



FACOLTÀ DI INGEGNERIA

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN
"INGEGNERIA per l'AMBIENTE e il TERRITORIO"
Tesi di laurea**

**"Produzione di benzaldeide mediante ossidazione fotocatalitica
di alcool benzilico in acqua"**

RELATORI:

Prof. Roberto Andreozzi

Prof. Raffaele Marotta

CORRELATORE

Ing. Danilo Spasiano

CANDIDATA:

Felicia Rugari

M67/12

ANNO ACCADEMICO 2011/2012

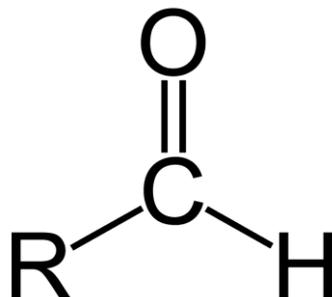
Green Chemistry

“approccio teso alla minimizzazione dell'**impatto ambientale** di reagenti, prodotti e procedure industriali”



- ✓ Catalizzatori ecocompatibili
- ✓ Solventi a bassa tossicità e meno infiammabili (**liquidi ionici, CO₂ supercritica, acqua**)
- ✓ Energie rinnovabili (**radiazione solare**)
- ✓ Condizioni operative meno drastiche (**T e P ambientali**)
- ✓ Riduzione dei sottoprodotti (**E-factor**)

Produzione di aldeidi



Intermedi di sintesi



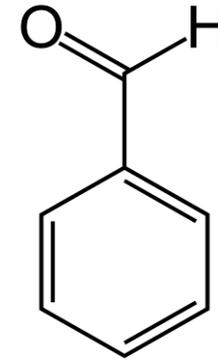
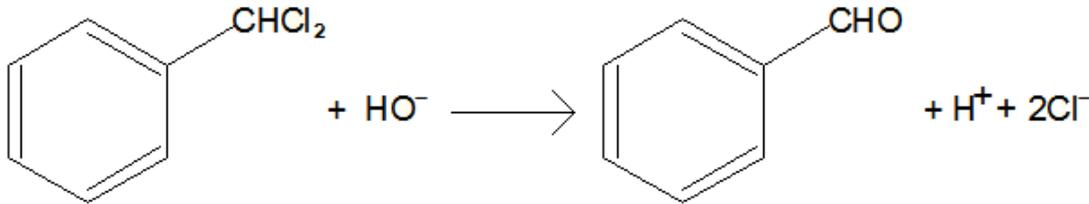
“fine chemicals”

- **Estrazione da fonti naturali**
- **Produzione mediante processi chimici**

Benzaldeide

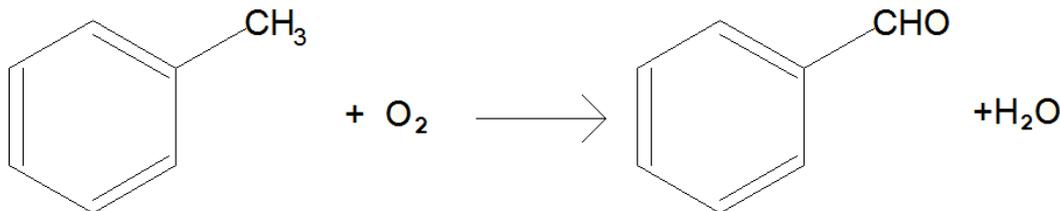
Processi industriali per la produzione:

➤ Idrolisi del dicloruro di benzile



- Solventi organici: toluene e xilene
- $T=125-145\text{ }^\circ\text{C}$, $P=12-18\text{ bar}$

➤ Ossidazione del toluene



- $T=80-250\text{ }^\circ\text{C}$
- catalizzatori a base di Ni, Cr, Pb, Mn

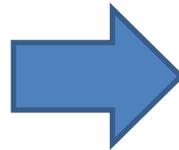


Criticità dei processi:

- ❖ Utilizzo di **catalizzatori** alquanto dannosi
- ❖ **Condizioni di processo** gravose (alte P ed elevate T)
- ❖ Uso di **reagenti pericolosi** per l'uomo e l'ambiente (dicloruro di benzile)
- ❖ Utilizzo di **solventi** organici altamente **inquinanti** (xilene e toluene)
- ❖ Costi connessi all'impiego di **sistemi di sicurezza** laddove ci sia possibile formazione di miscele infiammabili



Green Chemistry



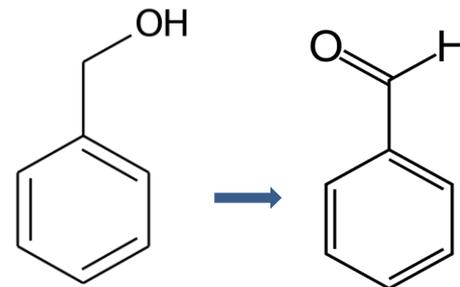
Processi Fotocatalitici

Scopo della Tesi

✓ Studio del sistema fotocatalitico **Fe(III)/h ν /O₂**



Produzione di benzaldeide
mediante un **sistema omogeneo**

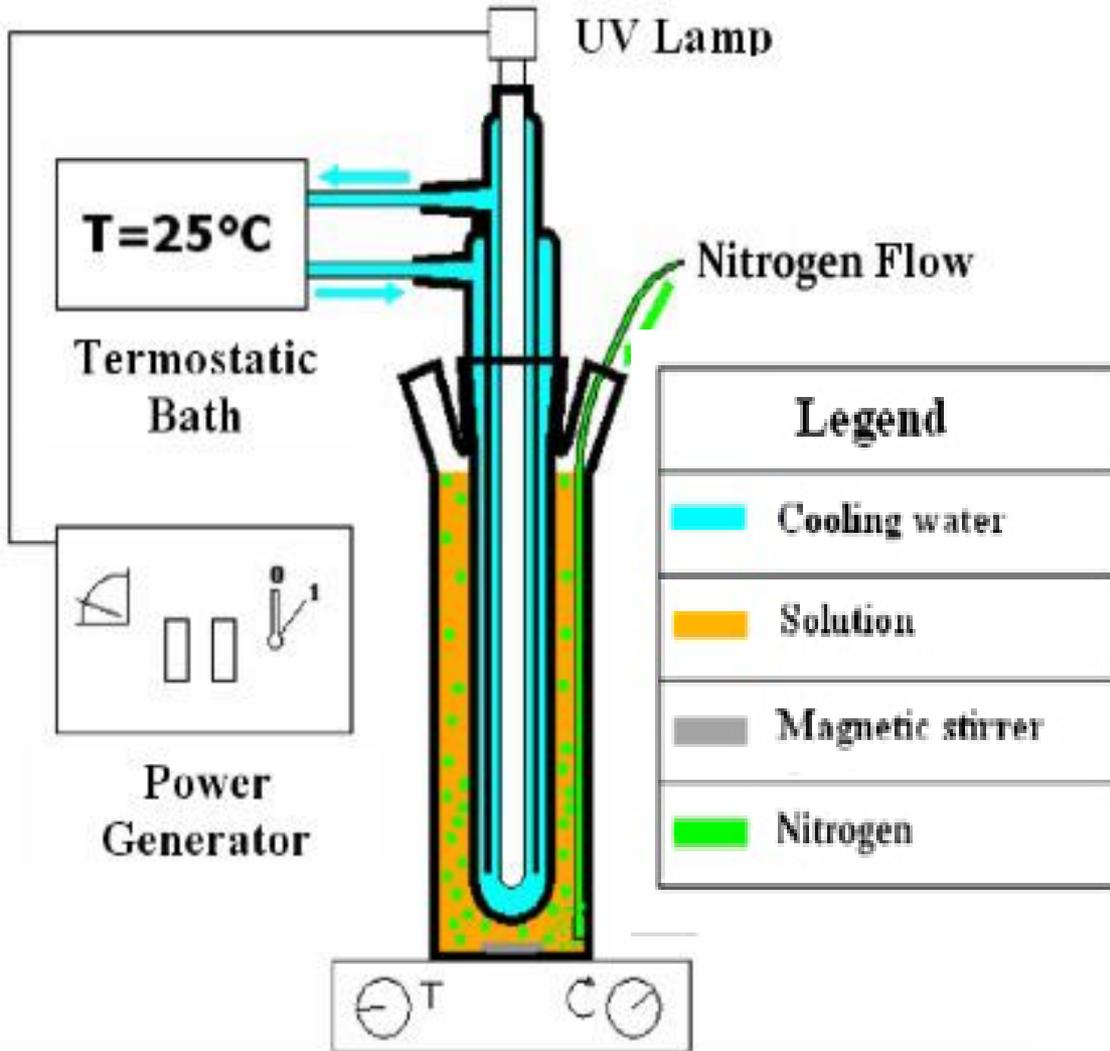


Vantaggi:

- utilizzo del **catalizzatore Fe(III)** economico, facilmente reperibile (per basse concentrazioni è già presente in acqua)
- è un processo di Green Chemistry

✓ Sviluppo di un **modello cinetico-matematico**
dettagliato

Apparecchiature e procedure sperimentali



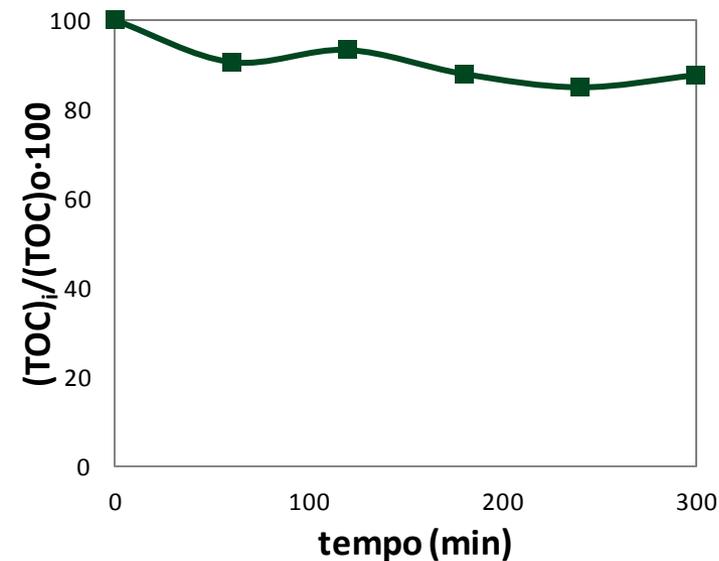
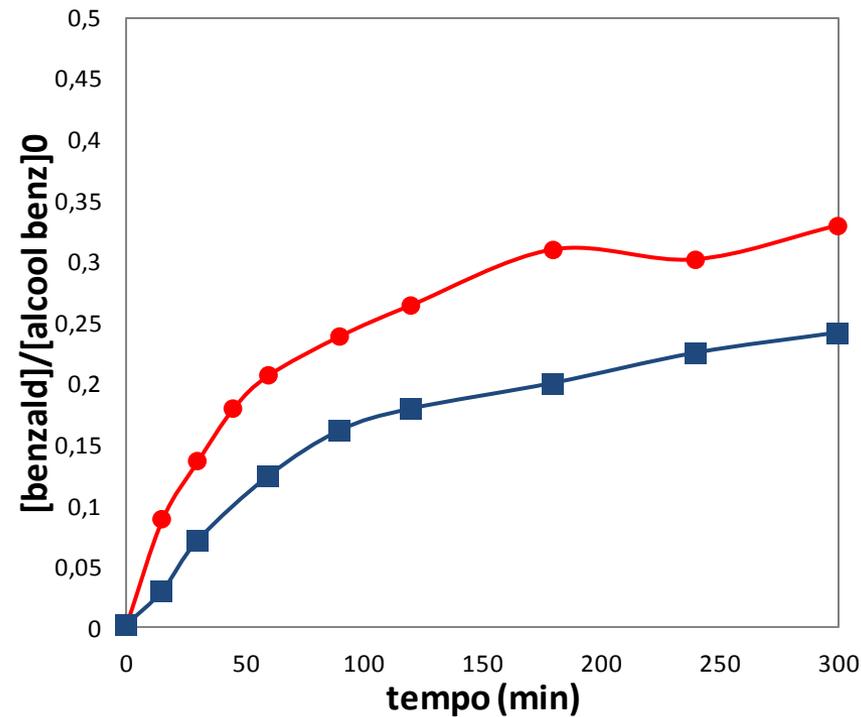
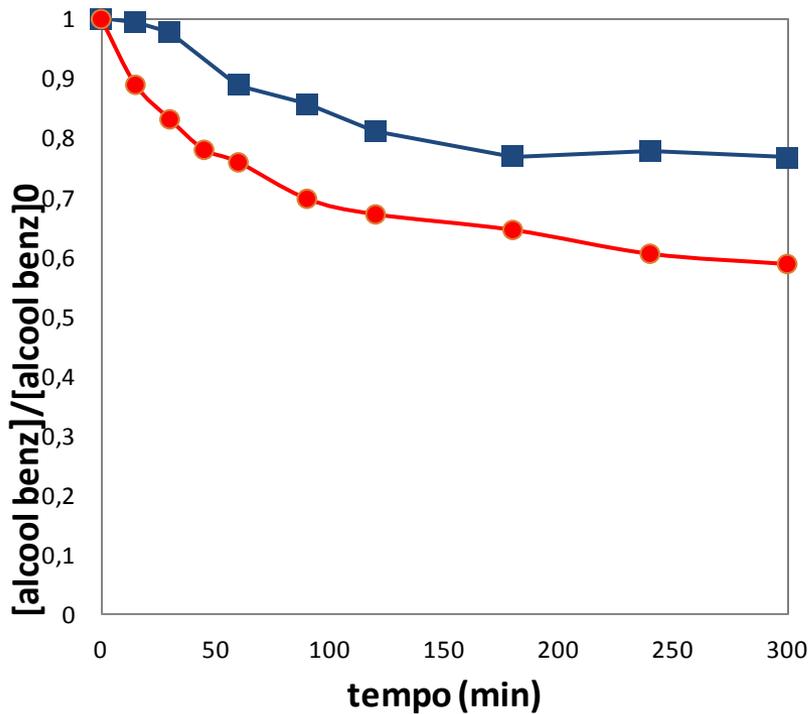
- ANALISI DEI CAMPIONI TRAMITE **CROMATOGRAFIA LIQUIDA AD ALTA PRESTAZIONE (HPLC)** EQUIPAGGIATO CON RILEVATORE SPETTROFOTOMETRICO UV/VIS

- ANALISI DELL' ASSORBANZA DEI CAMPIONI e ANALISI DELLA $[\text{Fe}(\text{III})]$, $[\text{Fe}(\text{II})]$ con **NANOCOLOR IJZER Test 1-36** TRAMITE **SPRETTOFOTOMETRO ATI UNICAM.**

- **REATTORE BATCH IN VETRO:** $L = 1,1 \text{ cm}$; $d = 6,3 \text{ cm}$; $V = 280 \text{ ml}$

- **LAMPADA A VAPORI DI Hg** AD ALTA PRESSIONE CON CAMICIA DI VETRO: $P = 125\text{W}$; $\lambda = 305, 316, 366 \text{ nm}$

- **STRIPPAGGIO O_2** TRAMITE CORRENTE DI AZOTO GASSOSO INSUFFLATA CON GORGOGLIATORE



- $[\text{alcool benzilico}]_0 = 3.0 \text{ mM}$, $[\text{Fe(III)}]_0 = 1.50 \text{ mM}$, $\text{pH} = 0.5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, con ossigeno atmosferico
- $[\text{alcool benzilico}]_0 = 1.50 \text{ mM}$, $[\text{Fe(III)}]_0 = 1.50 \text{ mM}$, $\text{pH} = 0.5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, con ossigeno atmosferico

Grado di mineralizzazione alquanto basso (circa il 10%)



Processo selettivo

Risultati sperimentali

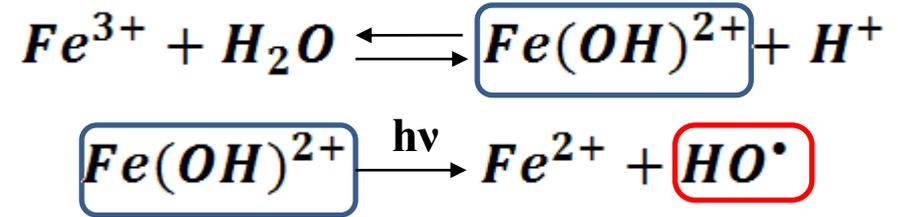
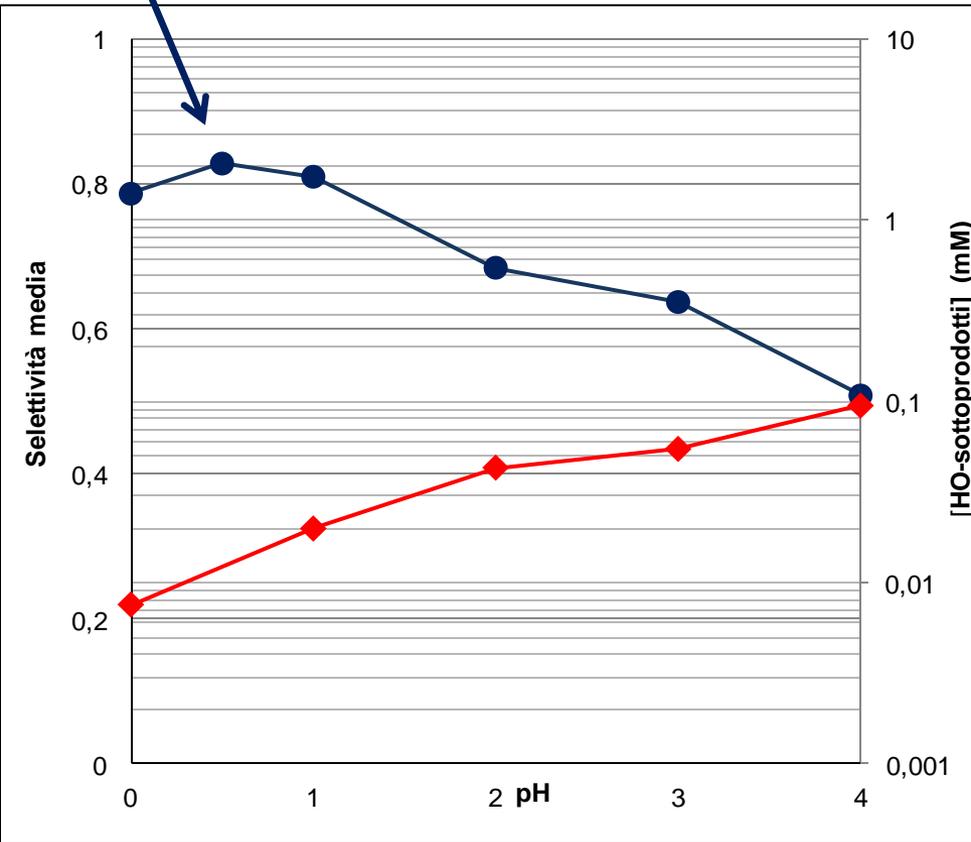
Variabili sperimentali investigate:

- ✓ **pH**
- ✓ **Fotodegradazione dell'alcool benzilico in assenza di Fe(III)**
- ✓ **Effetto della presenza di Fe(III)**
- ✓ **Effetto della radiazione**
- ✓ **Effetto dell'ossigeno nella fotossidazione dell'alcool benzilico con Fe(III)**
- ✓ **Effetto del rapporto $[\text{Fe(III)}]_0/[\text{Alcool Benzilico}]_0$**



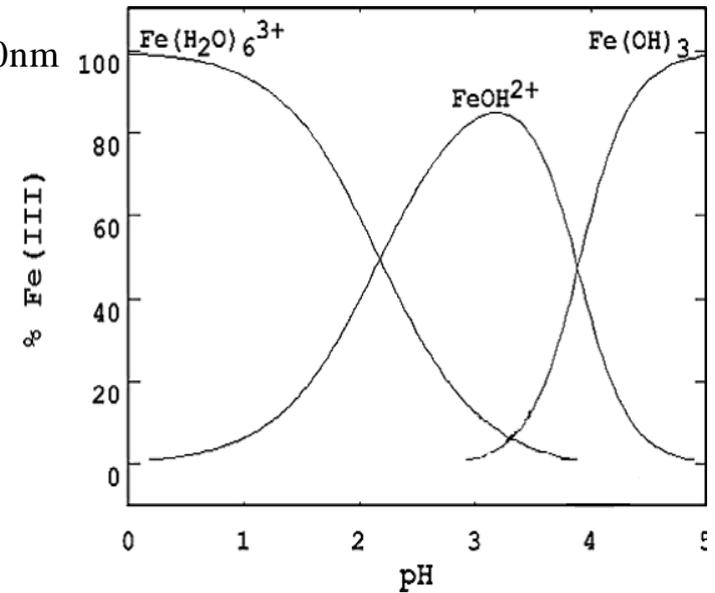
✓ Effetto del pH

S=83%



Per λ

< 420nm



(Sai Wei Lam et al., 2005)

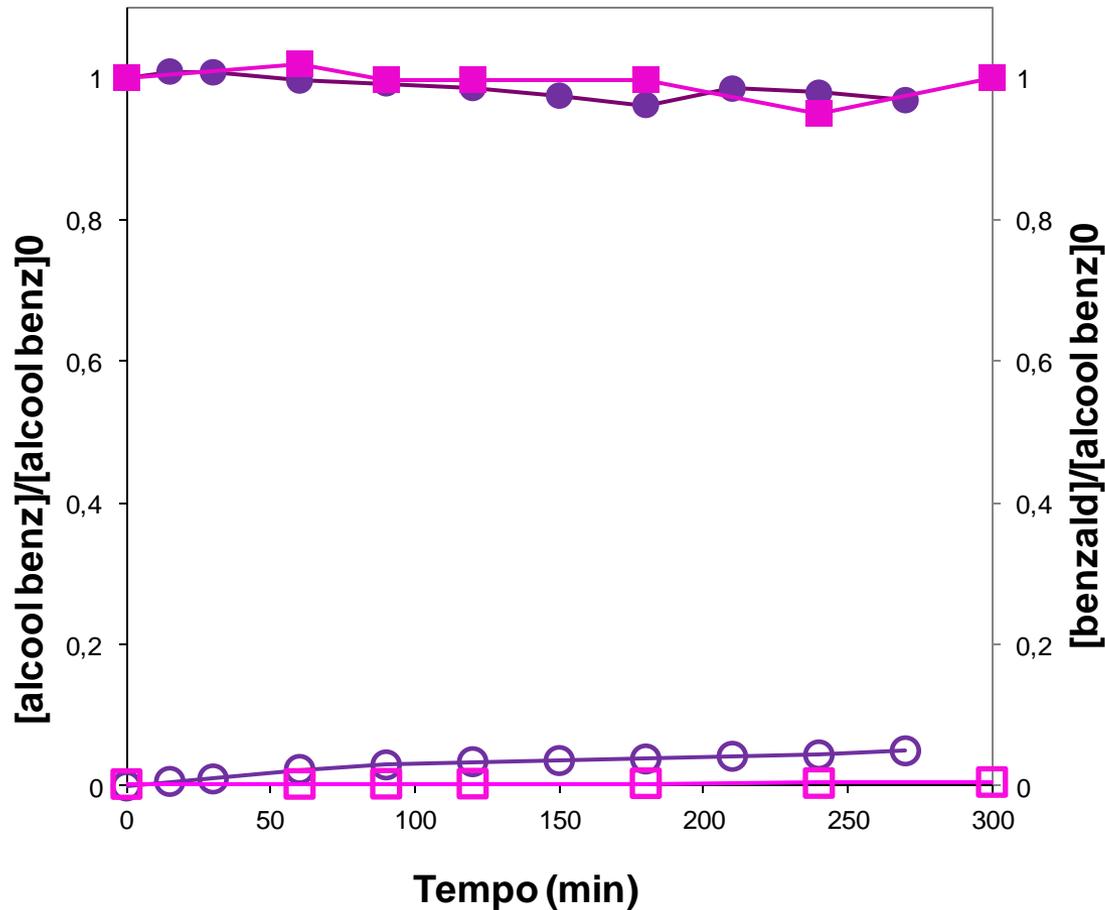
[Alcool Benzilico]₀ = 1.50 mM,
[Fe(III)]₀ = 1.0 mM, T = 25 °C.

● selettività media

◆ [HO-sottoprodotti]

pH ottimale → 0.5

✓ Fotodegradazione dell'alcool benzilico in assenza di Fe(III)



Conversione dell'alcool benzilico e resa in benzaldeide

pH = 0.5, T = 25 °C.

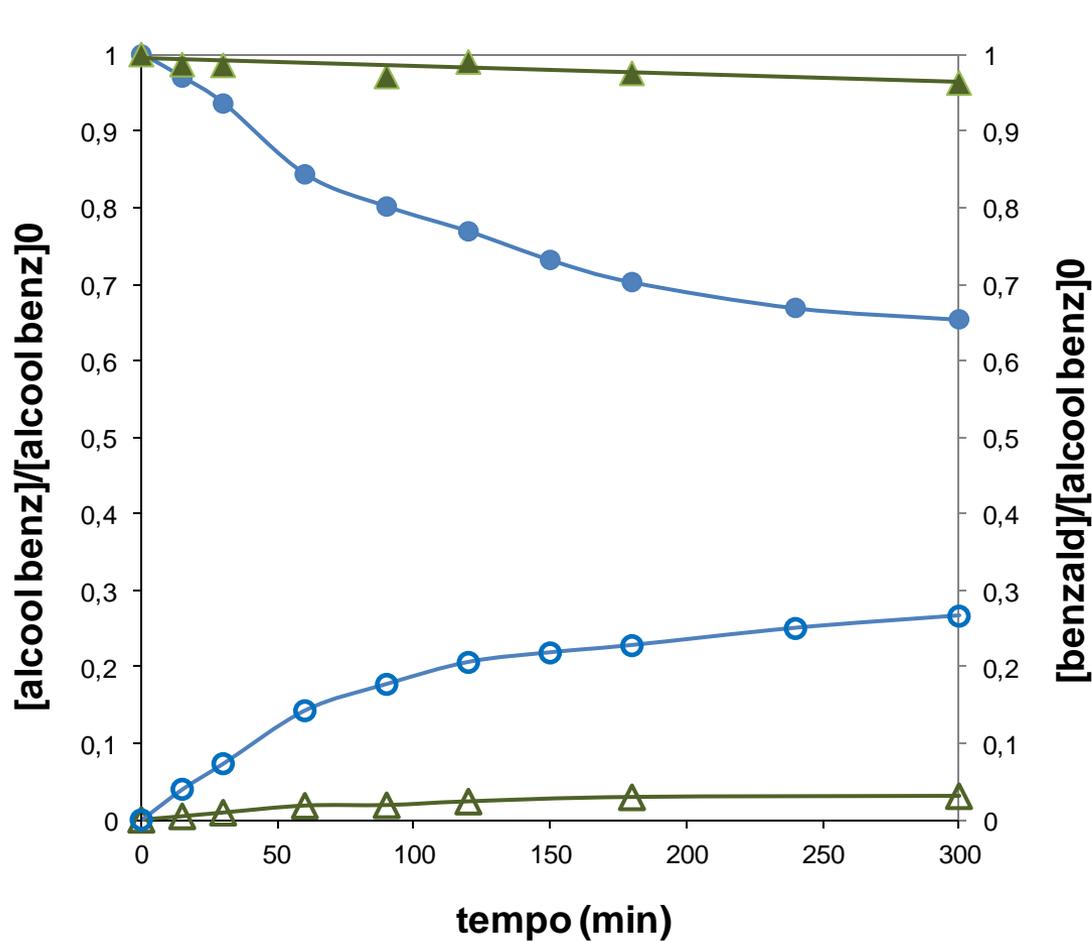
[alcool benzilico]₀ : 1.5 mM,
senza ossigeno atmosferico (●, ○),

3 mM,
con ossigeno atmosferico (■, □)

alcool benzilico (simboli pieni),
benzaldeide (simboli vuoti)

La reattività è
praticamente trascurabile
anche in presenza di O₂

✓ Effetto della radiazione



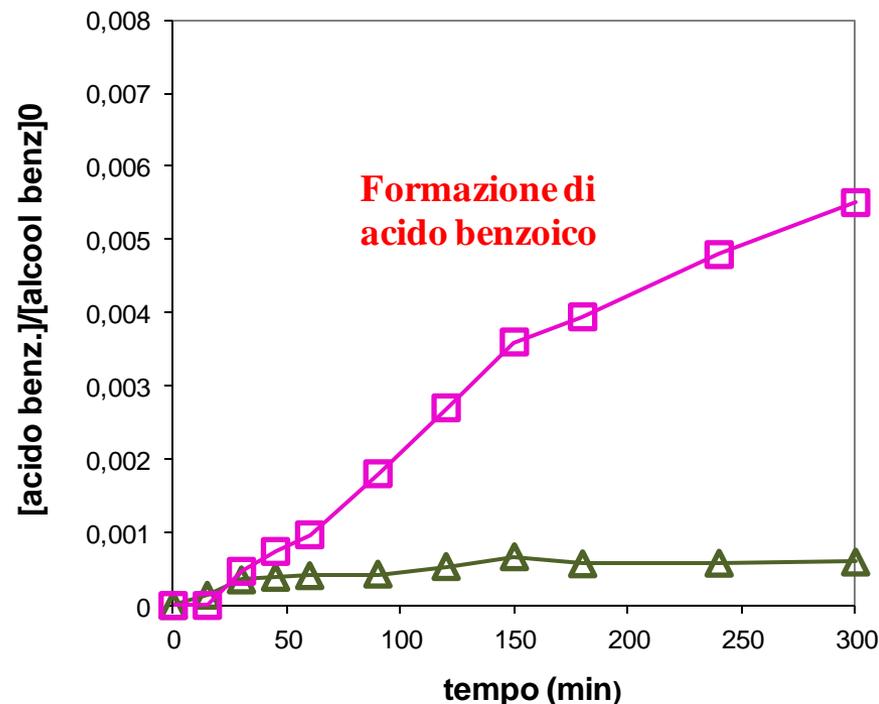
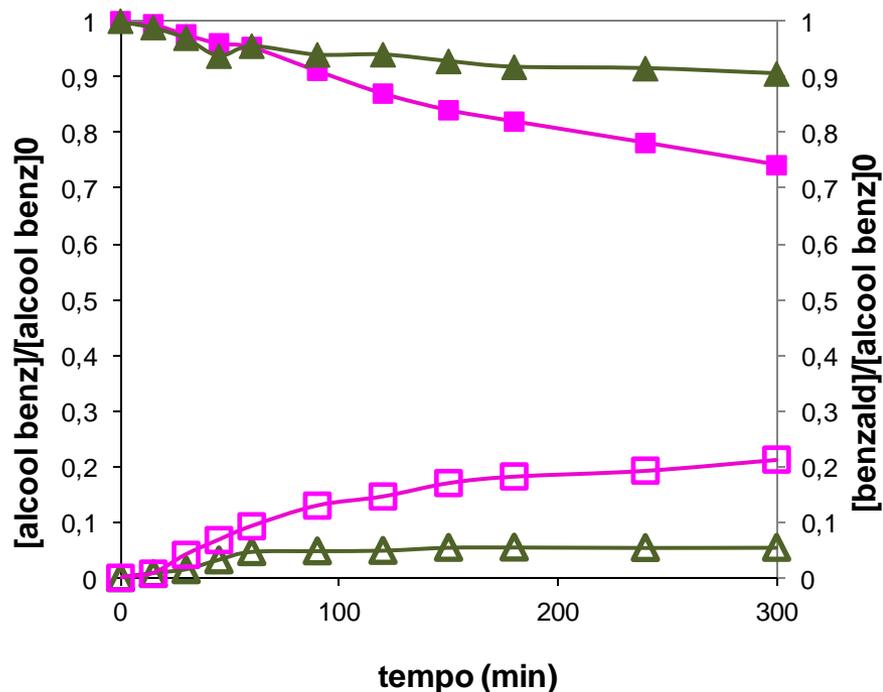
$[\text{alcool benzilico}]_0 = 1.50 \text{ mM}$,
 $[\text{Fe(III)}]_0 = 1.0 \text{ mM}$,
 $\text{pH} = 0.5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$,
con ossigeno atmosferico

Prova con lampada accesa (●, ○);
Prova con lampada spenta (▲, △)

Alcool benzilico simboli pieni),
Benzaldeide (simboli vuoti)

Il sistema è **non reattivo** in mancanza di un opportuno sistema radiante

✓ Effetto dell'ossigeno nella fotossidazione dell'alcool benzilico con Fe(III)



[Alcool benzilico]₀ : 1.5 mM, [Fe(III)]₀ = 0.1 mM, pH = 0.5, T = 25 °C.

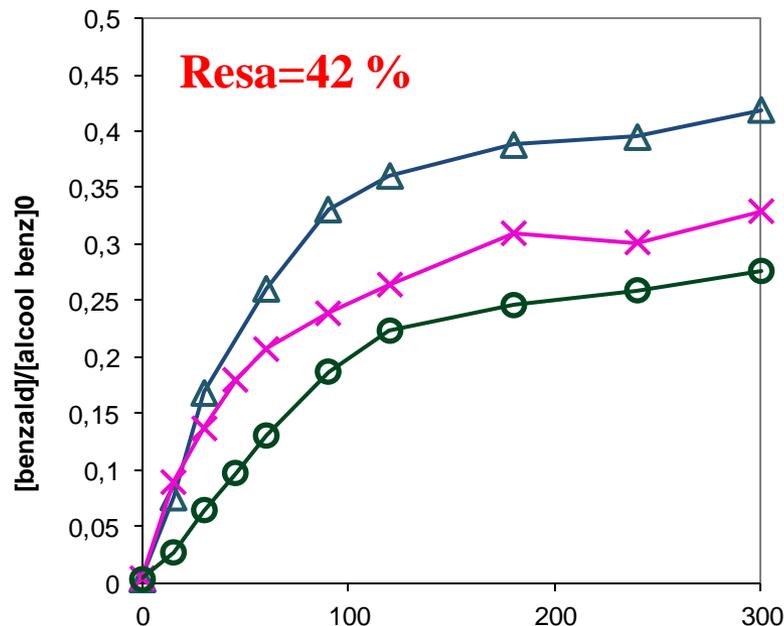
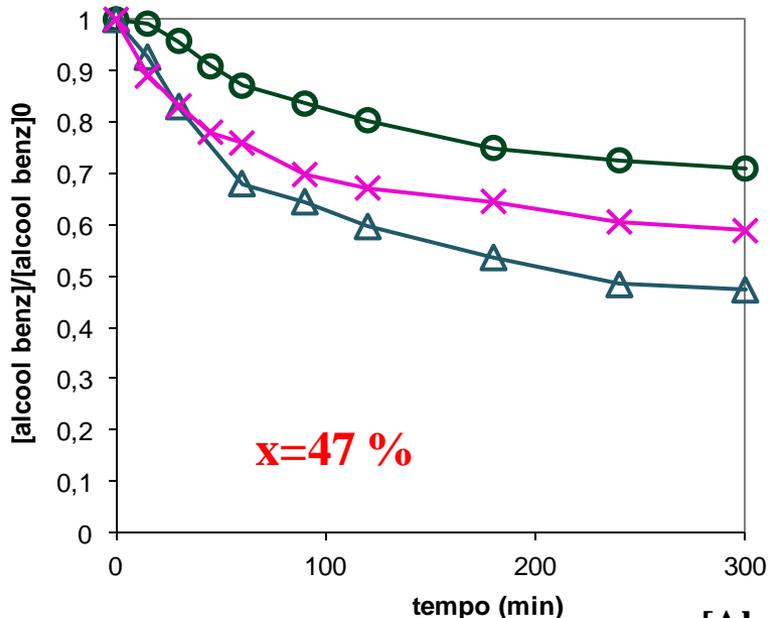
con ossigeno atmosferico (■, □);
senza ossigeno atmosferico (▲, △)

□ con ossigeno atmosferico;
△ senza ossigeno atmosferico

Alcool benzilico (simboli pieni), Benzaldeide (simboli vuoti)

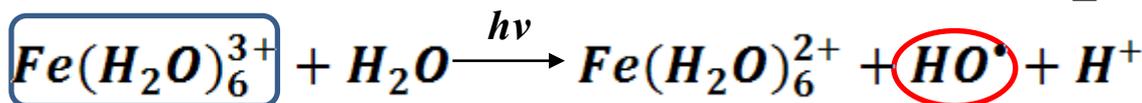
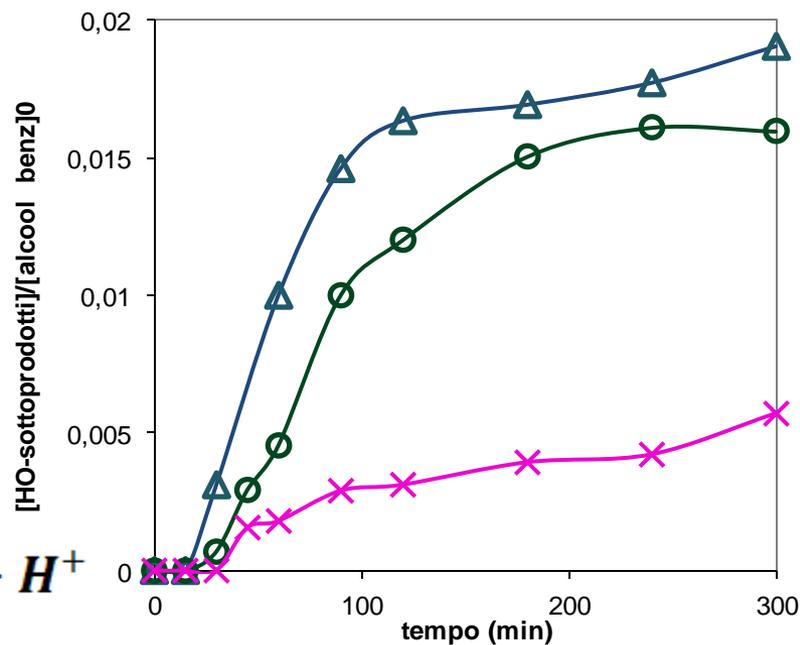
Il processo può essere condotto efficacemente solo in presenza di **Fe(III)**, **O₂** e **radiazione luminosa!**

✓ Effetto della concentrazione di Fe(III)

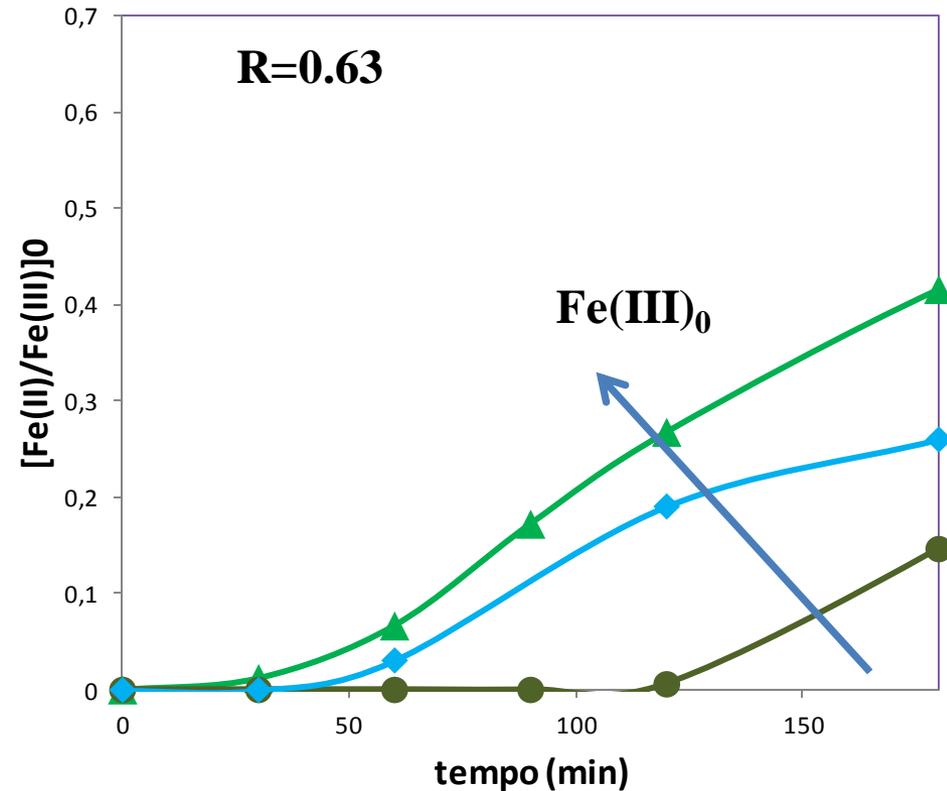
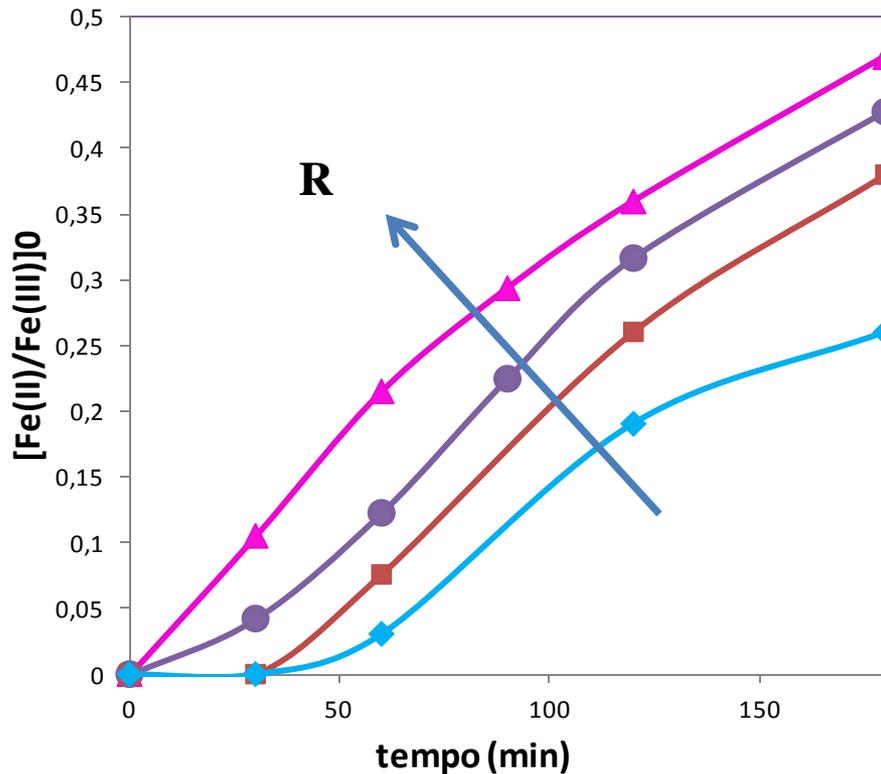


L'incremento di reattività all'aumentare della concentrazione iniziale di Fe(III) dimostra che il processo è **catalizzato** da ioni ferrici.

$[\text{Alcool benzilico}]_0$:
 1.5 mM, pH = 0.5,
 T = 25 °C, con
 ossigeno
 atmosferico



✓ Effetto del rapporto $[\text{Fe(III)}]_0/[\text{Alcool Benzilico}]_0$



pH = 0.5, T = 25 °C, con ossigeno atmosferico.

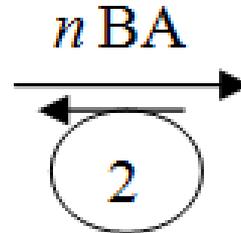
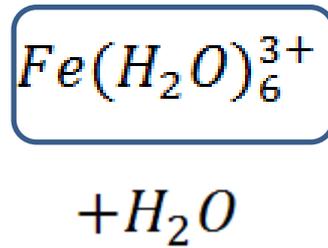
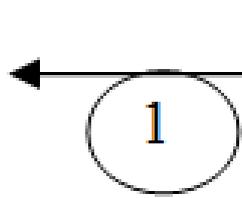
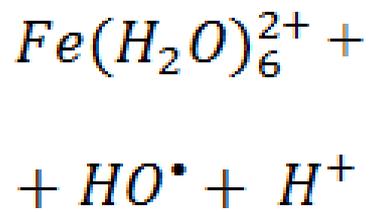
- ▲ R= 3.4
- R= 2.1
- R=1.14
- ◆ R=0.63

• Al crescere di R, aumenta la velocità di produzione del Fe(II)

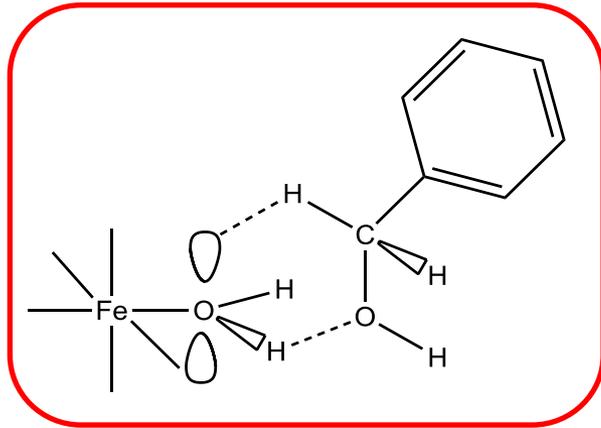
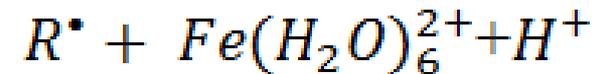
• Con R costante, aumentando $[\text{Fe(III)}]_0$ diminuisce il tempo di induzione

- ▲ $[\text{Fe(III)}]_0=1.7\text{mM}$
- ◆ $[\text{Fe(III)}]_0=0.85\text{mM}$
- $[\text{Fe(III)}]_0=0.5\text{mM}$

✓ Effetto del rapporto $[Fe(III)]_0/[Alcool\ Benzilico]_0$



hv

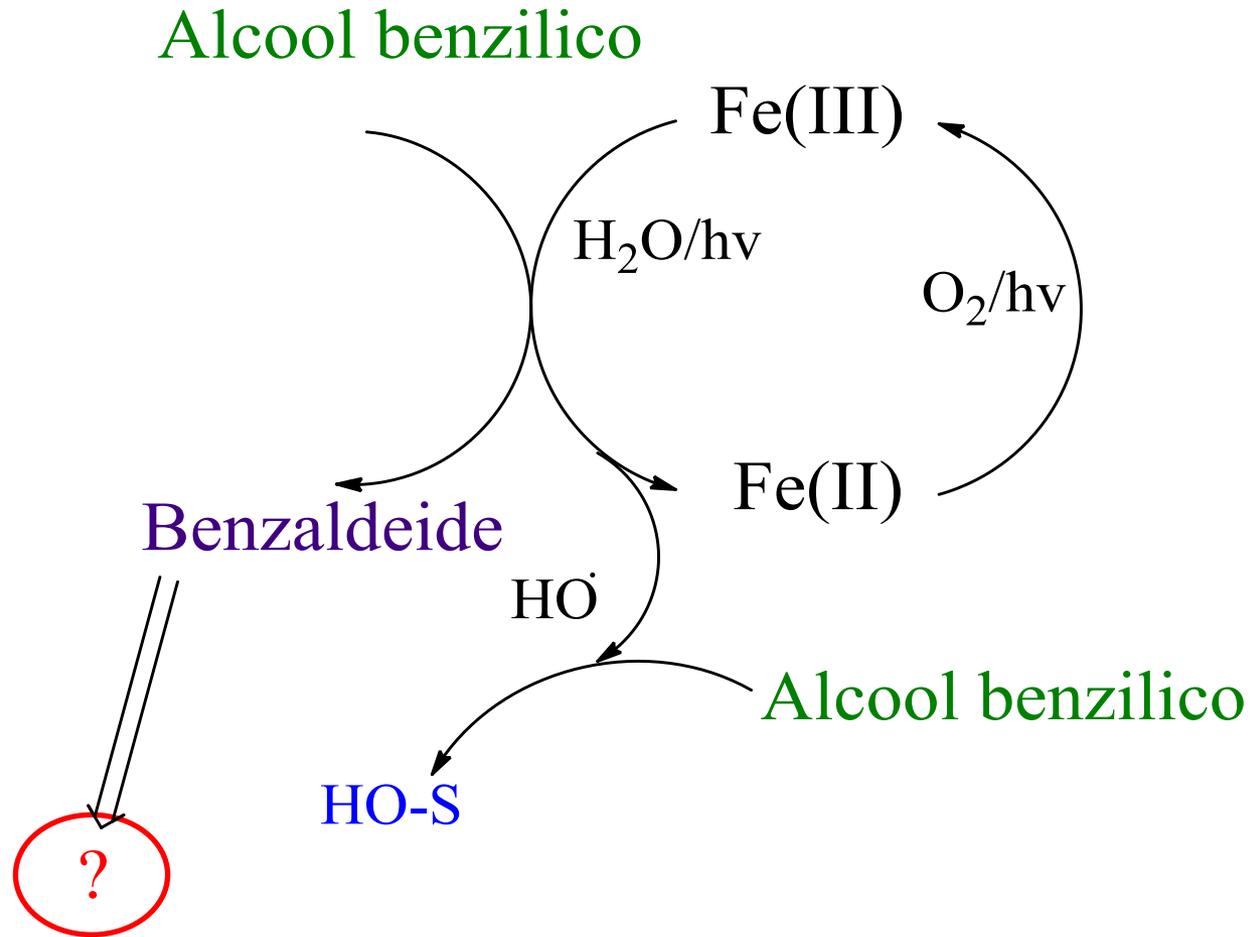


-effetto di solvatazione di BA

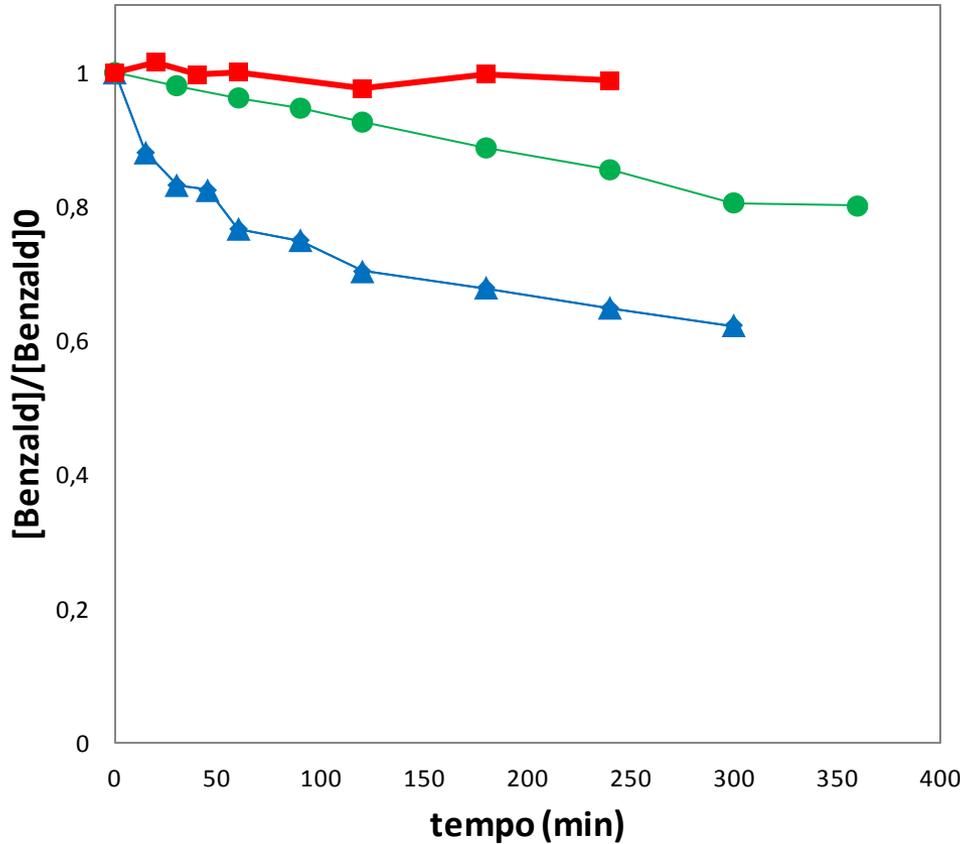
- Un incremento di R tende a favorire la strada 1). Il **Fe(III)** è **poco complessato** con l'alcool benzilico e produce più velocemente Fe(II).

- A R costante un incremento del Fe(III) (quindi anche di BA) favorisce l'**equilibrio 2) verso la specie A** e, quindi, si riduce il tempo di induzione.

Riassumendo...



Prove condotte a partire da benzaldeide



[Benzaldeide]₀ = 1.5 mM, pH = 0.5, T = 25 °C,
con ossigeno atmosferico

■ [Fe(III)]₀ = 1.5 mM, lampada spenta, con O₂

▲ [Fe(III)]₀ = 1.5 mM, lampada accesa, con O₂

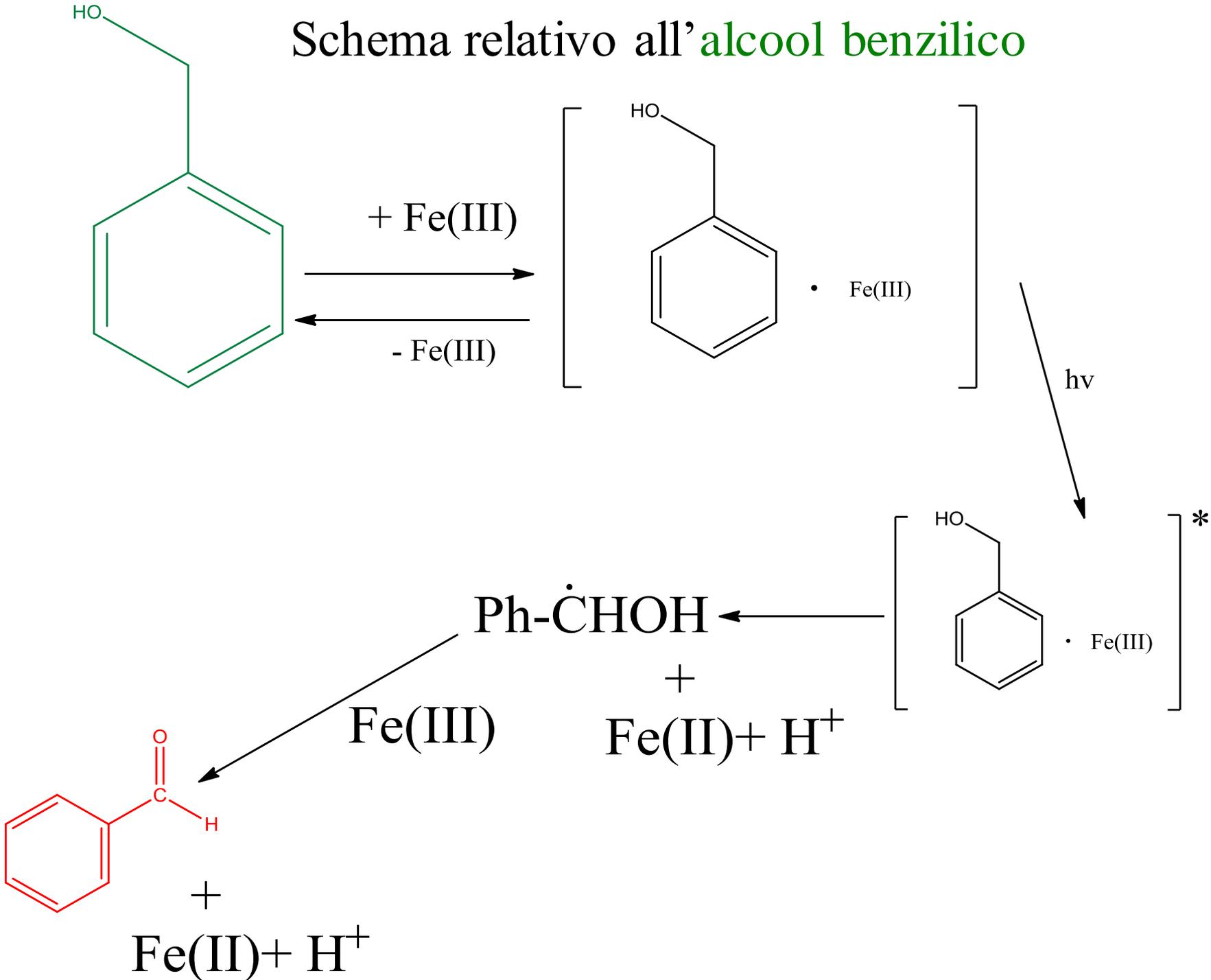
● [Fe(III)]₀ = 0 mM, lampada accesa, con O₂

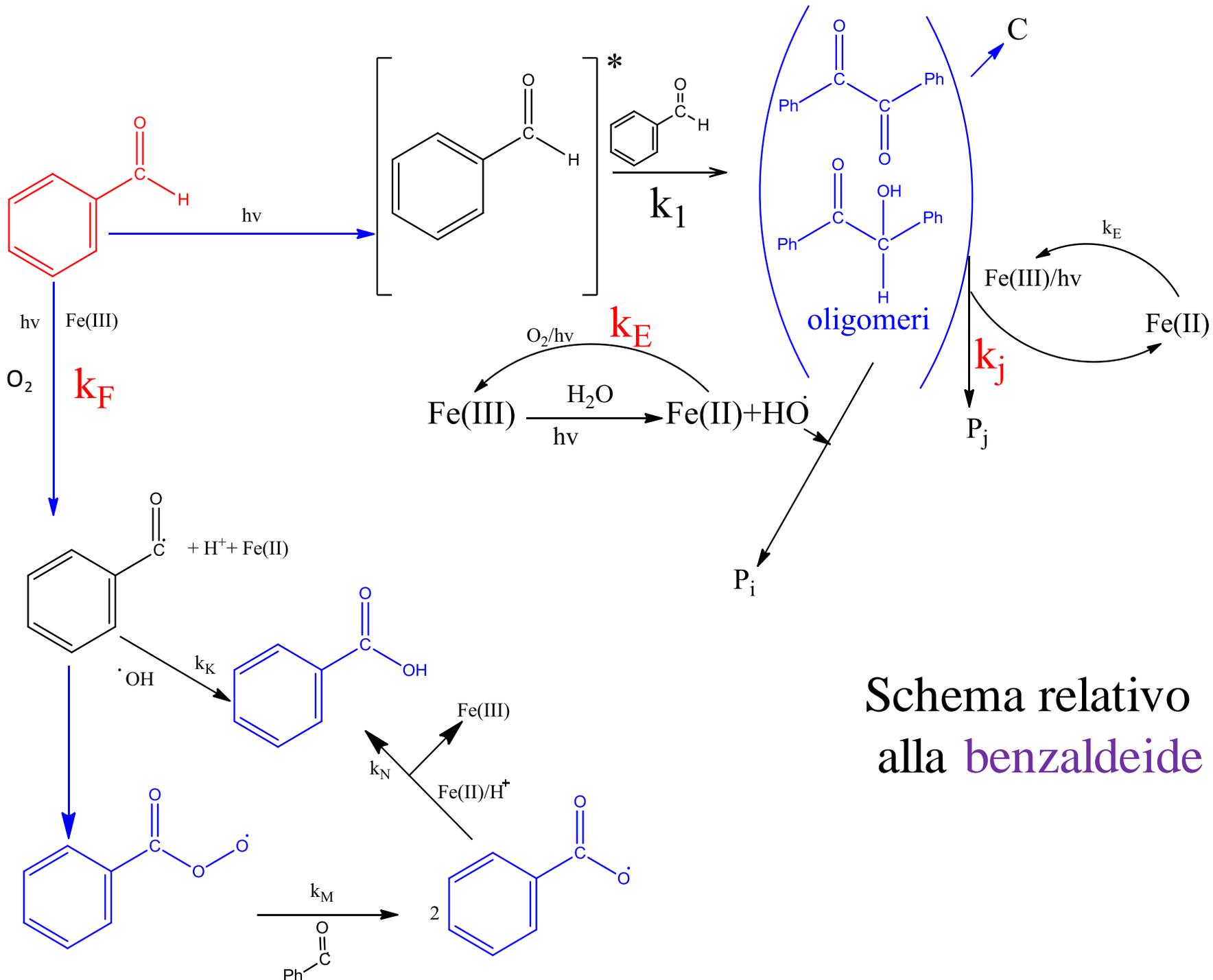
• in assenza di radiazione il sistema è non reattivo

• in assenza di ioni Fe(III), ma in presenza di ossigeno, c'è un consumo **non trascurabile** di benzaldeide

• in presenza di ioni Fe(III) il sistema è particolarmente reattivo solo in presenza di ossigeno e radiazione elettromagnetica

Schema relativo all'alcool benzilico





Schema relativo alla benzaldeide

Modello cinetico

Complessità del sistema



Suddivisione in 6 sottosistemi



6 modelli cinetici



• Scelta del pool di prove da ottimizzare

• Calcolo dello **scarto quadratico medio** di ogni sostanza, per ogni prova

$$\sigma_{j,l}(\%) = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^a (y_i - c_i)^2}{a - p}}$$



• Schemi di reazioni

• Bilanci di materia



Set di equazioni

a=numero di dati sperimentali
p=parametri ottimizzati

$$\Phi = \sum_{l=1}^n \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^a (y_{i,j,l} - c_{i,j,l})^2$$

i = numero di dati sperimentali

j = numero di sostanze

l = numero di prove effettuate

y=concentrazioni calcolate

c=concentrazioni sperimentali

Implementazione

Matlab



Simulazioni



Stima delle k
con relativo errore

Modelli cinetico-matematici:

Modelli relativi
al **Fe(III)**



1) Fotolisi del Fe(III) con O₂ (**k_E**, **k_{La}**)

Modelli relativi
alla **benzaldeide**



2) Fotolisi diretta (**k₁**)

3) Fotolisi in presenza di Fe(III) (**k_F**, **k_j**)

4) Fotolisi in presenza di Fe(III) e di O₂ (**k_w**)

Modelli relativi
all'**alcool benzilico**



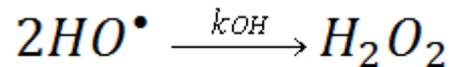
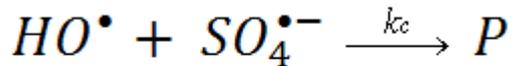
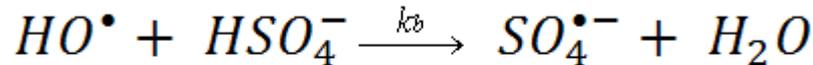
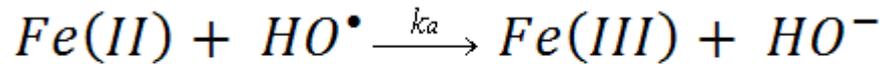
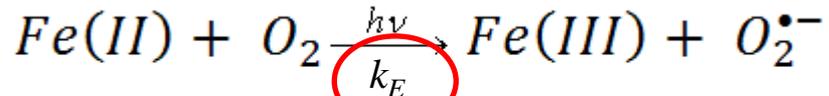
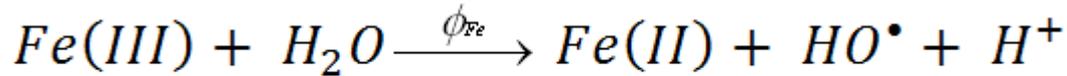
5) Fotolisi in presenza di Fe(III) (**k_s**)

MODELLO GLOBALE:

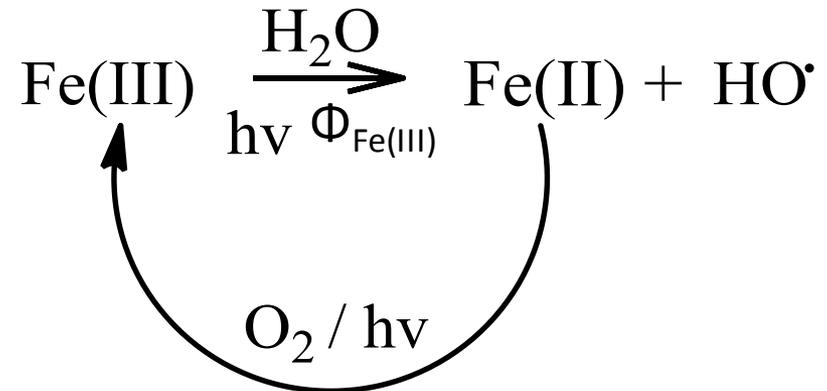
Fotolisi dell'alcool benzilico in presenza di O₂ e di Fe(III) (W**, **β**, **S**)**

1) Fotolisi del Fe(III) con O₂

Reazioni:



$$k_{La} = k_L \cdot a = 1.60 \cdot 10^{-3} \text{min}^{-1}$$



Fotolisi del Fe(III) con O₂ - Risultati del modello (ottimizzazione)

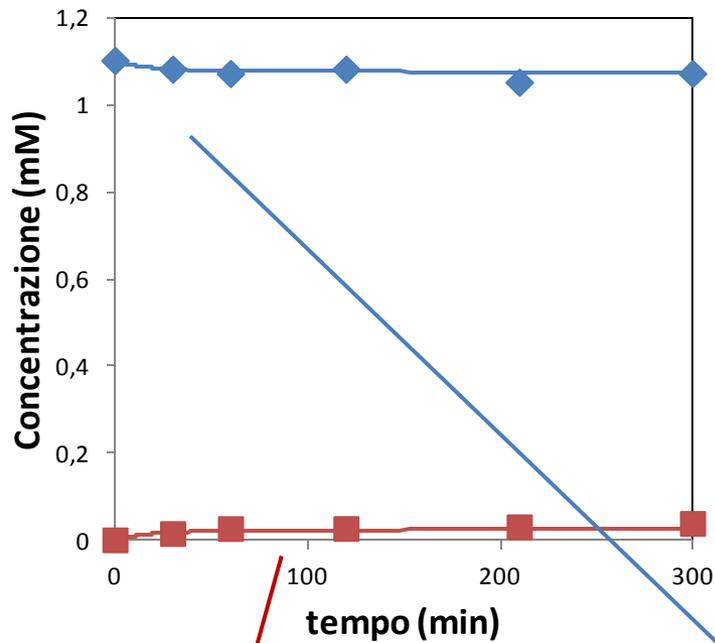
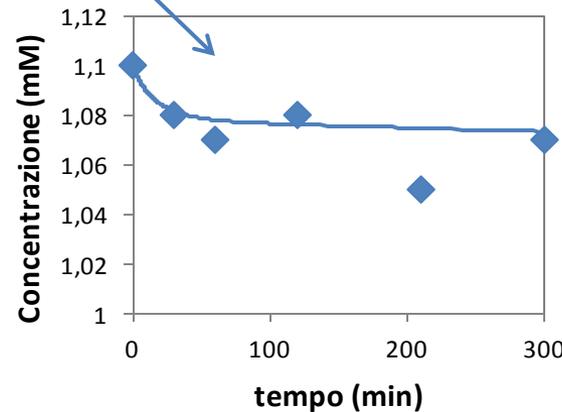
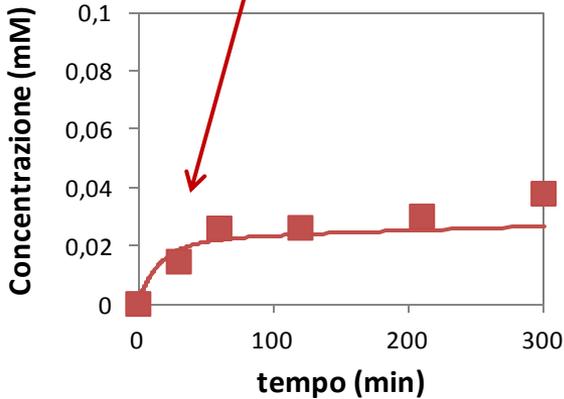
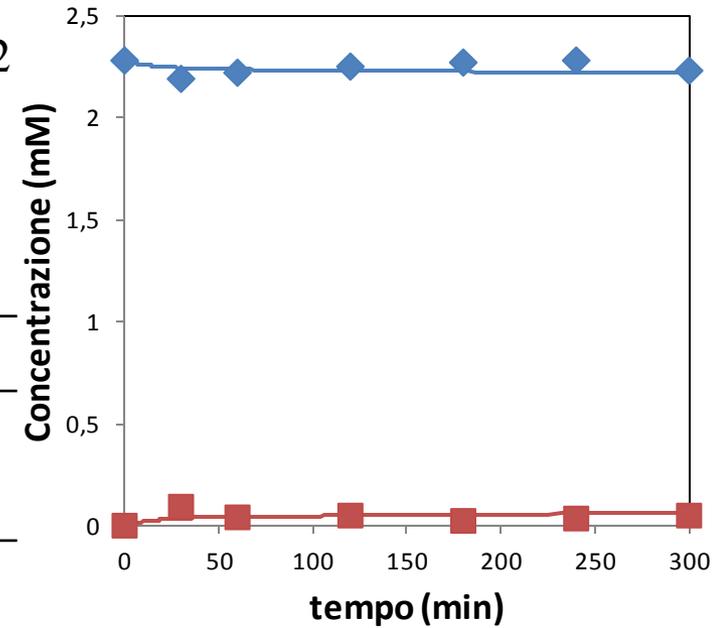


Fig. 1

Fig.	[Fe(III)] ₀ mM
1	1.10
2	2.28

$\sigma_{Fe(III)} \%$	$\sigma_{Fe(II)} \%$	$\sigma_{tot} \%$
0.23	7.66	7.89
0.17	7.18	7.35

Fig. 2



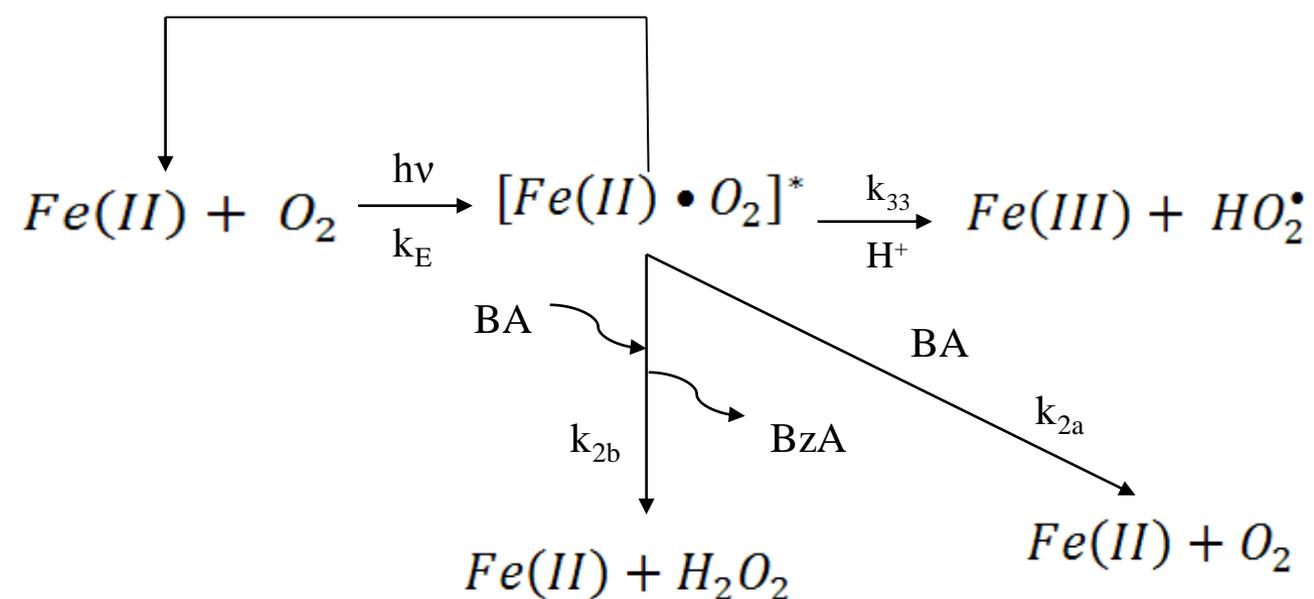
$$k_E = 1.02 \quad 0.57 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(Andreozzi *et al.*, 2010)

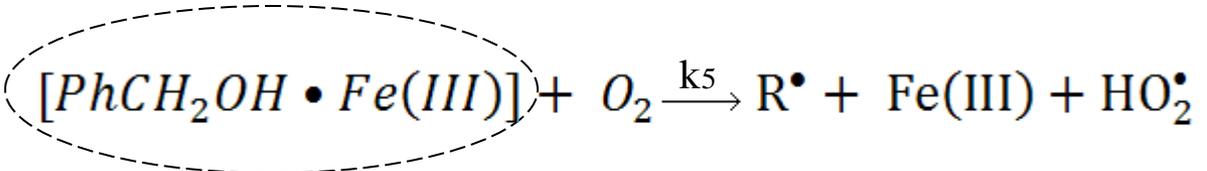
◆ Fe(III)
■ Fe(II)

**Dati sperimentali (simboli);
dati teorici (linea continua)**

6) Fotolisi dell'Alcool Benzilico con Fe(III) con O₂ - Reazioni



posto
 $k_{22} = k_{2a} + k_{2b} = k_{22}$



$W = \frac{k_z}{k_{32}} \quad \beta = \frac{k_5}{k_{32}} \quad S = \frac{k_{2a}}{k_{2a} + k_{2b}} = \frac{k_{2a}}{k_{22}}$

Fotolisi dell'Alcool Benzilico con O₂ – Risultati del modello (ottimizzazione)

Fig.	[BA] mM	[Fe(II) ₀] mM	[Fe(III)] ₀ mM	σ _{BA} %	σ _{BzA} %	σ _{Fe(III)} %	σ _{Fe(II)} %	σ _{tot} %
------	---------	---------------------------	---------------------------	-------------------	--------------------	------------------------	-----------------------	--------------------

13	1.48	0	1.69	0.51	4.05	9.8·10 ⁻²	1.86	6.52
----	------	---	------	------	------	----------------------	------	------

14	1.34	0	0.86	1.11	0.22	0.30	1.26	2.89
----	------	---	------	------	------	------	------	------

15	1.02	2.10	0	0.33	0.95	2.61	0.41	4.30
----	------	------	---	------	------	------	------	------

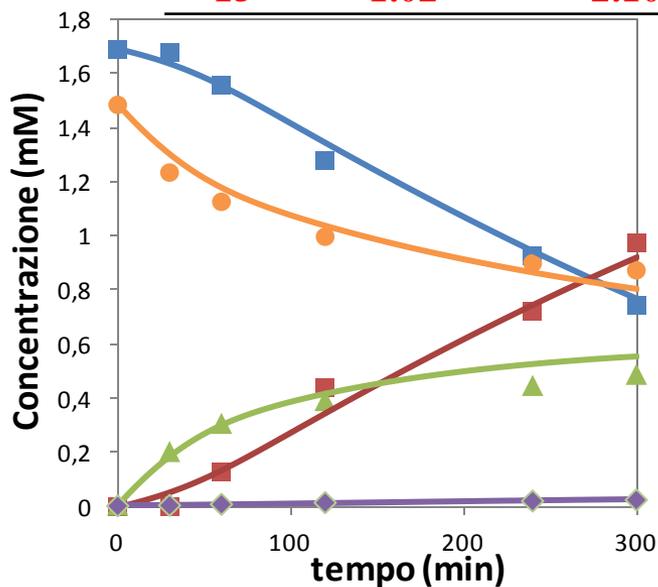


Fig.13

W= 2.16 0.54

β = 31.70 9.51

S= 0.11 0.03

● Alcool Benzilico
 ▲ Benzaldeide
 ■ Fe(III)
 ■ Fe(II)
 ◆ Acido Benzoico

-dati sperimentali (simboli)
 -dati teorici (linea continua)

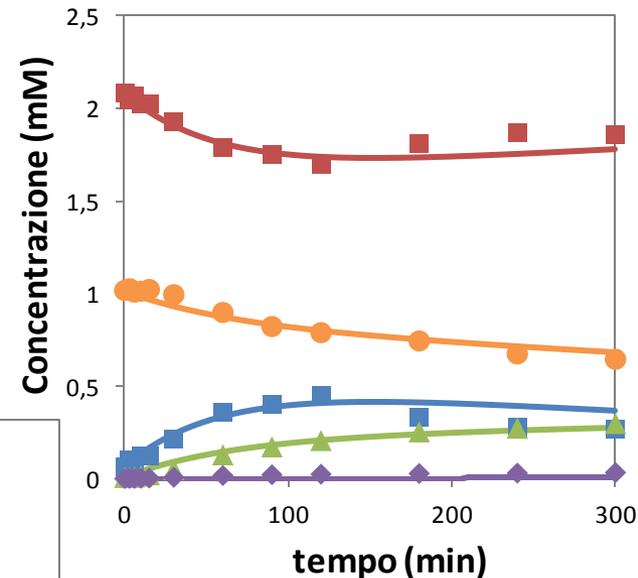
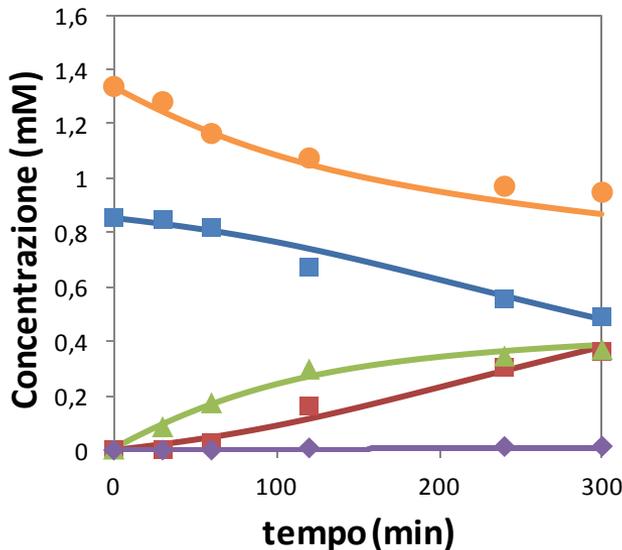


Fig.15

Fig.14

Fotolisi dell'Alcool Benzilico con O_2 – Risultati del modello (simulazioni)

Fig.	[BA] mM	[Fe(III)] _o mM	σ_{BA} %	σ_{Bald} %	$\sigma_{Fe(III)}$ %	$\sigma_{Fe(II)}$ %	σ_{tot} %
16	1.45	2.82	1.70	6.01	1.96	5.67	15.34
17	2.68	1.71	1.10	10.15	2.02	1.43	14.70
18	0.95	0.50	1.34	8.28	0.51	17.45	27.58

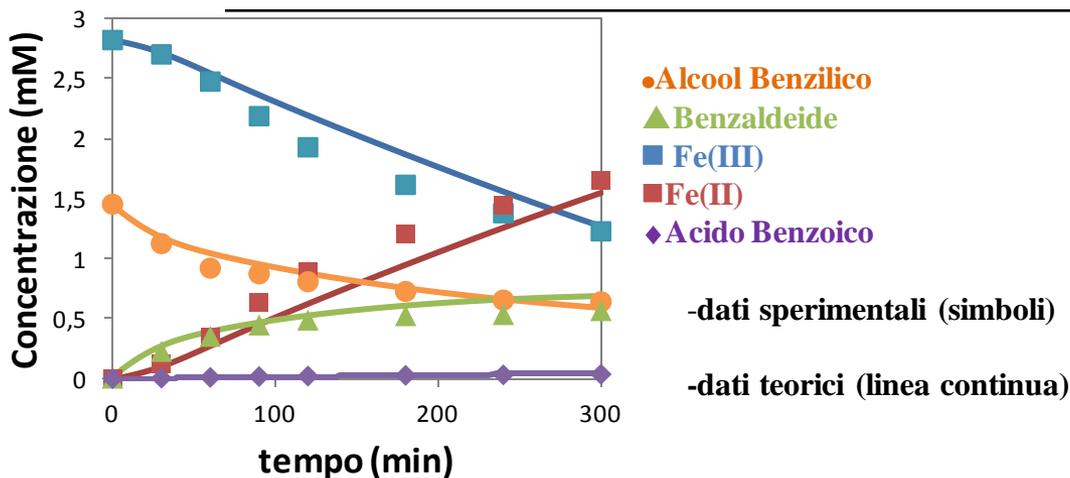


Fig.16

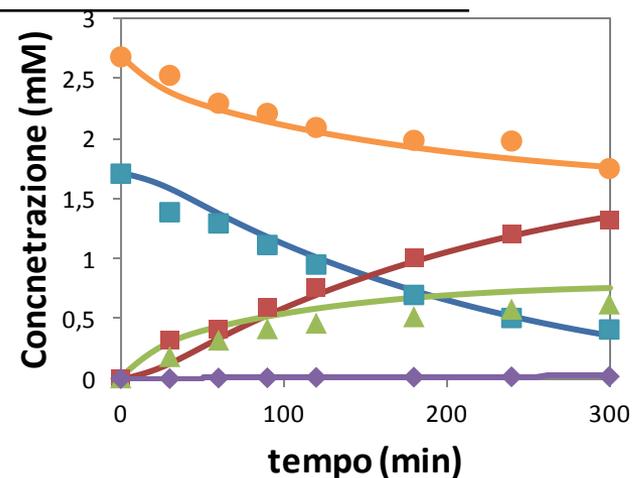


Fig.17

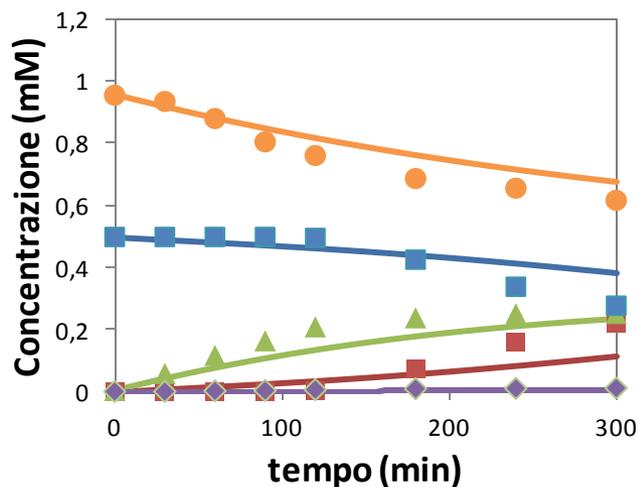


Fig.18

Conclusioni (1/2)

- ✓ E' possibile convertire l'alcool benzilico a benzaldeide tramite il sistema fotocatalitico **Fe(III)/hv/O₂**
- ✓ il pH ottimale risulta essere **0.5** (ridotta formazione di radicali **HO•**)
- ✓ la selettività dell'**83%** per conversioni di alcool benzilico del **47%**
- ✓ si riscontrano tracce di **prodotti ossidrilati** (2-idrossibenzil-alcol, 3-idrossibenzil-alcol, 4-idrossibenzil-alcol, 2-idrossibenzil-alcol, acido 2-idrossibenzoico, acido 3-idrossibenzoico, acido 4-idrossibenzoico, salicilaldeide) a dimostrazione che **non è possibile rimuovere del tutto le reazioni radicaliche.**
- ✓ la benzaldeide prodotta subisce sia una **parziale fotolisi** generando sottoprodotti aromatici condensati sia una modesta **fotossidazione catalizzata** ad acido benzoico

Conclusioni (2/2)

✓ I risultati ottenuti hanno dimostrato il **ruolo catalitico** svolto dal sistema Fe(III)/Fe(II).

✓ L'elaborazione di opportuni **modelli matematici** ha permesso di stimare le **costanti cinetiche** delle principali reazioni coinvolte e di **prevedere il comportamento** del sistema in differenti condizioni operative, come ad esempio l'impiego di ioni ferrosi anziché **ferrici**.

✓ L'indagine sperimentale ha dimostrato per la prima volta, attraverso uno studio di modellazione numerica, **l'effetto di solvatazione** delle molecole di alcool benzilico nei confronti della specie $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.