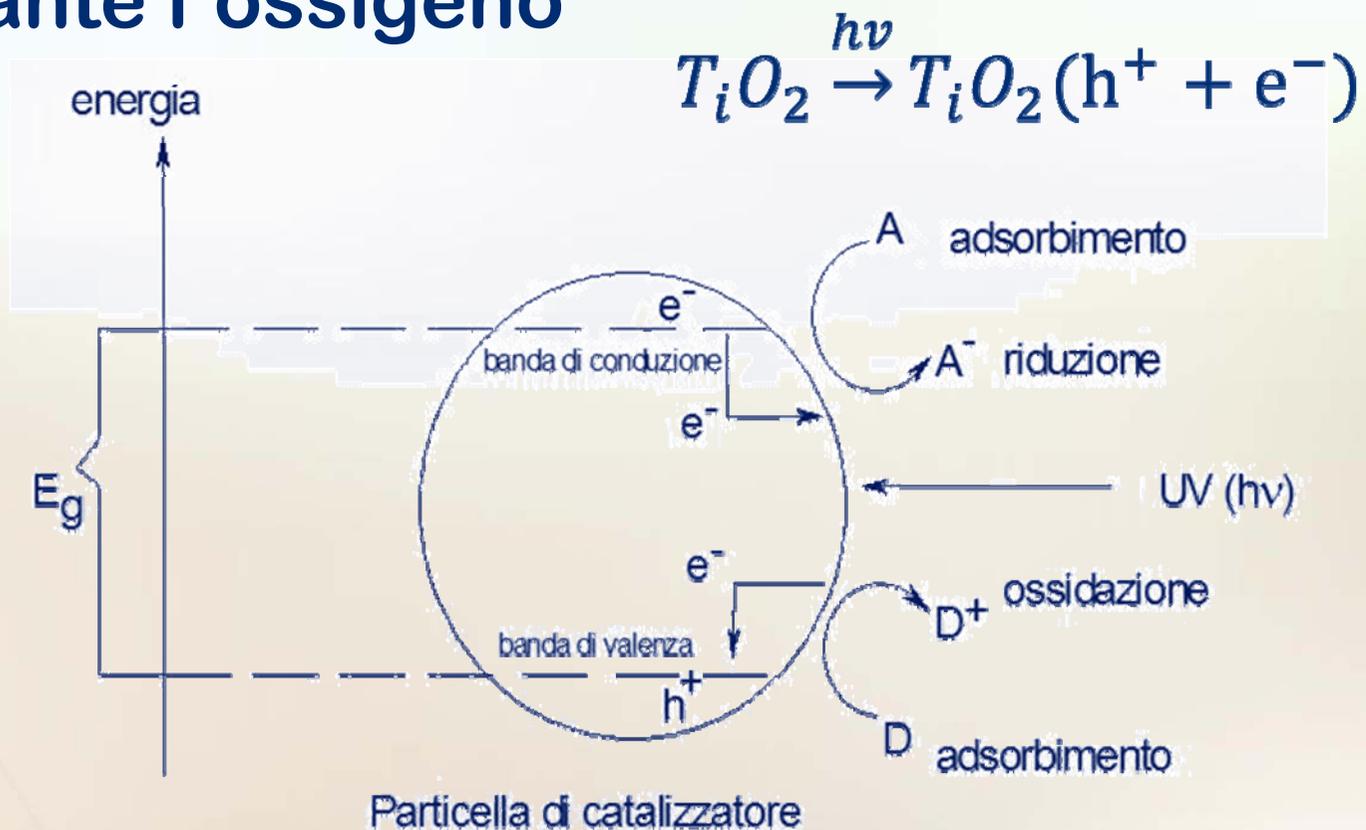


- Ossidazione del toluene



PROCESSI FOTOCATALITICI

Utilizzano come catalizzatore un ossido di un metallo semiconduttore (SC) e come ossidante l'ossigeno



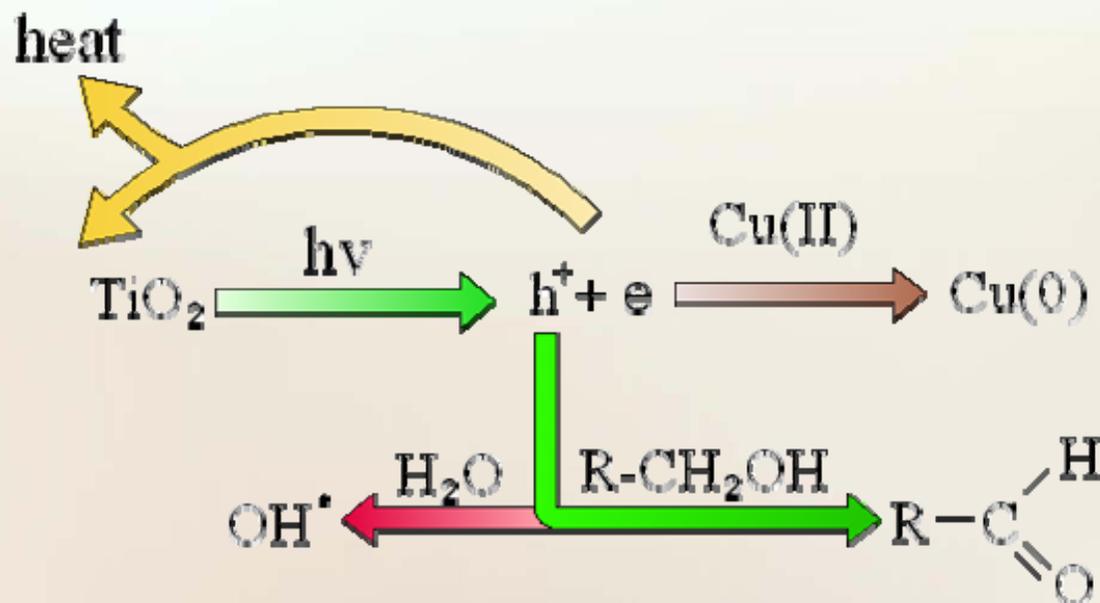
FOTODEPOSIZIONE DEI METALLI

L'ossidazione fotocatalitica di composti organici, tramite l'uso di TiO_2 , è possibile anche sostituendo l'ossigeno con specie capaci di ridursi catturando l'elettrone della banda di conduzione del TiO_2 .



SCOPO DELLA TESI

Studio del sistema fotocatalitico $\text{Cu(II)}/\text{TiO}_2/h\nu$ per l'ossidazione selettiva di alcoli aromatici ad aldeidi al variare delle condizioni operative. Il substrato scelto per i primi esperimenti è l'alcol benzilico che con il processo proposto dovrebbe ossidarsi a benzaldeide.



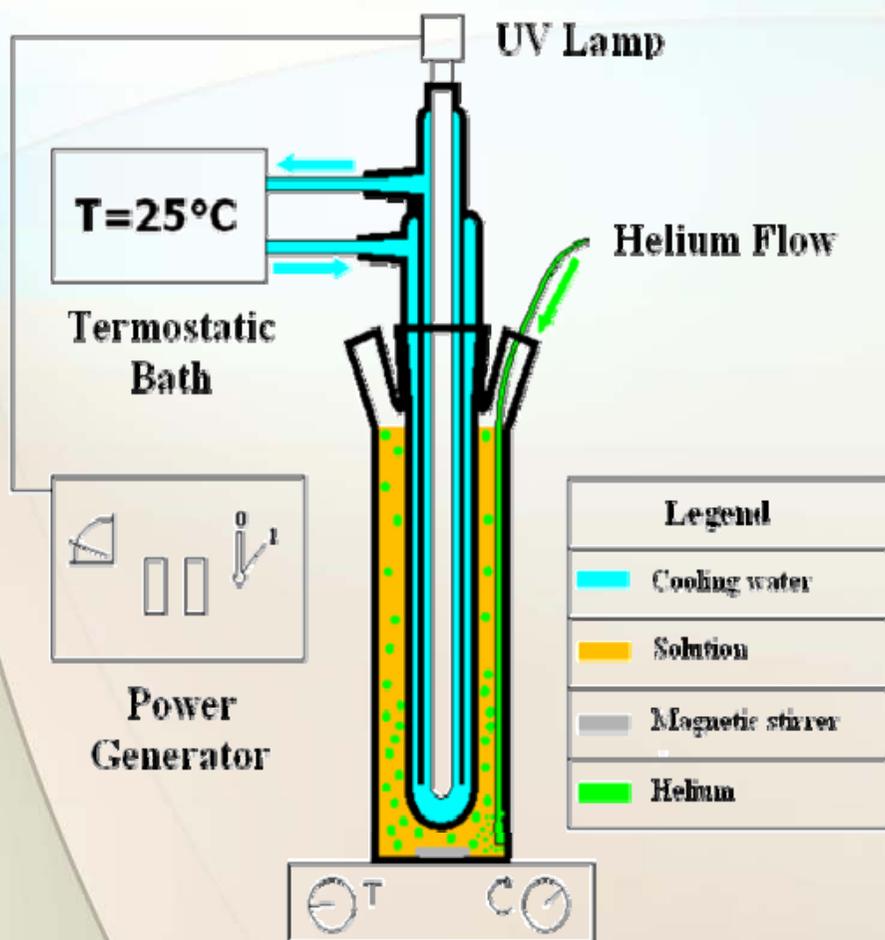
SCOPO DELLA TESI

2/2

Il processo così proposto presenterebbe numerosi vantaggi quali:

- **utilizzo di radiazione solare;**
- **condizioni di esercizio vantaggiose: temperatura e pressione ambientali;**
- **utilizzo di solventi non organici (H₂O);**
- **impossibilità di formazione di miscele infiammabili;**
- **utilizzo di un catalizzatore, il TiO₂, economico e facile da recuperare;**

Apparecchiature e procedure sperimentali

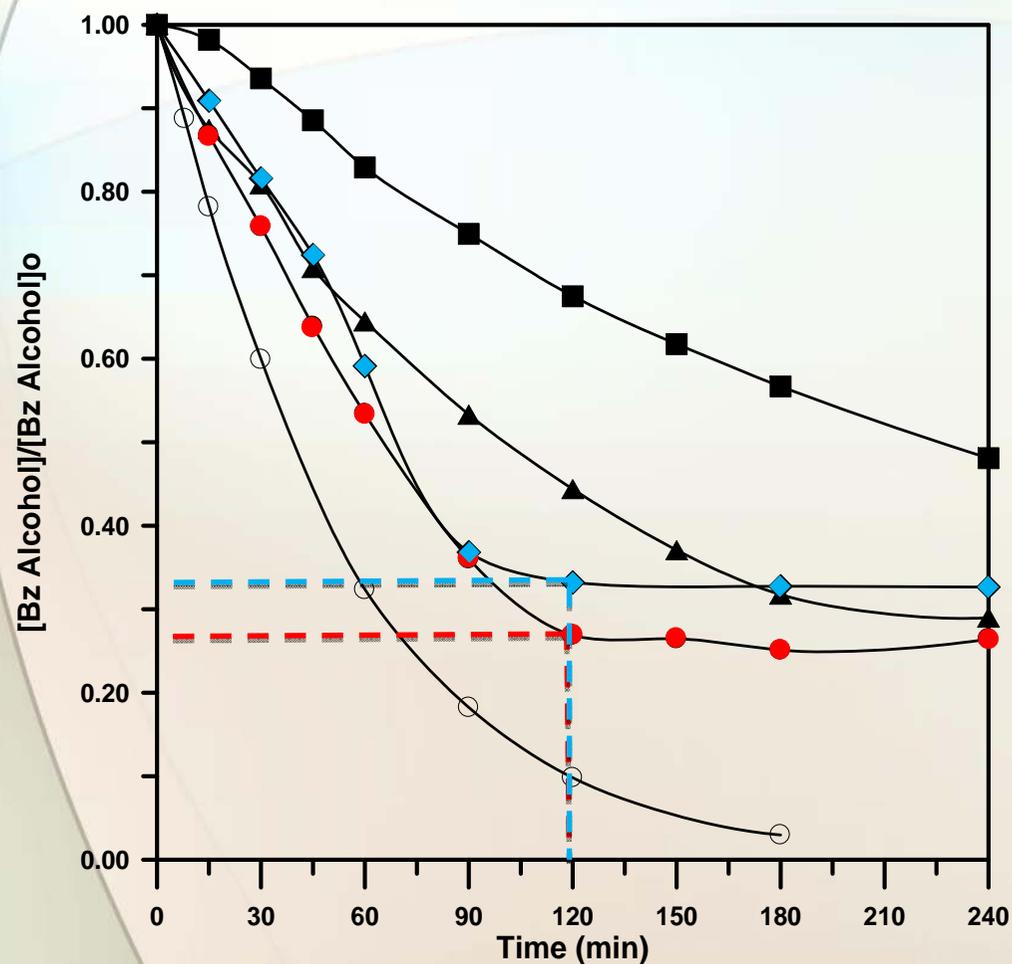


- Aldrich (anatasio puro, $SA = 9,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)
- ◆ P25 Degussa (80% anatasio, $SA = 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)
- ▲ Aldrich (rutilio puro, $SA = 2,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)
- Aldrich (prevalentemente rutilio, $SA = 2,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

$\lambda = 300\text{-}400 \text{ nm}$

RISULTATI SPERIMENTALI

- ciclo di fotossidazione di alcol benzilico con diversi campioni di TiO_2 commerciale



[Cu (II)]₀=1,50 mM;
 [Alcol benzilico]=1.50 mM;
 pH=2.0;
 T=25°C;
 [TiO₂]₀=200mg/l.

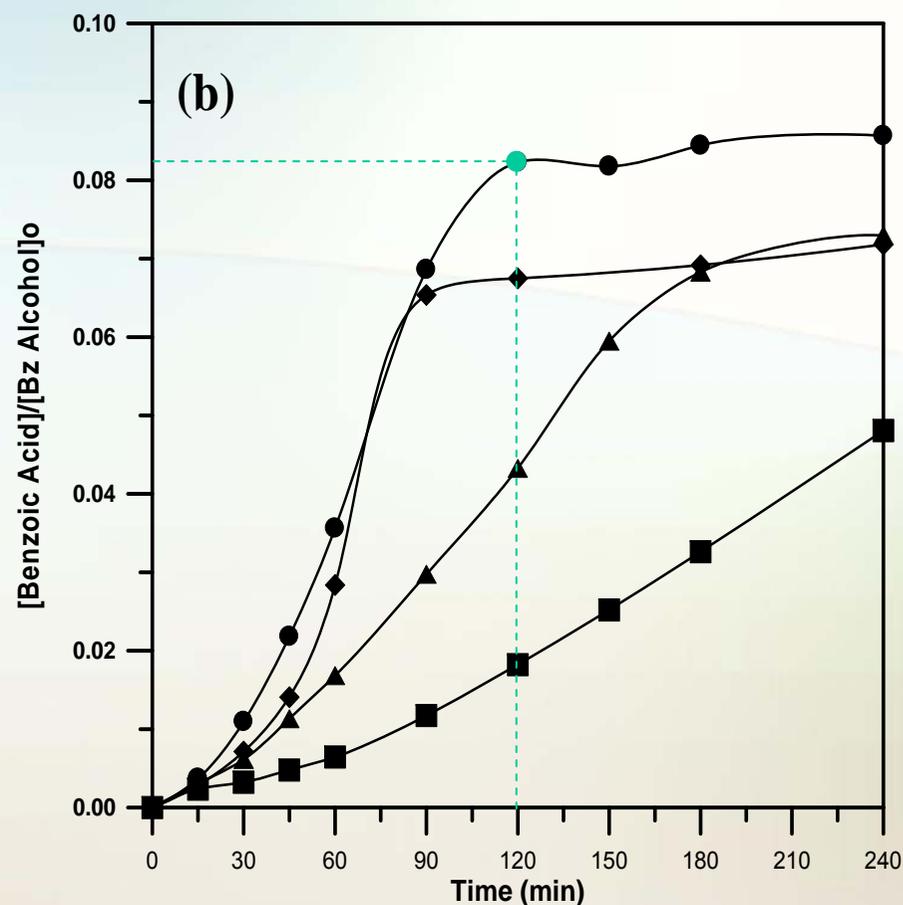
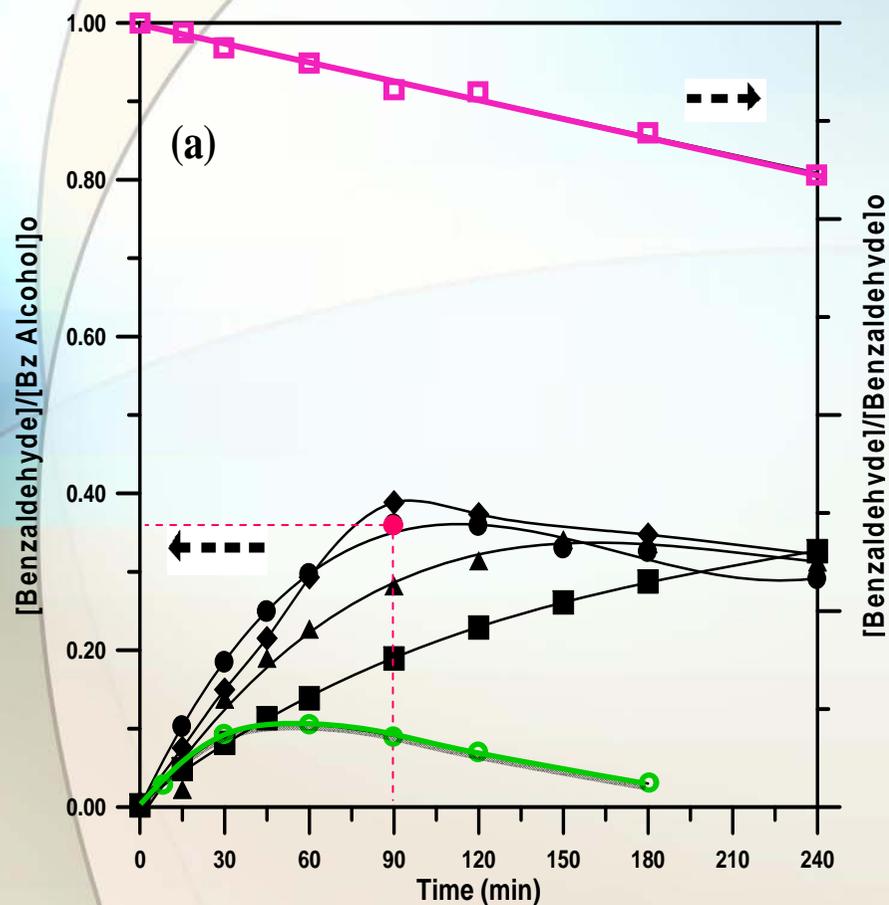
Prove senza ossigeno:

- Aldrich (anatasio puro)
- ◆ P25 Degussa (80% anatasio)
- ▲ Aldrich (rutilio puro)
- Aldrich (prevalentemente rutilio)

Prove con l'ossigeno:

- Aldrich (anatasio puro).

RISULTATI SPERIMENTALI



Produzione Benzaldeide (a) e acido benzoico (b)
 $[\text{Alcool benzilico}]_0 = 1,50 \text{ mM}$. $[\text{Cu (II)}]_0 = 1,50 \text{ mM}$. $\text{pH} = 2,0$. $T = 25^\circ\text{C}$. $[\text{TiO}_2]_0 = 200 \text{ mg/l}$.

Solo stripping con azoto al buio (\square).

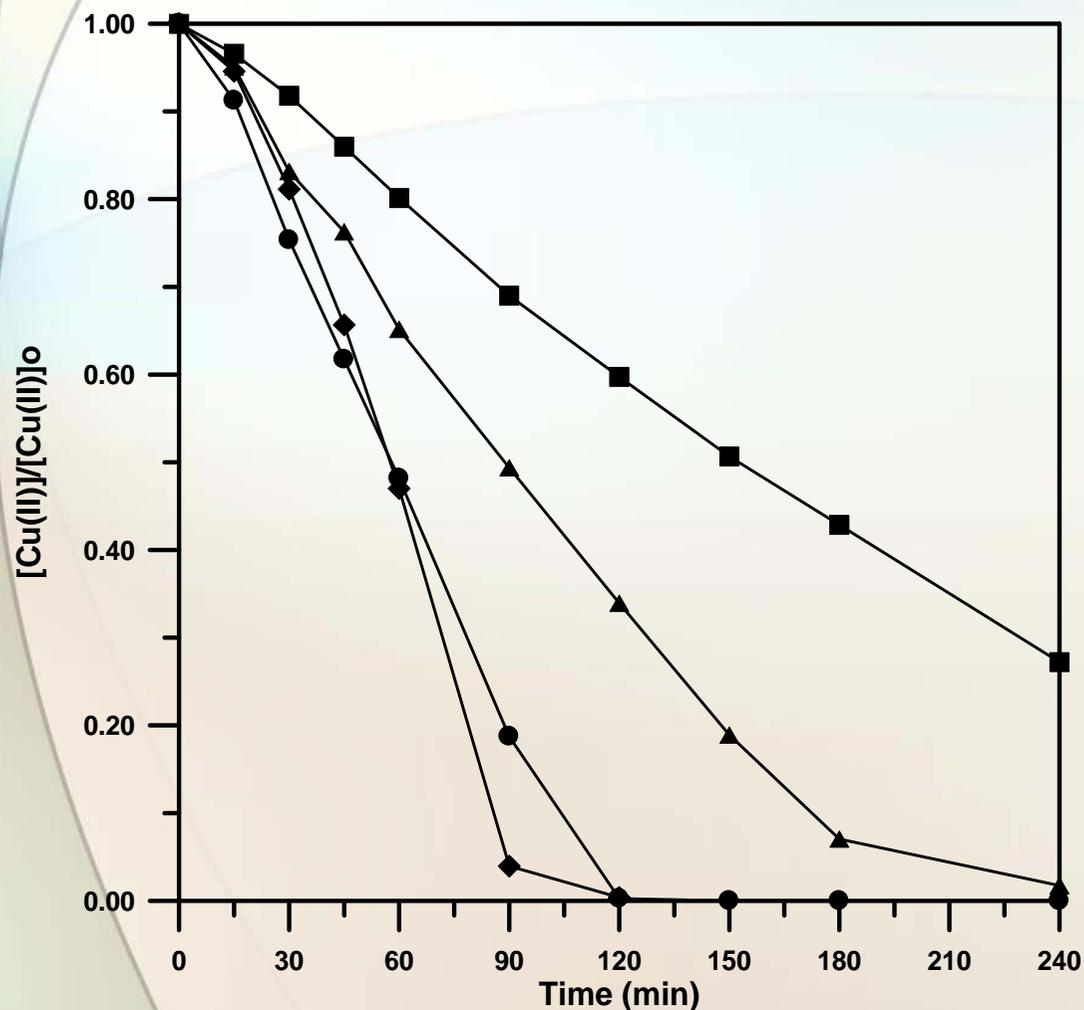
Prove senza ossigeno: \bullet Aldrich (anatasio puro), \blacklozenge P25 Degussa (80% anatasio),

\blacktriangle Aldrich (rutilio puro), \blacksquare Aldrich (prevalentemente rutilio).

Prove in presenza di ossigeno: \circ Aldrich (anatasio puro).

RISULTATI SPERIMENTALI

• Precipitazione del Cu(0)



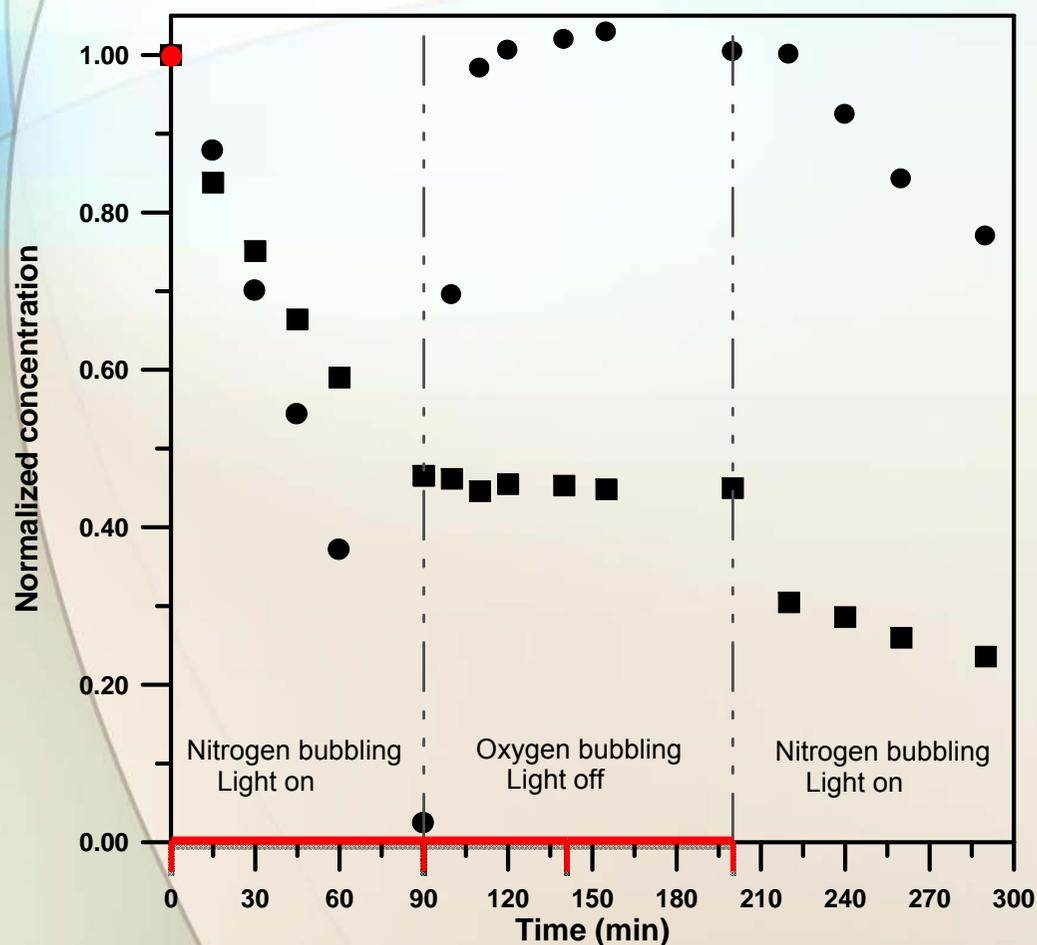
$[Cu(II)]_0 = 1.50$ mM.
 $[Benzyl\ Alcohol]_0 = 1.50$ mM.
pH=2.0.
T=25°C.
 $[TiO_2]_0 = 200$ mg/l.

Prove senza ossigeno:

- Aldrich (anatasio puro)
- ◆ P25 Degussa (80% anatasio),
- ▲ Aldrich (rutilio puro),
- Aldrich (prevalentemente rutilio)

RISULTATI SPERIMENTALI

- È possibile riutilizzare una certa quantità di rame per le altre prove



Profili di concentrazione normalizzata per il Cu(II) (cerchi) e alcol benzilico (quadrati), con luce accesa e flusso di azoto o con luce spenta e flusso di ossigeno. $[\text{Alcol benzilico}]_0 = 1,50 \text{ mM}$. $[\text{Cu (II)}]_0 = 1,16 \text{ mM}$. TiO_2 (Aldrich, anatasio puro) = 200 mg/l. $\text{pH} = 2.0$. $T = 25^\circ \text{ C}$.

CONCLUSIONI

- E' stata studiata la fotossidazione selettiva dell'alcol benzilico a benzaldeide in presenza di Cu(II) e TiO₂
- La sostituzione del Cu all'ossigeno porta ad un rallentamento del processo, ma aumenta la selettività dell'alcol benzilico in benzaldeide
- La reattività del sistema è strettamente correlata al tipo di catalizzatore utilizzato che varia in funzione della forma cristallografica (anatasio o rutilio) e area superficiale specifica.
- Potendo riossidare il Cu(0) a Cu(II) al termine di una prova, possiamo considerare il Cu come catalizzatore perché non si consuma

CONCLUSIONI

SVILUPPI FUTURI:

- studio del sistema con utilizzo di altri catalizzatori
- effetti della concentrazione iniziale di Cu
- effetti del pH
- effetti sulla cinetica di reazione



GRAZIE PER L'ATTENZIONE