

Introduzione

Le problematiche ambientali hanno richiamato in questi ultimi anni l'attenzione di diverse nazioni impegnate ormai da diversi anni nella promozione di uno sviluppo eco-compatibile. Secondo questa linea di tendenza la progettazione e il raggiungimento di tale sviluppo passa attraverso quella che viene definita Green Chemistry.

La Green Chemistry ha come obiettivo principale quello di raggiungere l'optimum tra soluzioni economiche e ambientali attraverso l'utilizzo delle varie discipline scientifiche. Recentemente è stata proposta una strategia di base per creare rapporti tra industria e mondo scientifico dando così origine a ricerche che costituiscano il motore dello sviluppo economico. L'obiettivo futuro dell'industria chimica è quindi di applicare tecnologie eco-compatibili economicamente vantaggiose e nello stesso tempo evitare un mercato che ignori completamente le esigenze ambientali.

Per questo motivo anche l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), già da qualche anno, si sta profondamente impegnando nella promozione della Green Chemistry. Attraverso la strada della Green Chemistry, infatti, la IUPAC si sta adoperando per spostare l'attenzione di organizzazioni multinazionali sul problema dell'ambiente attraverso la promozione di regole prioritarie, indispensabili per tale settore della chimica.

Cos'è la Green Chemistry

La filosofia di base della Green Chemistry può essere definita come segue:

- *Creazione, progettazione e applicazione di prodotti e processi chimici che riducano od eliminino l'uso e la formazione di sostanze pericolose.*

Il termine sostanza pericolosa non si limita solo a sostanze fisicamente pericolose, quali esplosivi, infiammabili e corrosivi, ma include anche sostanze di acuta e cronica tossicità, sostanze cancerogene e di tossicità ecologica.

Inoltre tale termine tratta tutte quelle sostanze che mettono in pericolo l'intero sistema globale alterando per esempio l'ozono stratosferico. La Green Chemistry si pone come obiettivo lo sviluppo di processi e tecnologie chimiche incapaci di produrre inquinamento. A tal punto, con l'intento di sviluppare regole che possano sostenere lo sviluppo industriale e il suo impatto ambientale, alcuni gruppi di ambientalisti hanno elaborato alcuni principi necessari all'economia e nel rispetto dell'ambiente:

- evitare la produzione di reflui piuttosto che trattarli o depurarli una volta formati
- progettare metodi sintetici che incorporino nel prodotto finale tutti i materiali nel processo stesso.
- Progettare nei modi possibili metodologie che usino e generino sostanze con bassa o nulla tossicità per la salute umana e ambientale

- Promuovere la produzione di sostanze a bassa tossicità
- Utilizzare sostanze ausiliari (es. solventi, prodotti per la separazione ecc.) solo quando è strettamente necessario
- Riconsiderare il consumo dell'energia alla luce del suo impatto ambientale ed economico. Condurre per quanto possibile i processi a temperatura e pressione ambientale.
- Mettere a punto processi catalitici che minimizzino l'uso o la formazione di sostanze pericolose e nello stesso tempo riducano la formazione dei sottoprodotti.

La Green Chemistry è un campo in cui convivono sia l'esigenza di adottare tecnologie eco-compatibili che le esigenze di mercato. Pertanto attività come la Sustainable Chemistry (Parigi, Febbraio 1998), coadiuvate da diverse nazioni, promuovono lo sviluppo di prodotti e processi eco-compatibili dando una identificazione alle aree di sviluppo della Green Chemistry. Le aree di sviluppo della Green Chemistry sono identificate nel seguente modo:

- uso di materiali di stoccaggio alternativi
- Uso di reagenti innocui
- Impiego di processi naturali
- Uso di solventi alternativi
- Sviluppo di condizioni di reazione alternativi (catalisi eterogenea, fotocatalisi)
- Minimo uso di energia
- Processi ad alta selettività e resa
- Minimo di sottoprodotti a basso valore aggiunto o pericolosi per l'ambiente.

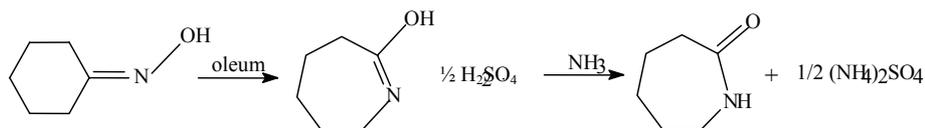
L'efficienza delle reazioni viene valutata in base ad un nuovo parametro espresso nel concetto di "atom economy".

Questo si sviluppa in aggiunta al concetto di "reaction efficiency" che si basa essenzialmente sulla resa effettiva di una reazione. Il concetto di "atom economy" consiste nel rapporto tra il peso della molecola target e la somma dei pesi molecolari di tutte le sostanze prodotte in quantità stechiometriche coinvolte nella reazione.

Dal punto di vista della Green Chemistry quindi, reazioni che hanno un atom economy pari ad 1 sono abbastanza efficienti poiché non danno origine a sottoprodotti.

Oggi più dell'80% dei prodotti chimici e petroliferi, viene ottenuto tramite processi catalitici che fanno uso di catalisi omogenea. Con i nuovi processi chimici si cerca di limitare le emissioni degli inquinanti nell'ambiente ed eliminare, o quanto meno limitare, i prodotti di scarto e i materiali pericolosi e corrosivi che rappresentano un forte rischio per l'ambiente. La linea di ricerca affrontata prende spunto da uno dei problemi che riguardano l'eliminazione di sostanze pericolose e sottoprodotti per il processo di produzione del caprolattame.

Il caprolattame è il monomero di partenza per la produzione di Nylon-6 il quale è impiegato in numerose applicazioni. È prevista una continua crescita della domanda di Nylon-6 soprattutto in Giappone, per la produzione di materie plastiche. In rapida crescita è l'utilizzo di questo polimero anche in Asia (la domanda cresce del 7% ogni anno) per la produzione di materie plastiche, film e fibre. Il processo convenzionale per la sintesi del caprolattame coinvolge, come ultimo stadio di reazione, la trasposizione di Beckmann in fase liquida della cicloesanonossima.



La cicloesanonossima proviene dagli stadi precedenti la reazione di trasposizione ed è formata per reazione dell'idrossilammina col cicloesanone il quale viene ottenuto per idrogenazione del benzene e successiva ossidazione. La reazione di trasposizione di Beckmann in fase liquida è condotta in presenza di acido solforico concentrato che viene poi neutralizzato con ammoniaca dando luogo alla produzione di ammonio solfato. Lo svantaggio maggiore di tale processo è, appunto, la co-produzione di una grande quantità di ammonio solfato (1,6-4 ton ammonio solfato/ton caprolattame per il processo nella sua globalità).

Il consumo di acido solforico e di ammoniaca, l'utilizzo di materiali resistenti alla corrosione e la difficoltà di utilizzare l'ammonio solfato prodotto, perché di scarso valore commerciale, rendono la produzione del caprolattame sempre più costosa e ad elevato impatto ambientale.

Pertanto, motivi economici e di impatto ambientale costituiscono la forza motrice della ricerca focalizzata alla produzione di caprolattame con processi eterogenei più "puliti". In particolare per la trasposizione di Beckmann l'attività è stata indirizzata verso l'individuazione di un catalizzatore solido opportuno che potesse operare in fase gas. Oltre che a materiali amorfi e catalizzatori aventi strutture a strati, lo studio è stato rivolto soprattutto verso catalizzatori zeolitici, in particolare la Silicalite-1. Tali strutture zeolitiche (MFI) sono state brevettate da Sumitomo perché sono altamente attive e selettive nella reazione di trasposizione di Beckmann.

Nonostante l'elevato numero di brevetti e articoli concernenti lo sviluppo di nuovi catalizzatori, ad oggi, un solo processo industriale è stato messo a punto. Sumitomo ha ottenuto catalizzatori con lunghi tempi di vita (2300 e 8000 h) utilizzando una rigenerazione in continuo e ha attivato un impianto dimostrativo da 5000 T/anno. Inoltre Sumitomo ha recentemente messo in opera un impianto produttivo a Niihoma. Questo impianto combina la reazione di trasposizione di Beckmann con il processo EniChem di ammassimazione su titanio-silicalite per la produzione di ossima. Il meccanismo di reazione non è tutt'ora ben chiaro e le caratteristiche del catalizzatore poco conosciute. Tuttavia molti autori sono concordi sul sostenere che una caratteristica chimico-fisica necessaria per la trasposizione di Beckmann sia la presenza di gruppi di silanoli. Recentemente è stata proposta la teoria dei silanoli a nido come siti attivi nella reazione di trasposizione di Beckmann in fase gas [1].

Lo scopo di questo lavoro di tesi consiste nel comprendere come i vari parametri strutturali e i parametri di reazione dei materiali messi a punto possano influenzare le prestazioni del catalizzatore. È stato studiato l'effetto dei difetti strutturali e della dimensione dei cristalli associato alla variazione della distribuzione dei siti acidi. Soprattutto il lavoro è focalizzato alla comprensione dell'effetto del metodo di attivazione post sintesi (calcinazione e scambio ionico) delle silicaliti sia sulle caratteristiche strutturali che sulle prestazioni catalitiche. Questo, infatti, può provocare delle modifiche a livello della cella unitaria e dunque della distribuzione dei siti acidi con conseguente variazione dell'attività catalitica. Ci si è concentrati anche sul fattore "tempo" del catalizzatore, essendo questo la chiave dello sviluppo del processo in scala industriale.

Bibliografia

[1] L. Forni, G. Fornasari, G. Giordano, C. Lucarelli, A. Katovic, F. Trifirò, C. Perri and J. B.Nagy.

1. Le zeoliti

1.1 Scoperta.

Il termine zeolite fu utilizzato per designare una famiglia di minerali naturali che presentavano come proprietà particolari lo scambio ionico e il desorbimento reversibile dell'acqua. Quest' ultima proprietà diede origine al nome generico di Zeolite il quale deriva da due parole greche: Zeo (bollire) e lithos (pietra). Il carattere unico delle zeoliti, rispetto ai materiali di natura simile, risiede nelle combinazioni di particolari proprietà quali:

- carattere microporoso con dimensione uniforme dei pori (a differenza di altri setacci molecolari quali carboni, vetri, ossidi nei quali la distribuzione dei pori varia all'interno dello stesso materiale)
- capacità di scambio ionico;
- capacità di manifestare acidità interna, proprietà che rende le zeoliti materiali interessanti per la catalisi eterogenea;
- alta stabilità termica;

Le zeoliti presentano una struttura cristallina costituita da reticoli ad estensione infinita caratterizzati da legami regolari di atomi di silicio ed alluminio, tetracoordinati con atomi di ossigeno a ponte TO_4 in cui T rappresenta l'atomo di silicio o di alluminio. Una struttura così composta genera un numero molto grande di cavità interconnesse da pori o canali, che possono essere occupate oltre che da conto-ioni, generalmente

cationi alcalini o alcalino-terrosi che compensano la carica negativa della struttura (in quanto il tetraedro SiO_4 è neutro mentre AlO_4 ha una carica negativa), anche da molecole di acqua che vi risultano intrappolate senza essere stabilmente legate e quindi facilmente allontanabili con un debole riscaldamento (tra i 200°C ed i 300°C). In ambiente umido, la maggior parte delle strutture zeolitiche riassorbe reversibilmente l'acqua. L'acqua che si trova contenuta nelle zeoliti, si distingue dalla comune acqua di cristallizzazione e viene definita acqua zeolitica.

1.2 Struttura e Composizione

Le zeoliti formano una classe affascinante di minerali microporosi. Vengono largamente utilizzate in applicazioni di scambio ionico, hanno proprietà uniche come assorbenti e setacci molecolari e giocano un ruolo importante nella catalisi eterogenea. Le proprietà delle zeoliti derivano direttamente dalle caratteristiche particolari delle loro strutture cristalline, e la chimica dello stato solido conosce pochi altri esempi in cui la relazione tra struttura e proprietà macroscopiche può essere osservata così direttamente. Gli interessi sia teorici che applicativi per le zeoliti sono in continua crescita. Ciò riflette l'espansione delle procedure sintetiche per mettere a punto nuove specie e gli ulteriori sviluppi negli utilizzi commerciali. Una più approfondita conoscenza della chimica delle zeoliti offre la possibilità di un più diretto controllo delle sintesi e di una migliore capacità previsionale nella selezione in vista di specifiche applicazioni. Per molti anni le zeoliti sono state utilizzate come scambiatori cationici per addolcire l'acqua (e sono tuttora utilizzate nei detersivi per questo scopo al posto dei fosfati, eliminati per via dei problemi ambientali che essi causavano). Esistono

in natura almeno 40 specie di zeoliti ma il loro numero è stato di molto aumentato per via sintetica. Il nome zeolite fu coniato nel 1756 dal mineralogista svedese A.F. Cronsted che osservò che questi minerali (in particolare la stilbite) quando riscaldati emettevano bolle per via del rilascio di acqua interstiziale. Le zeoliti sono dei tettoalluminosilicati e hanno strutture cristalline costruite da tetraedri TO_4 (T= specie tetraedrica, Si, Al, etc), i cui atomi di ossigeno sono condivisi con tetraedri adiacenti

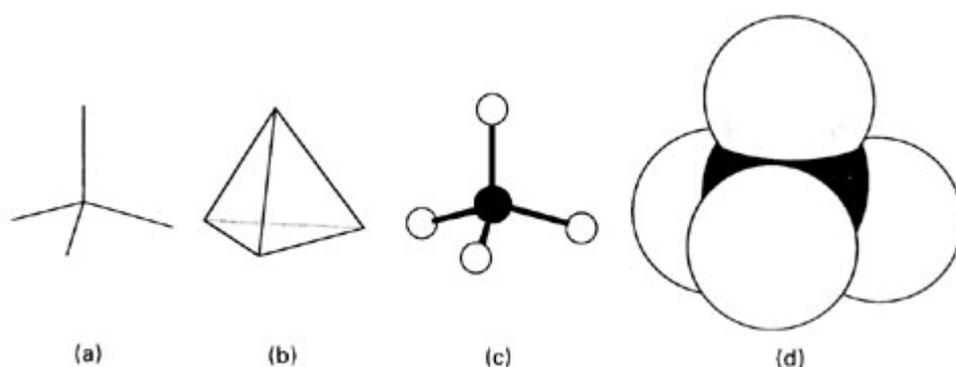
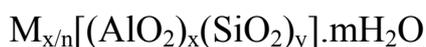


Figura 1.1
Struttura dei tetraedri TO_4

Le zeoliti, per definizione, si distinguono per avere strutture più aperte, in grado di poter assorbire e desorbire reversibilmente molecole di acqua o molecole più grandi o che contengono grandi cationi non legati al network che possono essere facilmente scambiati. La formula generale delle zeoliti è:



dove i cationi M, di valenza n, neutralizzano le cariche negative sul reticolo di alluminosilicato.

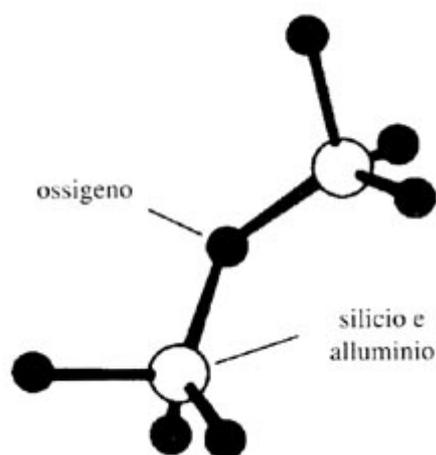


Figura 1.2

Unità di base composta da due tetraedri uniti fra di loro

I mattoni costituenti le zeoliti sono unità tetraedriche $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$ legate insieme dalla condivisione di un vertice per ogni coppia di tetraedri, a formare dei ponti di ossigeno non lineari. Una unità di base composta da due tetraedri uniti fra di loro, è mostrata in Figura 2. Mentre i tetraedri TO_4 nelle strutture zeolitiche sono in genere regolari, i valori degli angoli T-O-T sono distribuiti in un range tra circa 125° e 180° . I tetraedri si possono quindi combinare a dare strutture diverse. I tetraedri SiO_4 , sono elettricamente neutri quando sono legati tra loro in un reticolo tridimensionale come il quarzo. La sostituzione di Si (IV) con Al(III) nella struttura provoca uno squilibrio di carica e, per conservare la elettroneutralità ogni tetraedro AlO_4 deve essere controbilanciato da una carica positiva. La carica proviene da cationi legati in modo elettrostatico alla zeolite. il fatto che le zeoliti siano cristalline, con una microporosità che è una caratteristica intrinseca della struttura cristallina, le differenzia da molti altri materiali microporosi come i setacci molecolari di carbone, il gel di silice o le argille colonnari.

I tetraedri TO_4 formano anelli: unità molto comuni nelle zeoliti, sono cicli a 4, a 5 e a 6 membri. Le configurazioni che può adottare un anello a 4 membri, illustrano la flessibilità dei tetraedri come building blocks strutturali. Gli apici dei quattro tetraedri TO_4 possono puntare in su (U, up) o in giù (D, down), generando tipi diversi di catene. Tutti questi modi di connessione si osservano nelle strutture zeolitiche.

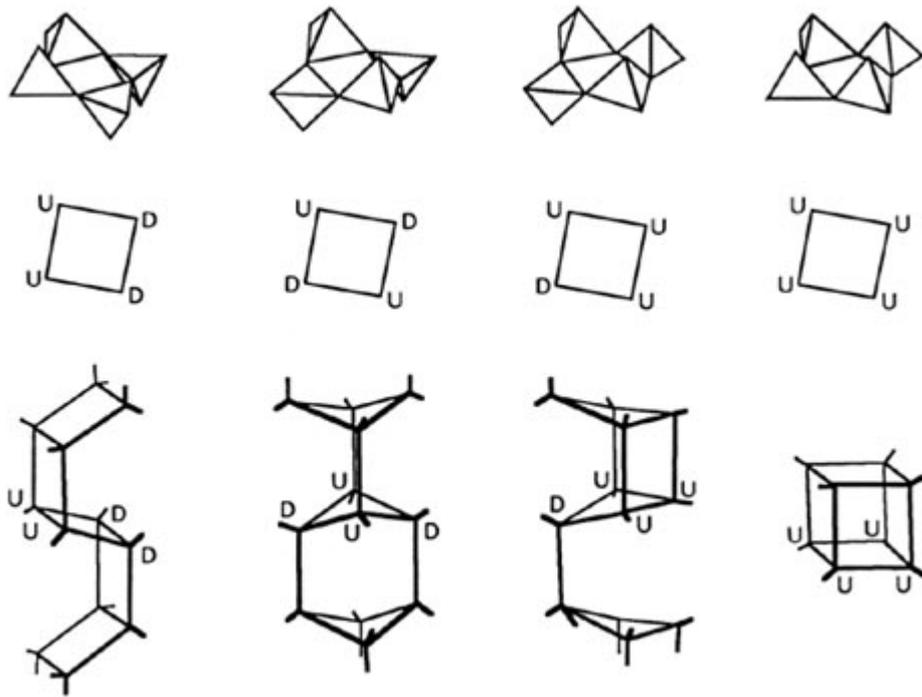


Figura 1.3
Schema delle varie strutture zeolitiche

In genere i tetraedri uniti in questo modo sono rappresentati disegnando solo le linee congiungenti i centri dei tetraedri adiacenti (Si-Si, Si-Al etc).

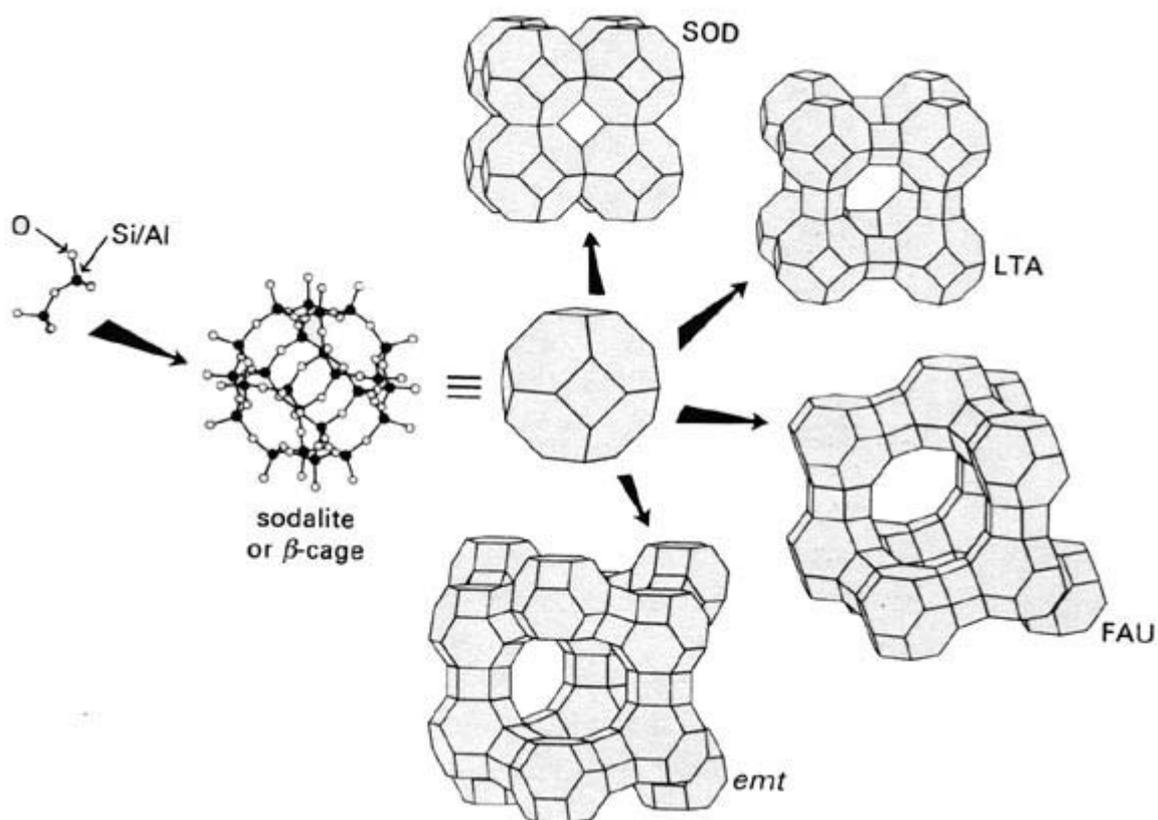


Figura 1.6 Schema della struttura sodalitica e della zeolite LTA

Si noti che nella sodalite la “cavità interna” definita dalle otto unità sodalitiche è anch’essa una unità sodalitica. Come si sa, infatti, l’ottaedro troncato è uno dei poliedri che riempiono completamente lo spazio. La struttura risultante è altamente simmetrica e contiene canali che viaggiano paralleli ai tre assi del sistema cubico.

La figura 1.6 mostra oltre alla sodalite, una zeolite sintetica la zeolite A o LTA. Questa è correlata alla struttura della sodalite, ma con le unità sodalitiche di base unite mediante ponti ad ossigeno tra gli anelli a 4 membri. In questo modo si forma un nuovo reticolo di cavità più grandi connesse tra di loro. La formula della zeolite A è



Il rapporto Si/Al è quindi 1:1 e gli atomi dei due elementi si alternano regolarmente nel reticolo. Le unità sodalitiche sono legate da ponti a ossigeno tra quattro degli otto anelli a 6 membri, in arrangiamento tetraedrico, formando prismi esagonali. Le zeoliti sintetiche X e Y hanno lo stesso framework, ma nella zeolite X il rapporto Si/Al è tra 1 e 1,5 mentre nella zeolite Y è tra 1,5 e 3. Queste zeoliti sono caratterizzate dalla comparsa di una supercavità a cui si accede tramite una variante esagonale della FAU, presente nella zeolite EMC-2. La zeolite A con un rapporto Si/Al unitario costituisce uno degli esempi di zeolite ma in alcune questo rapporto può essere molto più alto. Nella zeolite ZK-4 con la stessa struttura della zeolite A si ha un rapporto Si/Al di 2,5. Molte delle zeoliti sintetizzate in anni recenti per scopi catalitici sono altamente silicee. La ZSM-5 (Zeolite Socony- Mobil) può avere un rapporto Si/Al tra 20 e ∞ (cioè SiO_2 pura). Chiaramente, la variazione del rapporto Si/Al comporta anche una variazione del contenuto di cationi nel reticolo. Un più basso numero di atomi di Al significa un minor numero di cationi scambiabili. Le zeoliti ad alto contenuto di silice sono maggiormente idrofobiche e hanno una maggiore affinità per gli idrocarburi. Alcune strutture zeolitiche contenenti anelli a 5 membri di tetraedri sono mostrate in figura 1.7.

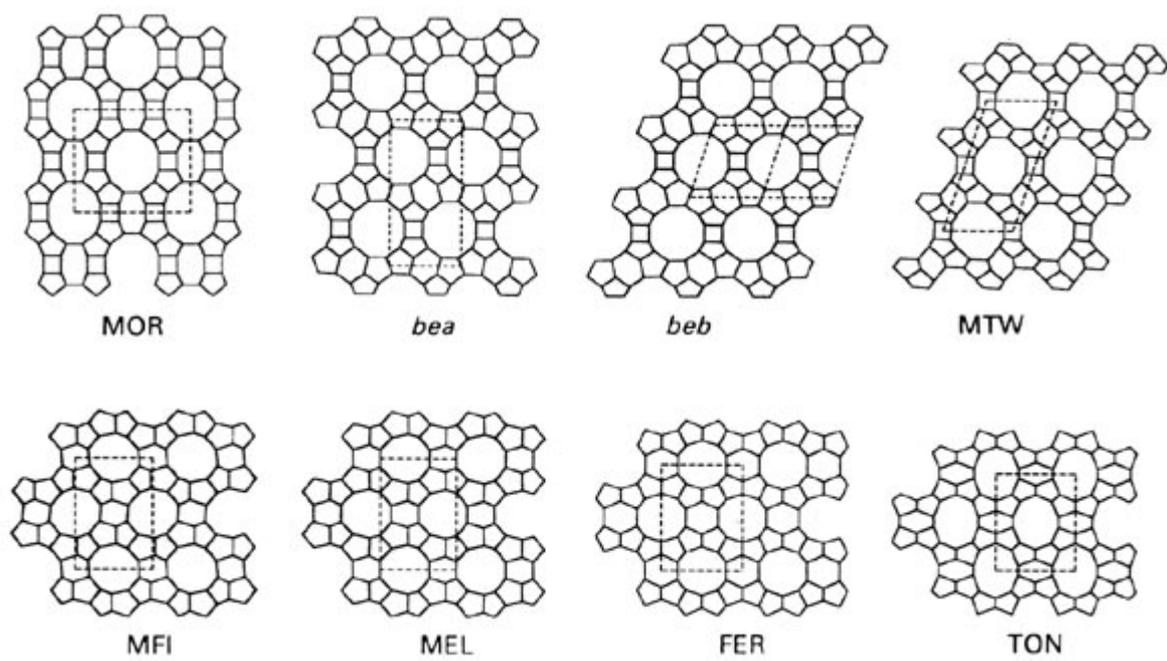


Figura 1.7 Strutture zeolitiche contenenti anelli a 5 membri

Tabella 1.1 Classificazione dei principali tipi di zeolite

Caratteristiche di alcune zeoliti							
Codice	Esempi	Rapporto Si:(T-Si)	Occ. ^a	Gr.Spaz. max ^b	FD ^c	N _T ^d	Pori ^e
ABW	Li-A(BW), Cs[SiAlO ₄]	1.0	S	Imam	19.0	8	8 3.4x3.8*
AFI	AlPO ₄ -5	1.0	S	P6/mcc	17.3	24	12 7.3*
AFS	MAPSO-46	1.0	S	P6 ₃ /mcm	13.7	56	12 6.3*↔ 8 4.0x4.0**
ANA	analcime, leucite, pollucite, viseite, wairakite, Na-B, AlPO ₄ -24, Cs ₂ [FeSi ₅ O ₁₂]	2.0	NS	Ia-3d	18.6	48	8 distorti
bea	beta, NU-2	10.0	S	P4 ₁ 22	15.5	64	12 7.3x6.0****
CAN	cancrinite, tiptopite, ECR-5	1.0	NS	P6 ₃ /mmc	16.7	12	12 5.9*
CHA	chabazite, Linde D, Linde R, ZK-14, SAPO-34, MeAPO-47	2.0	S	R-3m	14.6	36	8 3.8x3.8*
EDI	edingtonite, K-F, Linde F	1.5	NS	P-42 ₁ m	16.6	10	8 2.8x3.8***↔ 8 variabile
emt	ZSM-20	4.5	S	P6 ₃ /rnmcc	12.7	192	{ 12 7.6 ↔ 12 7.6x5.7}****
ERI	erionite, Linde T, AlPO ₄ -17	3.0	NS	P6 ₃ /mmc	15.6	36	8 3.6x5.1****
FAU	faujasite, Linde X e Y, LZ-210, SAPO-37	2.5	NS	Fd-3m	12.7	192	12 7.4****
FER	Fereierite, Sr-D, FU-9, ZSM-35, ISI-6	5.0	NS	Immm	17.7	36	10 4.2x5.4*↔ 8 3.5 x4.8*
HEU	heulandite, clinoptilolite, LZ-219	3.5	NS	C2/m	17.0	36	8 2.6x 4.7*↔ { 10 3.0x7.6*+ 8 3.3x4.6*}
KFI	ZK-5. Ba-P. Ba-Q	2.0	S	Im-3m	14.7	96	8 3.9**** 3.9****
LTA	Linde A, ZK-4, N-A, alfa, ZK-21, ZK-22, SAPO-42	1.0	S	Pm-3m	12.0	24	8 4.1****
LTL	Linde L, K(Ba)-G(L), ECR-3, perlialite	3.0	NS	P6/mmm	16.4	36	12 7.1*

MAZ	mazzite, omega, ZSM-4	3.0	NS	P6 ₃ /mmc	16.1	36	12 7.4*↔ 8 3.4x5.6*
MEL	ZSM-11	>30.0	S	I-4m2	17.7	96	10 5.3x5.4***
MFI	ZSM-5, silicalite, AMS-1b, NU-4	>15.0	S	Pnma	17.9	96	{ 10 5.3x5.6↔ 10 5.1x5.5}***
MOR	mordenite, ptilolite, Zeolon, Na-D	5.0	NS	Cmcm	17.2	48	12 6.7x7.0*↔ 8 2.6x5.7*
MTN	ZSM-39, Dodecasil-3C	∞	S	Fd-3m	18.7	136	6
MTW	ZSM-12, CZH-5, NU-13	>40.0	S	C2/m	19.4	28	12 5.5x5.9*
NAT	natrolite, mesolite, scolecite	1.5	NS	I4 ₁ /amd	17.8	40	8 2.6x3.9*↔ 8 variabile*
OFF	offretite, TMA-O, Linde T	3.5	NS	P-6m2	15.5	18	12 6.7**↔ 8 3.6x4.9**
RHO	rho, pahasapaite	3.0	NS	Im-3m	14.3	48	8 3.6*** 3.6***
SOD	sodalite, ultramarina, nosean, tugtupite, AlPO ₄ -20	1.0	NS	Im-3m	17.2	12	6
TON	Theta-1, Nu-10, KZ-2, ISI-1, ZSM-22	>30.0	S	Cmcm	19.7	24	10 4.4x5.5*
VFI	VPI-5, AlPO ₄ , AlPO ₄ -54, MCM-9	1.0	S	P6 ₃ /mcm	14.2	36	18 11.2*

^a Occ. N= minerale naturale, S= sintetica, NS= entrambi.
^b Massima simmetria per il framework.
^c FD densit el network in atomi T per 1000 zsup>3.
^d Numero di atomi T nella cella elementare.
^e Nomenclatura di Meier & Olson: in grassetto il numero di T nell'anello, diametri in   il numero di asterischi indica la dimensionalit per pi?ali i simboli ↔ e | indicano se sono interconnessi o no.

La classificazione mostrata in tabella   quella della pi  importante guida sulle zeoliti “Atlas of Zeolite structure type” di W.M. Meier & D.H. Olsen.

Oltre alle zeoliti convenzionali, diverse nuove classi di materiali zeolitici sono stati preparati come AIPO (alluminofosfati), i SAPO (alluminofosfati Si sostituiti) etc.

Il reticolo Si-O-Al nelle zeoliti è relativamente rigido; i cationi non sono parte integrante della struttura e sono spesso chiamati cationi intercambiabili. Sono relativamente mobili e possono essere sostituiti da altri cationi infatti la presenza e la posizione dei cationi nella zeolite è importante per varie ragioni, inoltre le sezioni degli anelli e dei canali nella zeolite possono essere modificate cambiando la carica (e quindi il numero) dei cationi. Questo ha una grande importanza per il tipo di molecole che possono essere assorbite nella Zeolite.

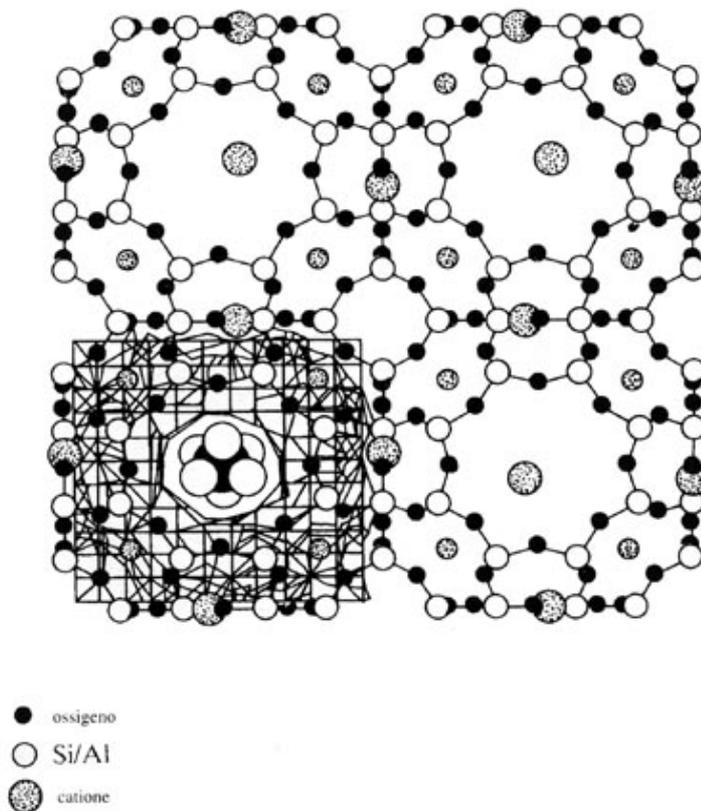


Figura 1.8 Siti di assorbimento di ioni K⁺ nella zeolite A

Una variazione nella occupazione dei siti da parte dei cationi porta anche a cambiare le proprietà catalitiche del sistema. Per questa ragione è

diventato molto importante determinare la posizione dei cationi all'interno della zeolite. I cationi all'interno della zeolite possono avere più di una possibile collocazione. Nella figura 8 sono mostrati alcuni siti di assorbimento di ioni K^+ nella zeolite A. Alcuni cationi occupano il centro degli anelli a 6 mentre altri sono all'interno degli anelli ad 8. La presenza dei cationi in queste posizioni riduce la dimensione del canale e impedisce l'entrata di altre molecole. Se, ad esempio, si vuole introdurre una molecola organica come l'etano, si possono sostituire gli ioni K^+ con ioni bivalenti in modo da dimezzare il numero di cationi presenti nella zeolite. Inoltre, gli ioni bivalenti preferiscono posizionarsi all'interno degli anelli a 6 lasciando liberi i canali di accesso alle cavità zeolitiche. Se facciamo riferimento alla Faujasite, i principali siti cationici nel minerale sono illustrati in figura 1.9

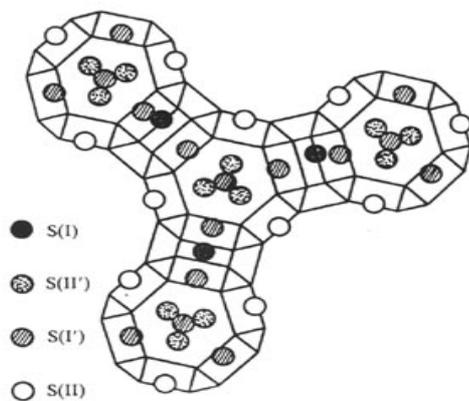


Figura 1.9 Siti cationici della Faujasite

Questi siti sono collocati :

- nei prismi esagonali, S(I), occupati da cationi che preferiscono alte coordinazioni;
- immediatamente adiacenti ai precedenti nelle gabbie β , S(I), occupati solo in alternativa ai siti S(I);
- sulle pareti della supergabbia, S(II), quasi tutti occupati;
- nella parte centrale delle gabbie β , S(II), quasi sempre vuoti.

Le zeoliti cristalline contengono molecole di acqua che sono coordinate agli ioni scambiabili. Le strutture possono essere disidratate mediante riscaldamento, con la conseguenza che anche i cationi si spostano e in genere si collocano in siti con basso numero di coordinazione. Le zeoliti disidratate sono ottimi agenti essiccanti. L'aspetto strutturale di maggior importanza nelle zeoliti è la presenza di cavità e pori collegati fra di loro mediante dei canali a formare una vera e propria rete di canali all'interno della struttura. Queste cavità hanno dimensioni molecolari e possono assorbire specie chimiche abbastanza piccole da passare attraverso i canali. Un fattore che controlla la possibilità o meno di assorbire molecole nella zeolite è la dimensione della finestra o apertura del poro

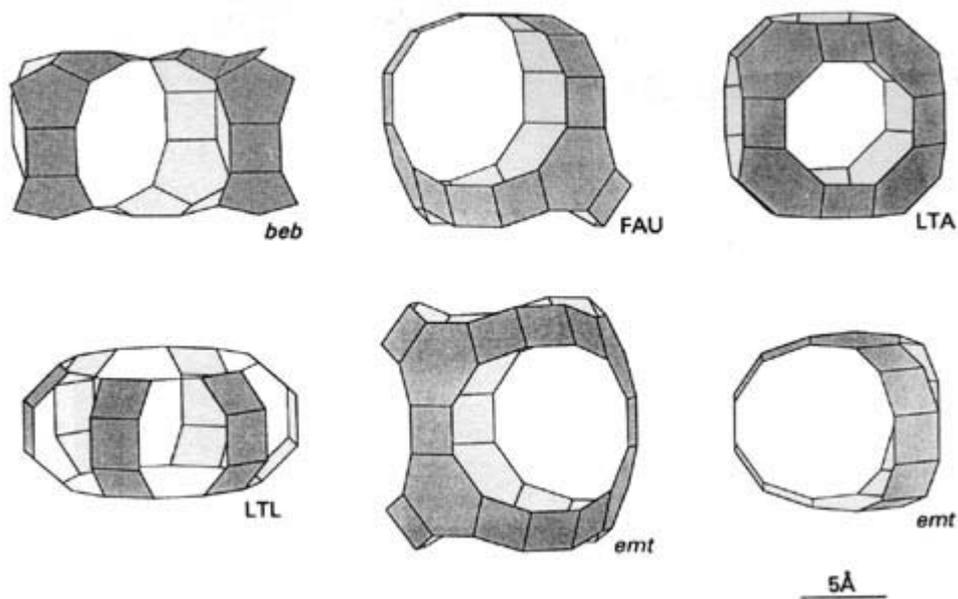


Figura 1.10 Esempi di cavità in alcune zeoliti

Questa finestra a sua volta dipende dal numero di tetraedri, atomi T, e di ossigeni O uniti tra di loro e quindi dalla dimensione degli anelli. Le dimensioni delle finestre sono ottenute usando i raggi di Van der Waals di O 1,35Å e Si 1,40 Å.

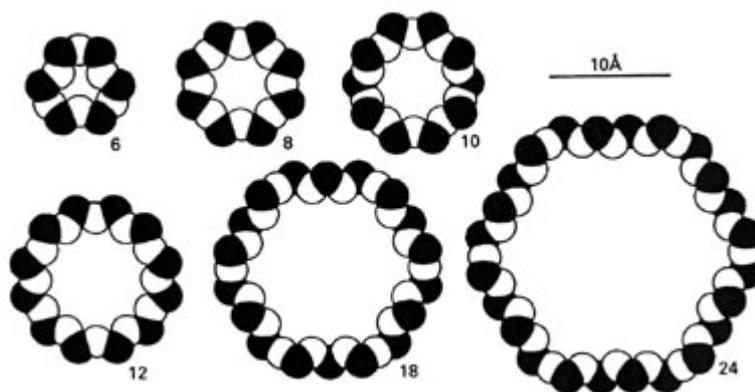


Figura 1.11 Canali di zeolite

Alcuni valori relativi alle dimensioni delle aperture dei canali sono riportate in tabella 1.2:

Tabella 1.2 Dimensioni delle aperture dei canali per alcune delle principali zeoliti.

Zeolite	No. tetraedri	Diametro finestra (nm)
Sodalite	4	0.26
Zeolite-A	8	0.41
Erionite-A	8	0.36 x 0.52
ZSM-5	10	0.51 x 0.55, 0.54 x 0.56
Faujasite	12	0.74
Mordenite	12	0.67 x 0.70, 0.29 x 0.57

Le dimensioni delle finestre dei pori variano quindi tra 0.3 e 10 nm, da cui il nome di setaccio molecolare dato a questi alluminosilicati. Di conseguenza le zeoliti hanno una elevatissima area superficiale, con la possibilità di adsorbire grandi quantità di specie chimiche una caratteristica di grande importanza per la catalisi. Valori tipici di area superficiale per le zeoliti sono 300-700 m²/g e nei cristalli di dimensioni di 0.1-5 µm più del 98% dell'area superficiale totale è interna. La dimensione dei pori nelle zeoliti raffrontata con quelle di una serie di specie molecolari è rappresentata in figura. I diametri delle specie molecolari (a destra) sono determinati da misure cinetiche. I tratti scuri nel diagramma rappresentano l'aumento di dimensioni dei pori per un aumento della temperatura nell'intervallo 77-420 K.

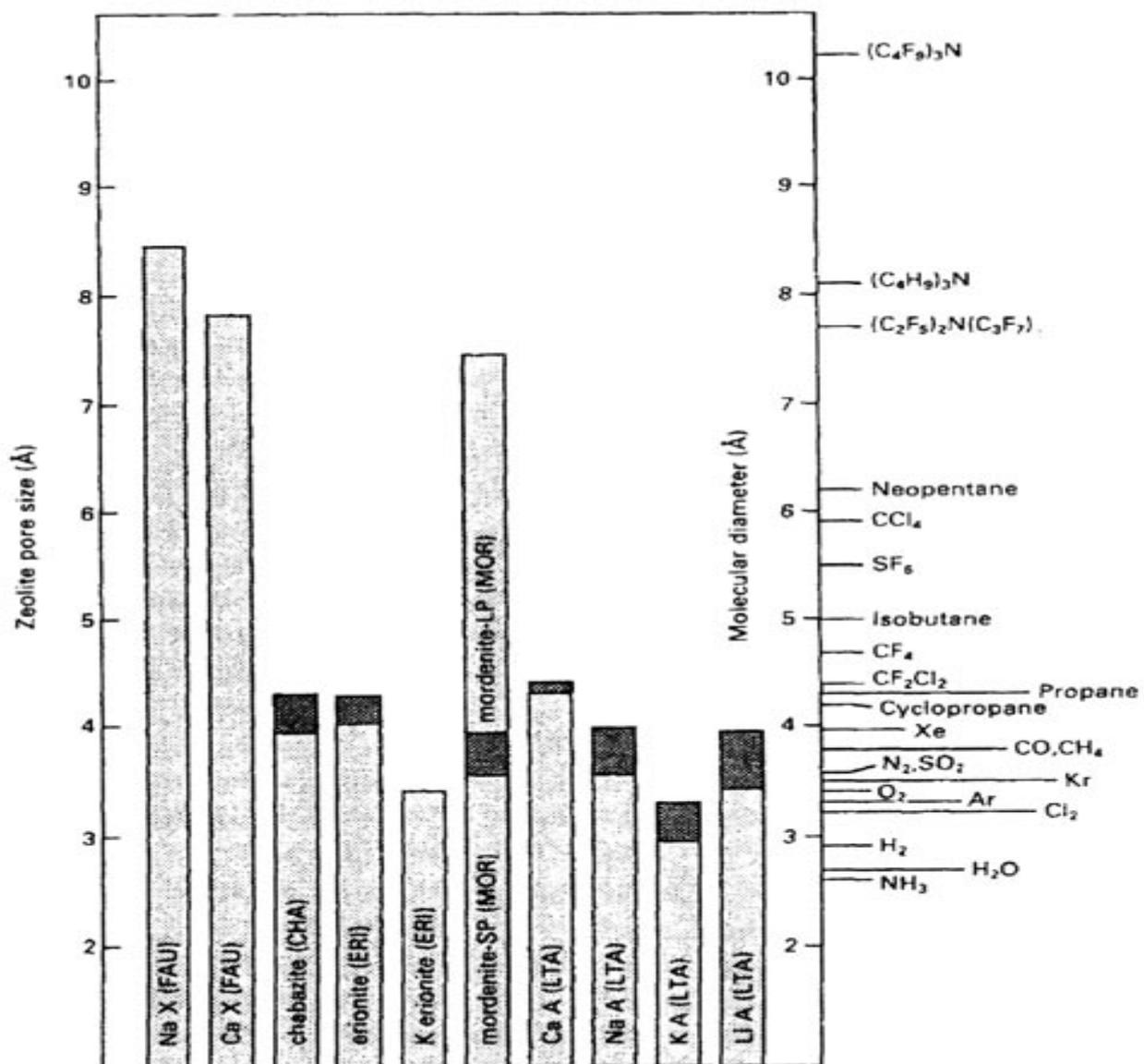


Figura 1.12

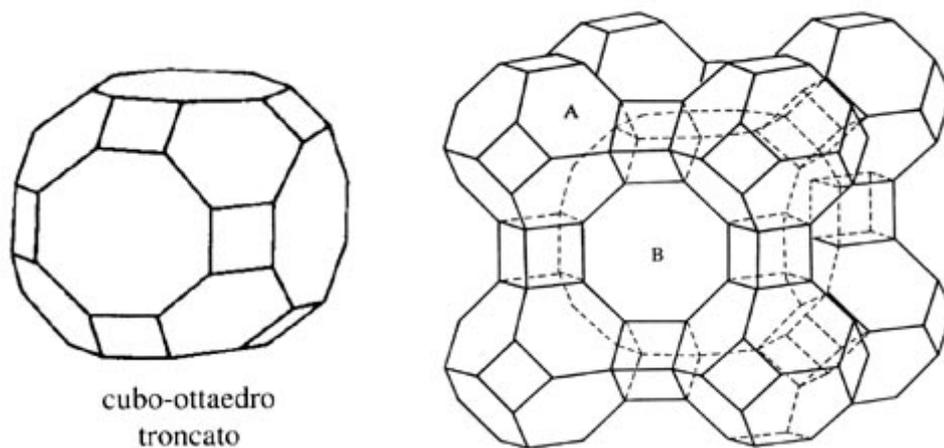


Figura 1.13 Unità di base pentasil

Intorno alla metà degli anni 70 furono sintetizzate alcune zeoliti con struttura completamente nuova, che hanno portato a significativi sviluppi nell'area. Si tratta di una famiglia di zeoliti a framework 3D, che includono le specie sintetizzate presso i laboratori della compagnia petrolifera Mobil, note come ZSM-5 e ZSM-11 (dette anche silicaliti 1 e 2 rispettivamente) e alcune altre

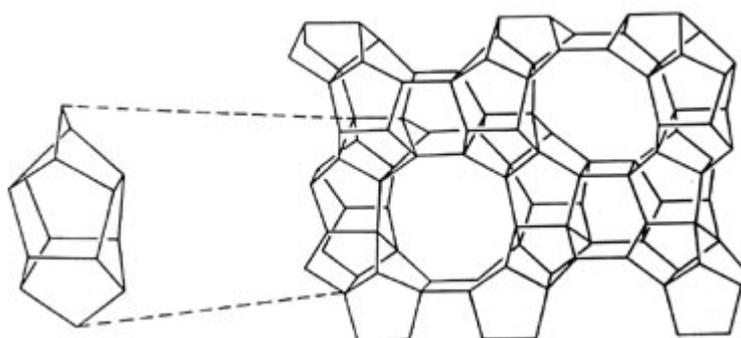


Figura 1.14 Schema dei canali della ZSM-5

zeoliti naturali, che sono chiamate con il nome generale di pentasil. La struttura della ZSM-5 (ZSM = Zeolite Socony Mobil), un catalizzatore utilizzato industrialmente in diversi processi, è riportata in Figura 1.14.

L'unità di base pentasil è mostrata a sinistra (Figura 1.15) (si noti che può essere descritta come un poliedro con 8 facce pentagonali). Queste unità di base sono collegate in catene unite tra loro a formare degli strati. La sovrapposizione appropriata di questi strati genera poi le diverse strutture pentasil.

Sia la ZSM-5 che la ZSM-11 sono caratterizzate da canali controllati da anelli a 10 membri, con diametro di circa 5.5 Å (Figura 1.18).

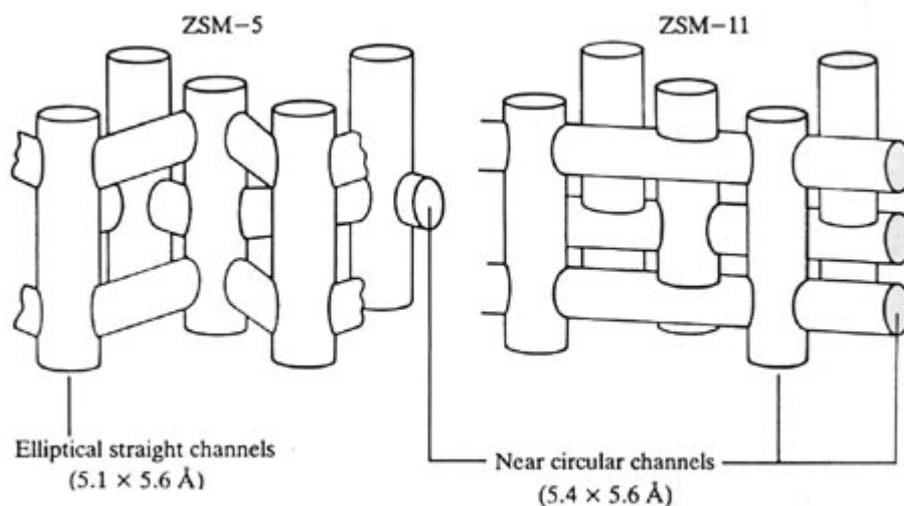


Figura 1.15 Schema dei canali della ZSM-5 e della ZSM-11

Il sistema dei pori in queste zeoliti non unisce grandi cavità ma contiene zone di intersezione dove lo spazio disponibile permette che possano manifestarsi interazioni molecolari. La struttura del sistema dei pori della ZSM-5 con canali circolari a zigzag che si intersecano con canali lineari a sezione ellittica è mostrata in Figura. Nella ZSM-11 invece i canali che si intersecano hanno sezioni praticamente circolari.

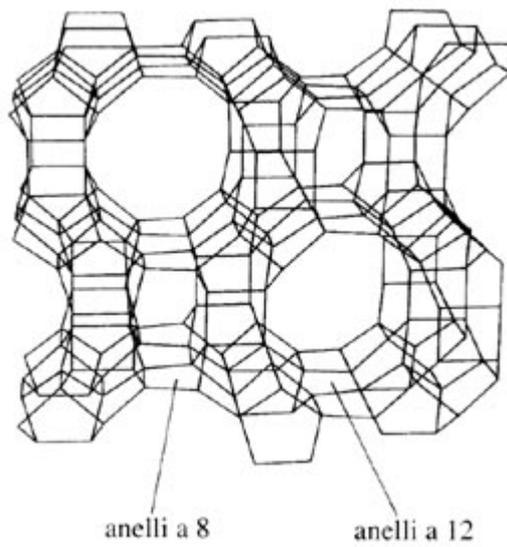


Figura 1.16

Il sistema di canali della **mordenite** è mostrato in Figura 1.16. Si distinguono due tipi di canali, governati da anelli a 8 e 12 membri interconnessi da piccoli anelli a 5 e 6 membri.

2. Il Caprolattame e i processi di produzione industriali

2.1 Generalità

I Nylon sono i materiali più comuni utilizzati per realizzare delle fibre. Il Nylon trova maggiore utilizzo nell'industria tessile, ma anche in altre produzioni, come polimero termoplastico. Il primo vero successo del Nylon fu legato al suo utilizzo per realizzare calze da donna, nel 1940. Fu un grande successo commerciale, ma subito dopo con l'ingresso nella Seconda Guerra Mondiale degli USA il Nylon veniva impiegato per realizzare i paracadute e le funi. Prima però delle calze o dei paracadute, il primo prodotto commerciale realizzato con questo particolare polimero fu uno spazzolino da denti con le setole in Nylon. I Nylon sono anche detti poliammidi, per il caratteristico gruppo ammidico presente nella catena principale. Le proteine, come la seta della quale il Nylon è spesso diventato un sostituto, sono anch'esse delle poliammidi.

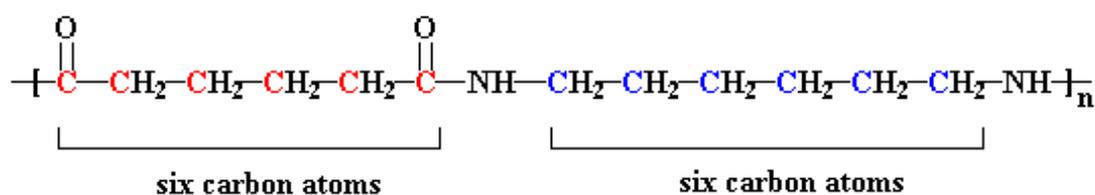


Figura 2.1 Schema della catena principale di una poliammide

Esistono molti tipi di Nylon ma i più comuni sono due: il Nylon- 6 e il Nylon -6,6. Il secondo è chiamato Nylon 6,6, perché ogni unità ripetitiva della catena polimerica ha due sequenze di atomi di carbonio lunga appunto sei atomi. Gli altri tipi che presentano un diverso numero di atomi di carbonio prendono il nome dal numero di atomi di carbonio presenti nella catena principale.

Questi gruppi ammidici sono molto polari, e possono legarsi tra loro con legami idrogeno. Per questo motivo, e grazie al fatto che la catena principale del Nylon è così regolare e simmetrica, i Nylon sono spesso cristallini, e formano delle fibre molto buone e resistenti.

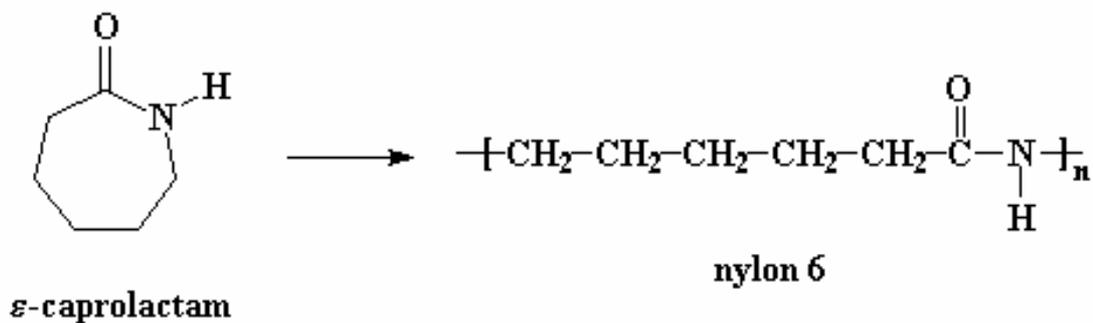


Figura 2.2 Schema della reazione di polimerizzazione del Nylon-6

Si ottiene per polimerizzazione e per apertura dell'anello dal monomero Caprolattame. Il Nylon 6 non si comporta in modo molto differente dal Nylon 6,6. L'unico motivo per cui vengono prodotti tutti e due è perché la DuPont ha brevettato la sintesi del Nylon 6,6, così le altre società dovettero inventare il Nylon 6 per entrare nel business del Nylon.

2.2 Il caprolattame

La produzione di caprolattame, il precursore del Nylon-6, attraverso il riarrangiamento di Beckmann è uno dei maggiori processi

industriali mondiali. Nell'ambito della messa a punto di processi eco-sostenibili, la trasposizione della cicloesanonossima in fase vapore è un esempio applicativo di successo. Il caprolattame (o 2-ossometilenimmina) è l'ammide dell'acido ammino capronico; i cristalli del caprolattame sono incolori, igroscopici e fondono a 69,2°C, dando un liquido incolore che bolle a 268,5 °C, $d^{80} = 1,013\text{g/cm}^3$; solubile in acqua (82% in peso a 20°C), in alcool, benzene, etc.

Il caprolattame ha acquistato notevole importanza per la sua proprietà di polimerizzare dando poliammidi filabili (Nylon-6). Per la sua preparazione, si seguono diversi processi che usano come materia prima fenolo, cicloesano (ottenuto da benzene), toluene e per la maggior parte hanno come intermedio l'ossima del cicloesanone mentre altri arrivano al caprolattame attraverso intermedi diversi.

Il Caprolattame fu inizialmente sintetizzato da Gabriel e Maas alla fine del 19° secolo per ciclizzazione dell'acido ammino capronico, ma fu il 1938 l'anno che sancì la sua importanza come intermedio chimico in seguito alla scoperta di Schlack (IG farbenindustrie, ora BASF) che mise a punto un metodo per trasformare il caprolattame in polimero filabile. Da questa data, la produzione è continuamente aumentata fino ai giorni nostri con uno spostamento verso il continente asiatico. Le previsioni per il primo decennio del 2000 indicano un'ulteriore crescita nella produzione di questo monomero, anche se più contenuta. La maggior parte dei processi commerciali utilizza benzene o cicloesano come materia prima. La formazione di caprolattame si basa essenzialmente sulla trasposizione acido – catalizzata di cicloesanonossima attraverso la reazione di rearrangiamento di Beckmann. La cicloesanonossima, a sua volta, è prodotta per reazione tra idrossilammina e cicloesanone. In generale tutti i processi commerciali in fase liquida (Raschig, BASF,

SNIA, DSM, Toray) descritti in seguito, utilizzano come promotore oleum sia per la sintesi di idrossilammina che per il suo riarrangiamento nella corrispondente amide ciclica. Tuttavia l'inconveniente di questi processi consiste nella formazione di elevate quantità di ammonio solfato come sottoprodotto di reazione. L'ammonio solfato deriva dalla neutralizzazione, con NH_3 , dell'addotto di caprolattame e acido solforico in uscita dal reattore. A seconda del processo chimico, la quantità totale di ammonio solfato varia da 2 a 4,5 tonnellate per tonnellata di caprolattame prodotto. Tuttavia anche se questo sottoprodotto, soprattutto negli Stati Uniti, trova tuttora largo impiego come fertilizzante necessita di essere purificato dai composti organici in esso presenti e comunque non è completamente assorbito dal mercato. Per questo motivo in alcuni dei processi industriali (Toray PNC e DSM) sono state messe a punto reazioni per la produzione di idrossilammina che evitino la formazione di ammonio solfato. Alcune di queste sono tuttora in fase di miglioramento, ad esempio DSM ha recentemente pubblicato un brevetto [1] che rivendica la produzione di $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ con rapporto molare tra solfato e caprolattame compreso tra 1 e 1,4. Questi processi contribuiscono in maniera determinante alla riduzione della produzione di sottoprodotti indesiderati e del numero di stadi. Tuttavia in base ai concetti basilari, di "chimica sostenibile" vi sono altri fattori che determinano la validità di un processo, quali ad esempio:

- costi delle materie prime,
- consumo energetico,
- eliminazione di unità energeticamente dispendiose, quali colonne di distillazione, quenching, riscaldatori ecc.

I numerosi sforzi volti allo sviluppo di nuovi processi catalitici a basso impatto ambientale hanno portato a soluzioni innovative. Ad esempio Chem System Process Evaluation/Research Planning e DSM hanno investito nella ricerca per la produzione di caprolattame a partire da butadiene [2] e i risultati finora raggiunti potrebbero portare in tempi relativamente brevi alla costruzione di nuovi impianti. Il limite di questo processo consiste nella sostituzione di benzene con butadiene, che è una materia prima più costosa rispetto al benzene e di attuale difficile reperibilità in elevate quantità [3]. BASF e Bayer hanno messo a punto un interessante stadio di trasposizione catalitica ossima – lattame in fase vapore, basato su ossidi di boro supportati su Al_2O_3 o B_2O_3 con reattore a letto fluido operante a $330^\circ C$, rivendicando selettività in caprolattame del 96%. Tuttavia, a causa della rapida disattivazione del catalizzatore, è necessaria la sua continua rigenerazione e dunque il processo non è ancora approdato ad alcuna commercializzazione [4]. Nel 2003 Sumitomo ha avviato, in Giappone, il processo combinato di ammonossimazione e di riarrangiamento di Beckmann in fase vapore a mezzo di catalizzatori zeolitici di tipo MFI in sostituzione del processo omogeneo con acido solforico in cui il principale sottoprodotto è il solfato d'ammonio[5]. Questa reazione costituisce un esempio esplicativo di successo di un processo a basso impatto ambientale. Il 1° stadio di reazione è stato messo a punto da Roffia et al. di EniChem (Polimeri Europa) [6] e consiste nell'ammonossimazione di cicloesanone a cicloesanonossima. La reazione avviene in fase liquida tra cicloesanone, ammoniaca e perossido di idrogeno (agente ossidante) su catalizzatori TS-1 (titanio silicalite) [7]. Questa reazione è stata studiata anche da altri gruppi di ricerca. Il brevetto di Allied Chemical rivendica la reazione di ammonossimazione in fase vapore [8], dove come agente

ossidante si utilizza ossigeno molecolare e il catalizzatore è gel di silice; la conversione di cicloesanone è del 54% e la selettività in cicloesanonossima è del 51% per la reazione condotta a circa 195°C. Gli studi di Mantegazza et al. [9] sull'ammonossimazione in presenza di ossigeno in fase liquida propongono un meccanismo diverso da quello in fase gas promuovendo la formazione di perossido di idrogeno in situ. La reazione in fase liquida, a 80°C con perossido di idrogeno, è caratterizzata dall'interazione di H₂O₂ e NH₃ sul catalizzatore TS-1 e porta alla formazione di idrossilammina [10]; successivamente l'ammina reagisce in fase liquida con il cicloesanone per formare l'ossima in base allo schema di reazione proposto da Zecchina e Sheldon [11]. Maggiori approfondimenti sul primo stadio di reazione sono riportati da Fornasari et al. [12].

2.3 Descrizione dei principali processi industriali di produzione del caprolattame

Il primo processo industriale per la produzione del Caprolattame fu realizzato in Germania durante la seconda guerra mondiale ed il Caprolattame prodotto veniva utilizzato per preparare la fibra commercializzata con il nome di Perlon. La materia prima è costituita da fenolo (ottenuto dal benzene); esso è idrogenato a cicloesanolo che dopo depurazione per distillazione è deidrogenato a cicloesanone in presenza di un catalizzatore di zinco con conversione del 90% e selettività del 95% a temperature di 400-450°C e pressione atmosferica.

La formazione dell'ossima si ha per condensazione del cicloesanone con idrossilammina, di solito solfato di idrossilammina. La reazione è una reazione di equilibrio e per spostarla verso destra occorre neutralizzare l'acido solforico mano a mano che viene messo in libertà,

in modo da mantenere un pH intorno a 7, aggiungendo ammoniaca e ciò porta alla formazione di solfato di ammonio(5 Kg/Kg di caprolattame).

Il solfato di idrossilammina si ottiene con diversi metodi, il metodo Rashig comporta la formazione di una mole di ammonio per mole di idrossilammina.

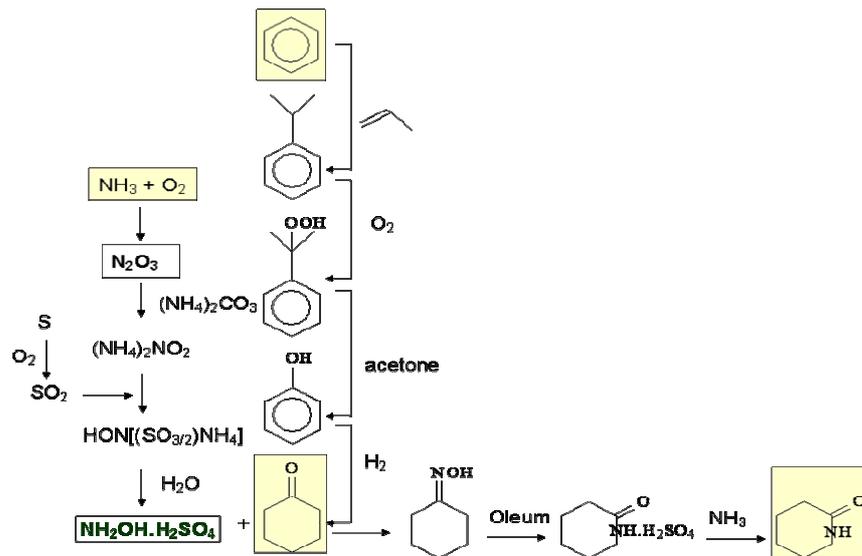


Figura 2.3. Schema del processo Rashig di produzione del Caprolattame

La cicloesanonossima viene poi sottoposta alla trasposizione di Beckmann che è una reazione di assestamento molecolare caratteristica delle ossime dei chetoni che in presenza di catalizzatore acido si trasformano in ammidi n-sostituite. La reazione avviene riscaldando l'ossima con acido solforico a temperatura compresa fra 90°C e 120°C. le rese in caprolattame variano con la concentrazione dell'acido solforico; ciò è dovuto all'invertirsi della reazione di idrolisi dell'ossima a cicloesanone. La reazione porta alla formazione del solfato di caprolattame che viene poi idrolizzato aggiungendo ammoniaca che salifica l'acido libero formando un'altra mole di solfato d'ammonio. Il processo ha l'inconveniente di partire da una materia prima relativamente costosa.

Rispetto al processo precedente, quello della ALLIED CHEMICAL, presenta una semplificazione che consiste nella preparazione del cicloesanoone direttamente dal fenolo senza passare attraverso la formazione di cicloesanololo. La reazione si effettua per idrogenazione selettiva in fase vapore in presenza di un catalizzatore di palladio su supporto di carbone. Il cicloesanoone si sottopone all'ossimazione e quindi l'ossima prodottasi subisce la trasposizione di Beckmann secondo il metodo visto in precedenza. Anche questo processo produce una quantità di solfato di ammonio dell'ordine di 4.6Kg/Kg di caprolattame.

Nel processo DSM la reazione anziché avvenire con solfato di idrossilammina si effettua con fosfato di idrossilammina, ciò porta naturalmente, dopo neutralizzazione con ammoniaca, alla formazione di fosfato di ammonio. La reazione avviene in un reattore nel quale l'idrogeno è mantenuto in circolazione da un compressore; parte del prodotto di reazione, filtrato, viene utilizzato per l'ossimazione mentre la restante parte ricircola nel reattore per asportare parte del calore di reazione.

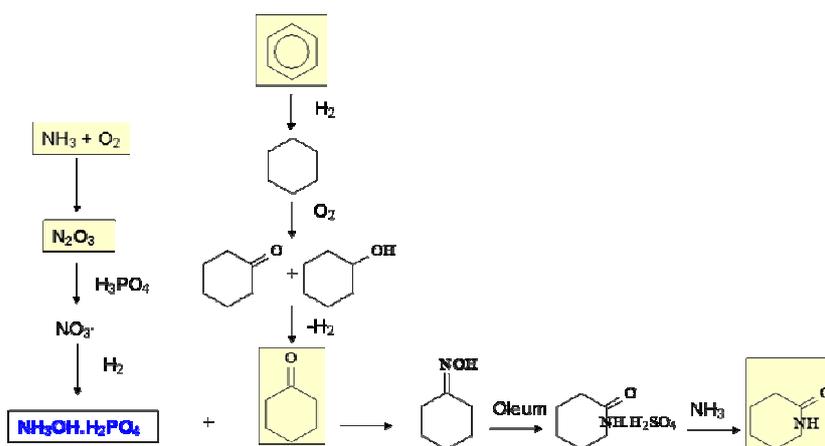


Figura 2.4 Schema del processo DSM di produzione del Caprolattame

L'ossimazione avviene in più reattori in presenza di toluene portando in controcorrente il liquido contenente idrossilamina formando due strati. Quello più leggero contiene ossima che dopo lavaggio con acqua viene inviato alla distillazione a pressione ridotta; il toluene, che distilla dopo condensazione, ritorna in ciclo mentre l'ossima è sottoposta alla trasposizione di Beckmann. Lo strato più pesante contiene ancora dell'ossima che viene estratta con toluene e poi addizionata a quella da sottoporre alla trasposizione; dal liquido residuo si recuperano gli ossidi di azoto che sotto forma di ione nitrato si riutilizzano nella preparazione dell'idrossilamina. Con questo sistema si riduce a circa metà la formazione del solfato di ammonio.

Il processo della UNION CARBIDE parte da cicloesano che viene trasformato in cicloesanone; il successivo passaggio a caprolattone, non avviene tramite la formazione dell'ossima seguita da trasposizione di Beckmann ma direttamente per ossidazione. Il caprolattone si trasforma in caprolattame per ammonolisi con ammoniaca a temperatura e pressione elevata (300-400°C, 170 atm). In questo processo mancano la fase di ossidazione e quella di trasposizione di Beckmann quindi non c'è impiego di acido solforico e quindi manca la formazione del sottoprodotto solfato di ammonio. Questo costituisce un notevole punto a favore del processo, tuttavia la reazione di ammonolisi richiede però condizioni non semplici.

Esistono, accanto ai processi sopraccitati, anche dei processi di produzione secondaria il primo dei quali parte da cicloesano ottenuto da benzene (la DuPont ha implementato questo processo); per introdurre nella molecola l'atomo di azoto, anziché effettuare l'ossimazione del cicloesanone, si sottopone a nitratura il cicloesano e poi la

cicloesanonossima si trasforma in caprolattame con il solito sistema cioè con trasposizione di Beckmann in presenza di oleum.

La Toyo segue una via completamente diversa da quelle sopraccitate parte infatti da cicloesano ma arriva alla cicloesanonossima in maniera differente cioè fotochimicamente, facendo reagire cicloesano con cloruro di nitrosile in presenza di HCl. La reazione avviene in un fotoreattore contenente lampade a vapore di mercurio da 60KW, capaci di dare 400 grammi di caprolattame per KWh.

Il processo SNIA utilizza come materia prima il toluene ed introduce l'atomo di azoto mediante la nitrosazione e non necessita di una operazione di trasposizione. Le fasi del processo comprendono l'ossidazione del toluene ad acido benzoico, l'idrogenazione di questo ad acido cicloesancarbossilico che trattato poi con acido nitrilsolfonico forma il caprolattame.

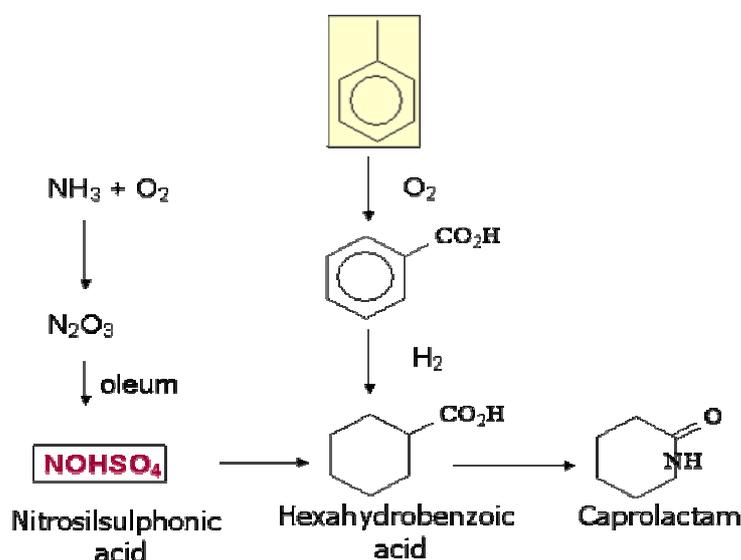


Figura 2.5 Schema del processo SNIA di produzione del Caprolattame

I processi sopraindicati sono quelli che finora hanno avuto realizzazione pratica, pur tuttavia presentano lo svantaggio di dare origine a diversi sottoprodotti organici che in gran parte vanno perduti o sono di difficile distruzione o smaltimento; nella maggior parte dei casi essi danno un quantitativo elevato di solfato di ammonio, sottoprodotto non sempre ben accetto dai produttori di caprolattame. Ciò spiega le numerose varianti e modifiche studiate che però non hanno ancora avuto gli esiti sperati. Altri tipi di processi hanno messo a punto dei processi in cui la trasposizione di Beckmann avviene senza l'impiego di oleum, in presenza, ad esempio di acido polifosforico o di acido fluoridrico in anidride acetica o di acido cloridrico in acetonitrile. Questi ultimi processi hanno però l'inconveniente di essere molto costosi. Si è anche proposto di effettuare la trasposizione in presenza di oleum estraendo però il caprolattame che si forma con un solvente selettivo senza quindi neutralizzare l'acido che può tornare quindi in ciclo. Nel mondo si hanno impianti capaci di produrre circa 6.5 milioni di tonnellate all'anno di caprolattame. Il caprolattame si usa quasi esclusivamente per la preparazione del nylon o per materie plastiche da stampaggio; solo una modesta quantità è utilizzata per altri scopi, ad esempio come materia prima per la preparazione di lisina in Olanda, Giappone e Francia.

2.4 Processi innovativi

Nel secondo stadio di reazione del processo di produzione del caprolattame, sviluppato da Sumitomo, la cicloesanonossima è vaporizzata ed inviata, insieme a vapore di metanolo ad un reattore con catalizzatore costituito da zeolite MFI avente rapporto molare $\text{Si/Al} = \infty$ [13]. La reazione è condotta a pressione atmosferica e a temperatura

compresa tra 350 e 400°C. I prodotti gassosi in uscita dal reattore sono condensati e convogliati alle unità di purificazione mentre il metanolo è raccolto e riciclato. Le prestazioni catalitiche sono competitive con quelle dei processi convenzionali. Lo svantaggio di questo processo consiste nella formazione di oligomeri carboniosi che si depositano sul catalizzatore; è quindi necessario rimuovere questi prodotti pesanti per combustione. Si è reso quindi necessario utilizzare un letto fluidizzato per potere condurre in continuo la reazione e la rigenerazione del catalizzatore. Uno dei primi studi, condotto su zeoliti HNaY, indica che siti acidi di Bronsted con pK_a minore o uguale a 1.5, portano alla formazione selettiva di caprolattame [13]. Successivamente secondo alcuni [14], i siti di forza intermedia, di B_2O_3 supportato su Al_2O_3 , sono i più adatti alla reazione. Dai et al. [15] hanno studiato le prestazioni di zeoliti tipo H-USY con diversi rapporti molari SiO_2/Al_2O_3 indicando la presenza di siti acidi deboli come determinante per la selettività. Kob ha condotto un'indagine su ossidi di tungsteno supportati su silice [16] e ha concluso che i siti acidi forti sono più efficaci dei siti deboli. In base ai risultati di Sato, la selettività a caprolattame, così come la conversione in cicloesanonossima, aumentano all'aumentare del rapporto Si/Al nelle zeoliti ZSM-5 [17].

- [1] T. M. Smeets et al., Process for Preparing Caprolactam by Beckmann Rearrangement, WO pat. 2004103963, 2004 assegnato a DSM IP ASSETS BV.
- [2] T. Curtin et al., Appl. Catal. A General, 1992, 93, 75; P.S. Landis, P.B. Venuto, J.Catal. 1996, 6, 245.
- [3] H. Ichiashi, H. Sato, Appl. Catal. A General, 2001, 221, 359.
- [4] K. Weissermel, H. J. Arpe, Industrial Organic Chemistry, Piccin Ed., Padova, 1978,222
- [5] H. Ichiashi et al., Catal. Surv. Asia, 2003, 7(4), 261
- [6] P. Roffia et al., EP Pat. 0,208,311, 1987, Montedipe SpA.
- [7] V. Alessi et al., Value Adding through Solvent Extraction, Papers presented at ISEC'96, Melbourne, Mar. 19.23, 1996, 2, 1673
- [8] J. N. Armour, US Pat. 4, 163,756, 1979, Allied Chem. Corp.
- [9] M.A. Mantegazza et al., Chem. Ind. (London), 1995,62 (Catalysis of Organic Reactions),353.
- [10] M.A. Mantegazza et al., Stud. Surf. Sci. Catal., 1994,82,541
- [11] A. Zecchina et al., Stud. Surf. Sci. Catal., 1993,75,719. J. Le Bar set al., Appl. Catal. A, 1996,136,69.
- [12] G.Fornasari, F. Trifirò, Catal. Today, 1998,41,443.
- [13] A. Aucejo et al., Appl. Catal., 1986, 22, 187
- [14] T. Curtin et al., Appl. Catal. A, 1992, 93,75
- [15] L. Dai et al., Appl. Catal. A, 1999, 189, 237.
- [16] N. Kob, R.S. Drago, Catal. Lett., 1997, 49,229.
- [17] H. Sato, Catal. Rev.-Sci. Eng., 1997, 39, 1173

3. Sintesi e caratterizzazione delle zeoliti

3.1 Cenni sulla sintesi delle zeoliti

Il metodo classico della sintesi delle zeoliti prevede la preparazione di un gel disomogeneo ottenuto dalla combinazione di silice e allumina in acqua in ambiente alcalino. Possono essere aggiunti al gel altri additivi quali cationi alcalini introdotti sotto forma di ossido, idrossido o sale ad esempio ammoniaca o sali di ammonio etc. Questi composti agiscono nella sintesi come sorgente di ioni OH^- , come elettroliti o come SDA (structure direct agents). Oltre alla composizione del gel di sintesi, ci sono altri due parametri molto importanti che intervengono nella formazione delle zeoliti e sono la temperatura e il tempo di reazione.

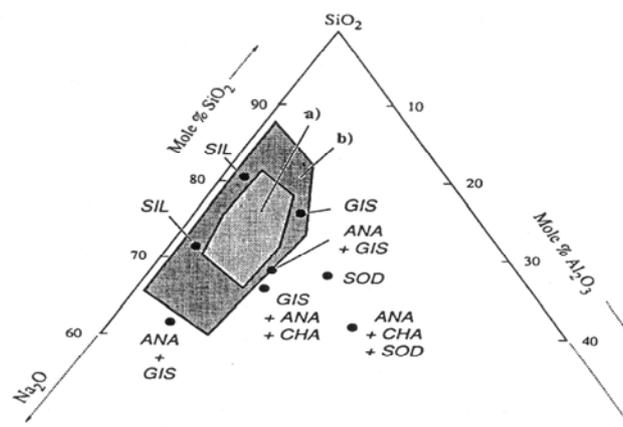


Figura 3.1. Grafico della cristallizzazione della Mordente. [19]

Gli effetti del cambiamento dei parametri possono essere studiati tramite lo studio della curva di cristallizzazione (quantità di zeolite prodotta nell'unità di tempo), o tramite i campi di cristallizzazione. La curva di cristallizzazione è generalmente ottenuta mediante l'analisi XRD (X-ray power diffraction pattern) calcolando nel tempo la percentuale di cristallinità del prodotto ottenuto utilizzando uno standard di riferimento; questa tecnica può essere usata anche per monitorare nella stesso tempo la cristallizzazione di diverse specie. Questo lo si può vedere meglio nella figura 1 dove al variare della composizione iniziale del gel cambiano i prodotti finali. Generalmente la cristallizzazione di una zeolite avviene in soluzione acquosa. Questo gel contiene oltre alla fonte di silice e allumina varie specie di anioni e cationi che effettivamente contribuiscono alla formazione delle varie specie zeolitiche. Esaminiamo i maggiori effetti che si hanno variando i principali parametri di sintesi.

1) influenza della composizione della miscela di sintesi.

Il rapporto silicio/alluminio è uno dei parametri più importanti da tenere sotto controllo infatti esso influisce sulla struttura del prodotto finale. Il rapporto silice/allumina viene variato nella miscela di sintesi a seconda della struttura zeolitica che si vuole ottenere infatti a diversi rapporti silice allumina si ottengono diverse strutture cristalline.

2) Effetto del contenuto di idrossidi e del pH della miscela di sintesi.

Il contenuto di idrossido nel sistema di sintesi influenza fortemente la natura delle specie, la concentrazione dei frammenti di silice e allumina presenti, la carica di queste specie, e anche la velocità di idrolisi o scambio tra la fase solida e liquida o tra le differenti specie in soluzione. Il contenuto di idrossidi può alterare la velocità di cristallizzazione di una particolare struttura o alterare il tipo di framework formato. In effetti le specie siliciche sono più solubili delle specie alluminio così che

quando il rapporto Si/Al aumenta, ciò aiuta la formazione di zeoliti con un rapporto Si/Al più basso; per ovviare a questo problema, si cerca di minimizzare il contenuto di idrossido per avere una maggiore quantità di ioni silicici non reagiti in soluzione. Il valore del pH della miscela di sintesi non è direttamente proporzionale agli ioni OH ma può essere anche dovuto alla presenza di specie organiche (ammine) che agiscono da buffer mantenendo pH alcalini. In alcuni sistemi, la cristallizzazione della zeolite può essere accompagnata da un cambio del pH e questo può essere utilizzato per monitorare il processo di cristallizzazione, ma nei sistemi a pH molto elevato ciò non si verifica quasi mai

3) ruolo del catione inorganico

uno dei ruoli primari del catione inorganico è quello di riequilibrare le cariche create nella struttura della zeolite in seguito all'inserimento di Al nella struttura. La presenza di cationi inorganici può anche alterare la morfologia dei cristalli della zeolite, o favorendo la nucleazione di alcuni cristalli o cambiando selettivamente la crescita dei cristalli su una diversa direzione. Questo problema è stato ampiamente studiato per molti sistemi ma particolarmente per il sistema ZSM-5 [1, 2, 3].

4) ruolo del catione organico

L'uso di ammine o di ioni quaternari di ammonio nella sintesi delle zeoliti è stato introdotto per la prima volta da Barrer nel 1960 [4] e ciò è stato utile per la scoperta di numerose strutture zeolitiche. L'utilizzo di sostanze organiche durante la sintesi delle zeoliti ha permesso di utilizzare un più largo range del rapporto Si/Al. In una miscela di sintesi, il composto organico può comportarsi in differenti modi:

- a) molecola templante o SDA;
- b) per modificare il gel di sintesi, ad esempio il Tetrametilammonio è stato molto usato per aumentare il rapporto Si/Al

in zeoliti conosciute poichè a causa delle maggiori dimensioni della molecola limita il numero dei centri Al negativi che possono essere neutralizzati.

- c) Interagisce chimicamente con altre proprietà del gelo alterandone ad esempio l'alcalinità.
- d) Interagisce fisicamente con il gelo modificando i processi di solubilizzazione e di invecchiamento e può influire sulle proprietà di trasporto.

Una delle prime considerazioni riguardanti il ruolo dei composti organici utilizzati nella sintesi delle zeoliti è quello della loro stabilità termica sotto condizioni idrotermali o spesso in ambienti alcalini e ancora dopo che l'organico sia stato intrappolato nei pori della struttura. Esiste una relazione tra la crescita del reticolo cristallino e l'organico che vale anche per i composti inorganici eventualmente aggiunti nel gelo di sintesi. Ad esempio tramite la tecnica NMR è stato possibile vedere il comportamento dello ione TPA per la zeolite ZSM-5 in cui si è visto che due dei 4 gruppi metilici del catione vanno a sistemarsi nei canali dritti della zeolite mentre gli altri due gruppi sono stati osservati nei canali sinusoidali. C'è da dire inoltre che l'utilizzo di uno stesso composto organico può, a seconda delle condizioni di sintesi e della composizione chimica del gelo di sintesi, portare a strutture zeolitiche diverse. Le analisi NMR come anche le analisi termiche hanno mostrato la presenza di alcuni difetti strutturali come ad esempio gruppi $\equiv \text{Si}-\text{OR}$ (R= Tetrapropilammonio o catione inorganico). La rimozione del catione in eccesso con successive calcinazioni, e scambi ionici con NH_4^+ conduce alla formazione di gruppi $\equiv \text{Si}-\text{OH}$ o alla condensazione e quindi alla formazione di gruppi $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ [5, 6]. Le specie organiche aggiunte al gelo di sintesi assumono spesso comportamenti particolari per quanto

riguarda la chimica del gelo ad esempio si comportano come buffer mantenendo il pH della miscela di sintesi a livello costante durante il processo di cristallizzazione e modificando la solubilità e il grado di polimerizzazione delle varie specie di silicati o di silicoalluminati. Inoltre l'aggiunta di grande quantità di organico può modificare anche la viscosità e la costante dielettrica del mezzo complessando selettivamente alcuni composti o producendo sistemi bifasici o micellari. Infine si può affermare che anche l'acqua assume un ruolo molto importante per quanto riguarda i processi di cristallizzazione delle zeoliti poiché stabilizza la formazione della struttura porosa durante il processo di cristallizzazione; probabilmente è possibile che anche l'incorporazione dello ione organico nei pori giochi un ruolo simile.

A questo punto si passa ad analizzare l'influenza dei parametri fisici quali il tempo, la temperatura e la pressione sulla sintesi della zeolite.

Il tempo è un parametro molto importante per il controllo della sintesi di una zeolite. spesso infatti la fase cristallina che interessa è una fase metastabile che perciò necessita una buona conoscenza della cinetica per preparare la fase cristallina pura. Un altro parametro fondamentale nella sintesi di una zeolite è la temperatura; dalla temperatura dipende la natura della fase della zeolite (ad esempio alta temperatura produce fasi più dense), la cinetica di cristallizzazione può variare, in particolare il periodo di induzione diminuisce all'aumentare della temperatura, ma allo stesso tempo le fasi metastabili sono decomposte più facilmente. Per quanto riguarda la pressione, generalmente nei processi di cristallizzazione delle zeoliti si opera a pressioni autogene, essa gioca invece un ruolo importante quando si ha una sintesi in presenza di reagenti volatili. L'agitazione del gelo di sintesi può avere diversi effetti

sulla preparazione della zeolite: può modificare localmente la concentrazione dei reagenti o può omogeneizzare meglio la loro distribuzione. Inoltre può influire sulla modificazione dell'abito cristallino o rompere alcune strutture formatesi nel gelo di sintesi diminuendo la viscosità del sistema.

Concludendo possiamo dire che sono molti i parametri che influenzano la sintesi dei materiali zeolitici: composizione della miscela, pH, temperatura, reagenti etc... ma la cosa più importante è che la variazione di uno solo di questi parametri implica la variazione degli altri essendo più o meno legati fra di loro. Per cui risulta che esistono differenti effetti derivati dalla variazione dei parametri di sintesi a seconda della fase cristallina che si vuole ottenere.

3.2 Meccanismo di cristallizzazione delle zeoliti

Oltre allo studio dei diversi parametri chimici e fisici che governano il processo di sintesi delle zeoliti, l'attenzione è stata rivolta anche allo studio delle diverse specie presenti nel liquido, nel gel o nella fase solida durante il processo di cristallizzazione, nonché alla cinetica di cristallizzazione.

L.B. Sand [7] ha elencato i diversi fattori che operano nel complesso meccanismo di cristallizzazione nei seguenti punti:

- precipitazione di una fase iniziale
- dissoluzione di questa nel gelo
- nucleazione della zeolite dal gelo o dalla soluzione
- cristallizzazione e crescita dei cristalli di queste strutture dal gelo o dalla soluzione
- dissoluzione/ ricristallizzazione della fase metastabile, e cristallizzazione di una nuova fase cristallina più stabile.

- successiva nucleazione, cristallizzazione e dissoluzione di ulteriori fasi.

-formazione dell'equilibrio di fase.

Per identificare le specie presenti nella miscela di sintesi, vengono utilizzate diverse tecniche [8]

- analisi chimica delle differenti fasi per conoscere la distribuzione dei diversi componenti;
- analisi ai raggi X per seguire il processo di cristallizzazione e identificare la struttura del cristallo.
- Spettroscopia IR per ottenere informazioni sulla presenza di specie substrutturali nella soluzione e nella fase solida.
- Analisi termica che da informazioni sulla deidratazione e sulla decomposizione delle molecole organiche presenti nel prodotto solido.
- TEM, SEM e microanalisi danno informazioni sui cristalli, sulla loro dimensione e sulla loro distribuzione.

Accanto a queste tecniche ne esistono altre quali ^{129}Xe -NMR per analizzare le vacanze che si hanno nella struttura [9], la X-photoelectron Spectroscopy per determinare la composizione della superficie dei cristalli [10, 11].

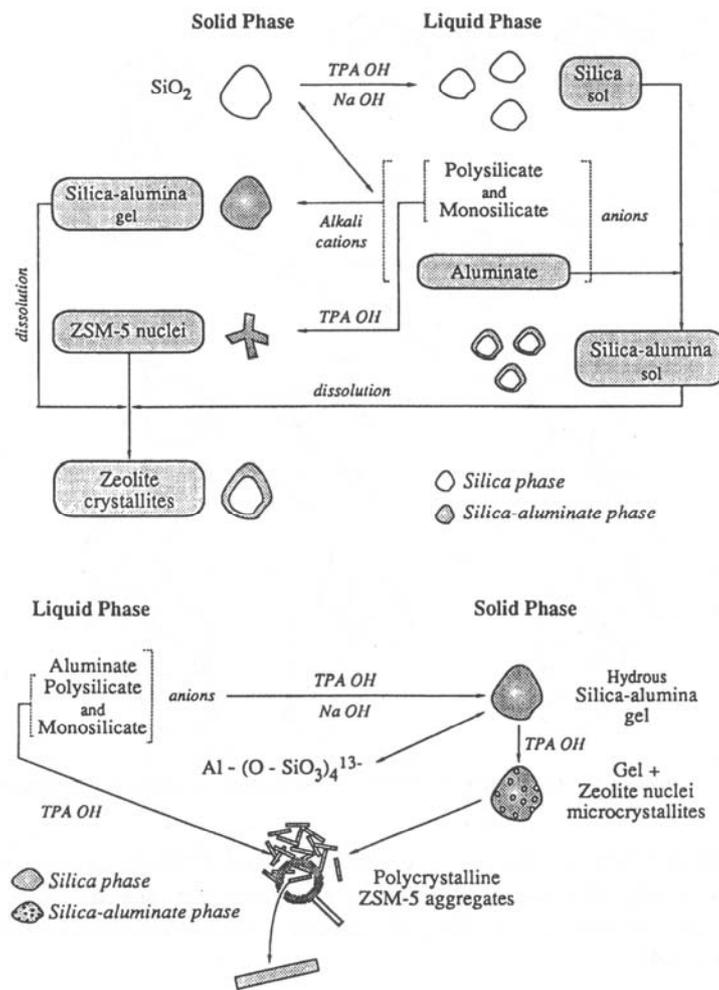


Figura 3.3. Rappresentazione schematica della sintesi della zeolite ZSM-5. [20]

3.3 Tecniche di caratterizzazione delle zeoliti.

I principali metodi di caratterizzazione delle zeoliti possono essere classificati nel seguente modo:

- 1) metodi diffrattometrici
- 2) microscopia elettronica
- 3) metodi spettroscopici
- 4) metodi termici
- 5) metodi di adsorbimento

3.4 Metodi diffrattometrici

Si basano sulla interazione delle onde elettromagnetiche con la materia. A seconda della lunghezza d'onda, l'interazione darà una immagine più o meno dettagliata della struttura. I metodi diffrattometrici di maggiore utilità nello studio delle zeoliti sono la diffrazione ai raggi X, la microscopia elettronica e la diffrazione dei neutroni. Le prime due sono quelle di più facile accesso per la caratterizzazione generale.

Nella scienza dei materiali l'unica tecnica considerata come imprescindibile è la diffrazione ai raggi X. Questa tecnica utilizzata dapprima per la determinazione della struttura cristallina, viene attualmente utilizzata per diversi studi di chimica analitica come ad esempio: equilibri di fase, misure della grandezza delle particelle, determinazione della orientazione di un cristallo ma soprattutto per la identificazione delle sostanze cristalline. Nella maggior parte dei casi, è sempre possibile ottenere un diffrattogramma caratteristico di una sostanza che permetterà la sua identificazione sia nello stato puro che in una miscela. Nel caso delle zeoliti, essendo solidi cristallini, la caratterizzazione può essere utilizzata sia qualitativamente che quantitativamente; qualitativamente per identificare la zeolite e individuare la presenza di altre fasi cristalline, quantitativamente per determinare il grado di purezza o di cristallinità e i parametri della cella unitaria. Le interpretazioni di un diffrattogramma ai raggi X permettono di ottenere parecchie informazioni sul materiale analizzato:

- 1) geometria della cella unitaria (che può essere determinata tramite la legge di Bragg)
- 2) grado cristallino

3) posizione degli atomi nella cella elementare

tutte queste informazioni possono essere ottenute mediante le due leggi fondamentali: la legge di Bragg e la legge delle intensità.

La legge di Bragg corrisponde a :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Dove λ è la lunghezza d'onda della radiazione dei raggi X utilizzata dal diffrattometro, d_{hkl} la distanza tra i piani di riflessione, mentre θ è l'angolo di riflessione o linea caratteristica anche conosciuto come angolo di Bragg. L'altra relazione importante nella tecnica DRX è la Formula della intensità integrale, che permette l'analisi quantitativa della fase presente.

3.5 Microscopia elettronica

La microscopia elettronica è una tecnica molto utilizzata e utile per realizzare studi di grande importanza sulle zeoliti come ad esempio:

- dimensione dei cristalli
- morfologia dei cristalli
- aggregazione dei metalli
- identificazione della fase mediante diffrazione degli elettroni
- dimensioni delle cavità

per entrambi i metodi (SEM ed EDX) è previsto un trattamento preventivo del campione da utilizzare che viene irradiato con un sottile fascio di elettroni. Tale fascio può essere statico oppure può interessare tutta la superficie del campione in esame. I segnali prodotti quando il fascio di elettroni colpisce la superficie del campione possono essere di

diversi tipi: elettroni secondari, elettroni diffratti di ritorno, elettroni di Auger, raggi X caratteristici e fotoni di varia energia; e possono tutti essere utilizzati per esaminare le caratteristiche del campione. Nella SEM i segnali di maggior interesse sono quelli che variano con la morfologia del materiale cioè gli elettroni secondari e gli elettroni diffratti di ritorno. L'emissione degli elettroni secondari interessa il volume vicino alla superficie di impatto del fascio e ciò consente di ottenere immagini tridimensionali ad alta definizione. A seconda della profondità alla quale penetra il raggio e dell'effetto ombra del rilievo generato dagli elettroni secondari, varia la tridimensionalità delle immagini ottenute. Nel caso della tecnica EDX è importante, invece, il fascio di raggi X rifratti emesso dalla superficie del campione in seguito al bombardamento di elettroni. In seguito all'analisi di tali raggi si ricavano informazioni qualitative e quantitative sulla composizione della superficie bombardata. L'analisi quantitativa si realizza diagrammando i dati in modo opportuno; l'altezza dei picchi non fornisce l'esatta misura della concentrazione, poiché non tutti gli elementi sono eccitati allo stesso modo.

3.6 Risonanza magnetica nucleare

Uno dei metodi spettroscopici di più largo impiego in campo chimico si basa sul concetto di risonanza. La risonanza magnetica nucleare è lo studio delle proprietà delle molecole che contengono nuclei magnetici, mediante l'applicazione di un campo magnetico e la registrazione della frequenza alla quale i nuclei stessi entrano in risonanza con un campo elettromagnetico oscillante. I picchi di risonanza dello spettro ottenuto, indicano le variazioni di energia generate nel nucleo in seguito

all'assorbimento di energia da parte dello stesso. Questo fenomeno è, appunto, detto “ risonanza magnetica”. L'RMN allo stato solido è una tecnica complementare a quella diffrattometrica. Mentre l'analisi XRD consente di ottenere informazioni sulla struttura di un materiale, in termini di ordine e di periodicità, l'analisi RMN consente di indagare la sua struttura a livello più locale. Se applicata agli spin protonici, la tecnica prende il nome di risonanza magnetica protonica come ad esempio la $^1\text{H-NMR}$. quando la tecnica NMR era ai primordi, si riuscivano a studiare solamente i protoni ed i nuclei ^{19}F poiché i momenti magnetici di questi due nuclei erano relativamente grandi. Oggi questa tecnica permette di indagare anche nuclei come ^{13}C e ^{31}P , $^{15}\text{N-NMR}$. negli ultimi anni sono state sviluppate anche diverse tecniche che hanno permesso di eliminare o, quando meno ridurre, i problemi di risoluzione degli spettri dovuti ai fenomeni di interazione all'interno del solido.

Queste tecniche sono:

- 1- il Dipolar Decoupling (DD)
- 2- Multiple Pulse Sequences (MPS)
- 3- Magic Angle Spinning (MAS)
- 4- Dinamic Angle Spinning (DAS)
- 5- Double Orientation Rotation (DOR)
- 6- Cross Polarization (CP)

La più importante applicazione della risonanza magnetica nucleare sui materiali micro e mesoporosi prevede l'analisi sul nucleo del silicio, $^{29}\text{Si-NMR}$, la quale permette di identificare come questo è legato agli altri atomi di silicio o ai gruppi OH presenti. Parallelamente alla spettroscopia IR, questa analisi identifica, a diverse bande di adsorbimento, le specie dei silanoli. La terminologia usata in RMN su

questi gruppi, definisce i Q^n , dove n indica il numero dei ponti – O – Si legati all'atomo centrale del Si:

- Q^4 indica i silossani (SiO_4)
- Q^3 indica i silanoli singoli, terminali o vicinali
- Q^2 indica i silanoli geminali

La presenza dei Q^4 è indice di superficie completamente priva di difetti, intesi come silanoli di vario tipo (Q^3 o Q^2). Le percentuali dei Q^n ottenute da uno spettro ^{29}Si -NMR sono anche quantitative. Questo tipo di analisi consente, dunque, di identificare quantitativamente e qualitativamente i gruppi funzionali caratteristici delle superfici dei solidi porosi. Inoltre, per i materiali allumino-silicati, l'analisi ^{27}Al – NMR, permette di studiare l'intorno chimico degli atomi di alluminio sia intra che extraframework. Quest'analisi permette inoltre di distinguere in maniera inequivocabile ed in maniera quantitativa l'atomo di alluminio in coordinazione ottaedrica. In alcuni casi gli atomi di alluminio possono risultare invisibili o non ben osservabili dall'NMR. In questi casi, l'introduzione delle tecniche DAS e DOR (in cui le interazioni quadrupolo vengono distinte da altri tipi di interazioni) permette di ottenere uno spettro molto più dettagliato nei confronti della struttura dell'alluminio. Le analisi 1H -NMR, ^{27}Al -NMR, ^{29}Si -NMR permettono di identificare il tipo di idrogeno presente (terminale o legato ad altri OH) e la sua acidità. Possono essere distinti quattro tipi di protoni, identificandone anche i rispettivi ambienti chimici: (1) poco acidi, SiOH terminali, (2) relativi all'alluminio extra-framework, gruppi AlOH, (3) acidi, legati ai gruppi SiO(H)Al e (4) ioni ammonio. Tramite sostituzione isomorfa, possono essere introdotti nella struttura dei materiali micro e

mesoporosi anche altri elementi, osservabili tramite l'NMR allo stato solido, ad esempio ^{11}B , ^{73}Ge , $^{69,71}\text{Ga}$.

Anche la presenza di cationi compensanti la carica nella struttura neutra di questi materiali può essere ben indagata, ad esempio cationi come ^7Li , ^{23}Na , ^{39}K , ^{133}Cs , e ^{195}Pt . È comunque necessario osservare che molti di questi elementi posseggono un momento quadrupolare che può limitare l'utilizzo della tecnica. Infine, tramite la ^{13}C CP/MAS NMR possono essere osservati anche gli intorni chimici relativi alle molecole organiche utilizzate come agenti direzionali di struttura nella sintesi dei materiali micro e mesoporosi o alle molecole adsorbite su di essi.

3.7 Spettroscopia infrarossa (FT-IR)

A partire dal 1971 la spettroscopia infrarossa cominciò ad essere utilizzata come tecnica di caratterizzazione strutturale delle zeoliti. In accordo con la relazione FKS [12, 13], le vibrazioni strutturali possono classificarsi in:

- 1) vibrazioni interne dei tetraedri TO_4 o unità primarie di costruzione della struttura zeolitica, che sono insensibili alle modificazioni strutturali.
- 2) Vibrazioni relazionate ai legami tra i tetraedri che compongono la struttura della zeolite. L'utilizzo della spettroscopia infrarossa, nella zona di vibrazione strutturale ($3300\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) permette di ricavare informazioni sulle modificazioni strutturali, rapporto Si/Al nel reticolo, cambio nell'ordine strutturale. Tramite questa analisi riusciamo a distinguere le diverse unità strutturali e per caratterizzare i siti acidi.

3.8 Analisi Chimica

Al fine di caratterizzare i materiali, è necessario determinare accuratamente la loro composizione chimica. All'interno dei materiali microporosi non sempre la concentrazione dei differenti componenti della struttura è uniforme per cui è necessario caratterizzare chimicamente la loro composizione. La tecnica ICP (induced couplet plasma) e la tecnica AAS (atomic absorption spectroscopy) sono considerate le migliori tecniche di analisi per alti rapporti Si/Al nelle zeoliti; inoltre permettono di analizzare simultaneamente più elementi. Per rapporti Si/Al bassi esistono altre tecniche come riportato in letteratura [14].

3.9 Metodi termici

La temperatura alla quale avviene un cambiamento termico, per un dato sistema solido, dipende tanto dalla natura del sistema quanto da qualsiasi altro fattore che può influire sulla cinetica di trasformazione. L'analisi termica può essere utilizzata in maniera qualitativa o quantitativa e inoltre come mezzo per valutare la influenza di diversi fattori sulla reattività di una sostanza conosciuta.

Nel caso delle zeoliti questa tecnica viene utilizzata per studiare i cambiamenti che si hanno durante i diversi trattamenti utilizzati nella preparazione dei catalizzatori eterogenei [15, 16]. Durante il riscaldamento della zeolite avvengono diverse trasformazioni come la disidratazione, la deidrossilazione, (l'eliminazione dell'organico SDA), cambio di fase e collasso strutturale in funzione della temperatura e dell'atmosfera utilizzata. Di particolare interesse è lo studio della eliminazione degli agenti organici che vengono inseriti nella zeolite

durante il processo di sintesi e dei complessi metallici precursori dei metalli supportati.

3.10 TPD

L'idea di base consiste nell'analizzare la fase gassosa intorno ad un catalizzatore solido. Nello studio della TPD, si registra in maniera continua la quantità di gas che desorbe il solido, l'analisi TPD dell'ammoniaca adsorbita sulla zeolite è di grande applicazione per la determinazione del numero di siti acidi presenti sulla superficie nonché per la determinazione e la forza degli stessi.

La TPD della piridina adsorbita sulla zeolite e la seguente analisi IR, si utilizza per la identificazione dei tipi di siti acidi presenti nel solido [17].

3.11 Metodi di adsorbimento

L'adsorbimento dei gas è stato ampiamente utilizzato per la caratterizzazione dei solidi microporosi. I metodi utilizzati permettono di ottenere informazioni sulle proprietà adsorbenti, sul diametro molecolare, sull'area superficiale, sul volume dei micropori, sulla superficie attiva, sulla dimensione dei micropori, sul coefficiente di diffusività etc... Gli studi vengono condotti mediante alcuni dei modelli che permettono di studiare e descrivere il processo di adsorbimento sulla superficie (Langmuir, BET, Brunauer Emmet, Teller etc...). Utilizzando le proprietà di adsorbimento dei materiali microporosi è possibile risalire al grado di cristallinità di una zeolite attraverso l'adsorbimento fisico dei gas. Due sono i metodi utilizzati nella determinazione della capacità di adsorbimento dei gas sulla superficie solida: il metodo volumetrico dove il volume del gas adsorbito è determinato manometricamente e il metodo

gravimetrico con il quale si determina la massa del gas adsorbito mediante una microbilancia [18]. La percentuale di cristallinità di una zeolite sottoposta a trattamenti che possono compromettere la struttura si determina confrontando la capacità di adsorbimento della stessa con la zeolite di riferimento non trattata che non presenta impurezze di cristallinità e ha una capacità di adsorbimento prossima al valore teorico. Nel caso di una zeolite sconosciuta sottoposta a vari trattamenti, si prende come riferimento quello che ha dato la maggiore capacità di adsorbimento. L'adsorbimento, nello spazio intracristallino della zeolite conduce ad una isoterma di Langmuir (I) nella classificazione di Brunauer che indica un quasi completo riempimento dei pori a pressione relativamente basse. In questa isoterma, l'adsorbimento aumenta rapidamente e quindi raggiunge un valore costante per pressioni relativamente basse P/P_0 minore o uguale di 0,15. L'isoterma può essere affetta da alterazioni dovute a modificazioni nella microporosità del solido. L'isoterma può subire delle alterazioni dovute a modificazioni nella microporosità del solido. Nel caso specifico delle zeoliti che hanno subito un processo di dealluminazione, la perdita di cristallinità è associata ad una distruzione della microporosità e alla formazione di meso e macroporosità. Ciò produce una forte riduzione della capacità di adsorbimento.

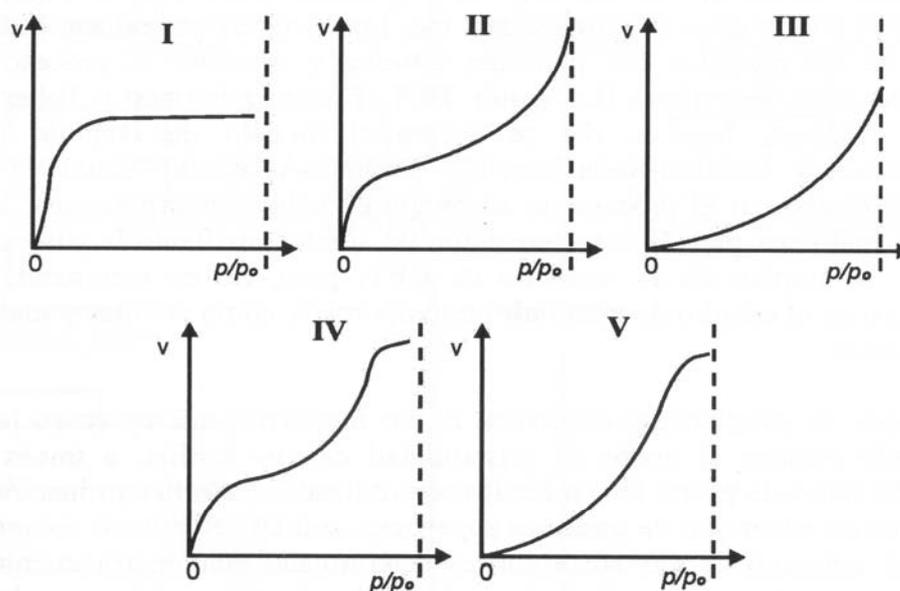


Figura 17 Classificazione delle isoterme secondo Brunauer. [21]

Nel caso specifico di zeoliti sottoposte a processi di dealluminazione la perdita di cristallinità è associata a un abbattimento della microporosità e alla formazione di meso e micropori. Ciò produce una forte diminuzione della capacità di adsorbimento per valori di P/P_0 vicini a zero. Tra le tecniche di studio delle zeoliti i metodi termici appaiono interessanti per le informazioni che danno riguardo al comportamento del materiale nell'intervallo di temperatura dove avvengono le reazioni di trasformazione strutturale.

Bibliografia

- [1] A. Nastro, and L.B. Sand, *Zeolites*, 3, (1985) 57.
- [2] A. Araya and B.M. Lowe, *Zeolites*, 4, (1984) 280
- [3] Z. Gabelica, N.Blom and E.G. Derouane, *Appl. Catal.*, 5, 227 (1983)
- [4] R.M. Barrer, "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press, London, 1982.

- [5] J. B.Nagy, Z. Gabelica, E.G. Derouane and P.A.Jacobs, *Chem. Lett.*, (1982), 1105.
- [6] P. Bodart, J. B.Nagy, Z. Gabelica and E.G. Derouane, *J. Chim. Phys. Phys. Biol.*, 83, 777 (1986).
- [7] L.B. Sand, *Pure Appl. Chem.*, 52, 2105 (1980)].
- [8] P. Bodart, J. B.Nagy, Z. Gabelica and E. G. Derouane, *J. Chim. Phys. Phys. Biol.*, 83, 777 (1986).
- [9] T. Ito, J. Fraissard, J. B.Nagy, n. Dewaele, Z. Gabelica, A. Nastro and E.G. Derouane, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 49A, 579 (1989).
- [10] E. G. Derouane, J. P. Gilson, Z. Gabelica, C. Mousty-Desbuquoit and J. Verbist, *J. Catal.*, 71, 447 (1981).
- [11] R. M. Barrer, J. A. W. Baynham, F. W. Bultitude and W.M. Meier, *J. Chem. Soc.*, (1959) 195.
- [12] E.M. Flanighen: *Zeolite Chemistry and Catalysis*, (J. A. Rabo Ed.), ACS Monograph, Washington D.C., 171 (1976) 86.
- [13] E.M. Flanigen, H. Khatami and H. A. Szymansky, *Adv. Chem. Series*, 101 (1971) 201.
- [15] A. Montes, *Trabajode Ascenso a Professor Asociado*, IUT-RC, Caracas, (1985).
- [16] Z. Gabelica, J. B.Nagy, E.G. Derogane and J.P. Gilson, *Clay Minerals*, 19 (1984) 803.
- [17] E.P. Parry, *J. Catal.*, 2 (1963) 371.
- [18] S. Ross and J.P. Oliver, *On physical Adsorption*, Intersciences ed., London, (1964) Ch. 2.
- [19] P.Bodart, J. B.Nagy, E.G. Derouane and Z.Gabelica, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 18, 125 (1984).
- [20] J. B.Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi, *Synthesis, characterization and use of zeolitica microporous materials*, 80, (1998).

[21] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E Deming and E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 62 (1940) 1723.

4. Parte sperimentale : preparazione dei materiali

4.1 Introduzione

Le caratteristiche chimico-fisiche più importanti che devono avere i catalizzatori solidi nella reazione di trasposizione della cicloesanossima a caprolattame sono costituite dalla morfologia e dall'acidità. L'acidità del catalizzatore, vale a dire la forza, il tipo e la distribuzione dei siti acidi è la proprietà chimico-fisica largamente più importante ai fini delle prestazioni catalitiche. Per questo motivo, l'obiettivo di numerosi studi ed in particolare del presente lavoro di ricerca, consiste nel correlare le caratteristiche acide del catalizzatore con le prestazioni catalitiche. Comunemente lo studio delle proprietà e dei siti acidi avviene mediante caratterizzazioni chimico-fisiche (FT-IR con molecole sonda, desorbimenti in programmata di temperatura, analisi RMN) e mediante l'analisi del tipo e della distribuzione dei prodotti e sottoprodotti di reazione poiché la reazione di trasposizione porta alla formazione, oltre che di caprolattame, di tre gruppi di sottoprodotti: prodotti di frammentazione, di idrolisi e pesanti che richiedono siti con acidità differente. Gli studi effettuati su diversi tipi di materiali hanno evidenziato che i catalizzatori che hanno una bassa acidità (per lo più acidità di Brønsted) catalizzano in maniera molto efficace la reazione di trasposizione di Beckmann. Per questo motivo, l'attenzione è stata focalizzata per lo più sulla sintesi di materiali puramente silicici i quali rispondono perfettamente alle esigenze di bassa acidità.

I materiali sintetizzati possono essere catalogati in due categorie:

- materiali microporosi
- materiali mesoporosi

Per quanto riguarda i materiali microporosi, sono stati messi a punto Silicaliti-1, MTW, Silicalite-2, e ancora Silicaliti-1 con l'aggiunta dell'atomo di boro all'interno della struttura, mentre per quanto riguarda i materiali mesoporosi, è stato sintetizzato l'MCM-41.

Nei paragrafi seguenti verranno descritte le sintesi, le procedure di attivazione e le procedure di caratterizzazione di ogni materiale studiato nell'ambito di questa ricerca.

4.2 Sintesi dei materiali microporosi: Preparazione della Silicalite-1

La Silicalite-1 è stata preparata a partire dal seguente gelo di sintesi

w Na₂O- 0.08 TPABr- 1 SiO₂- p H₂O

variando opportunamente le composizioni dei reagenti al fine di ottenere catalizzatori con diverse caratteristiche.

I reagenti utilizzati per la sintesi di questi materiali sono riportati in tabella 4.1.

Tabella 4.1 Reagenti utilizzati nella sintesi della Silicalite-1

Composto	Casa Produttrice
NaOH	Carlo Erba
TPABr	Fluka
SiO ₂	BDH- Fumed-200
H ₂ O	/

Nella sintesi della Silicalite-1 sono state utilizzate due diverse fonti di silice la silice precipitata della BDH e la Fumed-200. L'acqua di reazione viene utilizzata per solubilizzare l'agente mineralizzante e le

molecole di organico, successivamente le due soluzioni vengono miscelate ed omogeneizzate per qualche minuto, come ultimo componente viene aggiunta la silice. Il gelo di sintesi così preparato, viene omogeneizzato per 2 ore a temperatura ambiente in agitazione per permettere alla silice di solubilizzare. Successivamente il gelo viene posto all'interno di una autoclave di tipo Morey come riportato in figura 4.1.



Figura 4.1 Autoclave tipo Morey

e portato alla temperatura di 170°C in condizioni statiche ed a pressione autogena per il tempo necessario. Le autoclavi utilizzate sono costituite da un cilindro cavo in acciaio in cui è posto un contenitore in teflon contenente il gelo di sintesi. Ovviamente prima di ogni utilizzo le autoclavi devono essere accuratamente lavate e asciugate per eliminare ogni residuo della sintesi precedente. Questa operazione viene fatta tramite l'utilizzo di acido nitrico per la rimozione dell'eventuale traccia di molecole organiche e tramite l'utilizzo di acido fluoridrico per la rimozione delle tracce di silice. Trascorso il tempo necessario alla sintesi della zeolite, l'autoclave viene tolta dalla stufa e immersa in un bagno di

acqua fredda per bloccare istantaneamente la reazione; in seguito si separa il solido dall'acqua di reazione tramite una normale procedura di filtrazione e successivamente si passa all'essiccamento del solido ad una temperatura di circa 105°C. Il solido così ottenuto, viene macinato e sottoposto ad una prima caratterizzazione che prevede l'analisi XRD necessaria per vedere la fase ottenuta e la cristallinità e l'analisi SEM per analizzare la morfologia del campione. In tabella 2 vengono riportati tutti i campioni di Silicalite-1 sintetizzati indicando la fonte di silice utilizzata, il pH del gelo e la fase ottenuta.

Tabella 4.2. Composizione del gelo iniziale dei campioni preparati				
Campione	w	p	pH	Fonte di silice
S1**	0.02	20	10.25	Silice precipitata
S2*	0.12	20	11.24	Silice precipitata
S3	0.12	20	11.25	Silice precipitata
S4	0.16	20	11.30	Silice precipitata
S5	0.08	20	11.00	Silice precipitata
S6**	0.08	20	11.00	Silice precipitata
S7	0.04	20	11.21	Silice precipitata
S8	0.02	30	9.53	Fumed 200
S9	0.02	30	9.53	Fumed 200
S10	0.08	30	10.90	Fumed 200
S11	0.02	30	10.00	Fumed 200
S12	0.02	20	9.50	Silice precipitata
** Campione invecchiato a 30°C per 5 giorni				
* Campione invecchiato a 30°C per 1 giorno				

Il tempo di cristallizzazione e la fase ottenuta per i campioni di Silicalite-1 viene riportata in tabella 2 in cui appare chiaro che il tempo di reazione viene influenzato dal diverso valore di pH del gelo di partenza il quale è funzione della quantità di agente mineralizzante introdotto.

Tabella 4.3. pH, tempo di sintesi e fase ottenuta per i sistemi di Silicalite-1				
Campione	w	Tempo (h)	pH	Fase ottenuta
S1**	0.02	48	11.05	Silicalite-1
S2*	0.12	24	11.24	Silicalite-1
S3	0.12	24	11.25	Silicalite-1
S4	0.16	24	11.30	Silicalite-1
S5	0.08	24	11.00	Silicalite-1
S6**	0.08	24	11.00	Silicalite-1
S7	0.04	24	11.21	Silicalite-1
S8	0.02	48	9.53	Silicalite-1
S9	0.02	48	9.53	Silicalite-1
S10	0.08	24	10.09	Silicalite-1
S11	0.02	48	10.00	Silicalite-1
S12	0.02	48	9.50	Silicalite-1
** Campione invecchiato a 30°C per 5 giorni				
* Campione invecchiato a 30°C per 1 giorno				

4.2.1 Attivazione dei catalizzatori

La procedura di attivazione dei catalizzatori prevede due trattamenti termici ed uno scambio ionico. Il primo trattamento termico viene fatto per allontanare l'organico dalla struttura, segue poi lo scambio ionico e una successiva calcinazione. La calcinazione viene condotta in aria a

temperature che vanno dai 450 ai 550°C, mentre lo scambio ionico viene fatto utilizzando una soluzione ottenuta da Sali di ammonio a due diversi valori di pH.

La tabella seguente mostra le due diverse temperature di calcinazione dei campioni preparati e i due diversi valori di pH per lo scambio ionico.

Tabella 4.4 Nomenclatura delle procedure di attivazione dei campioni di Silicalite-1

Temperatura di prima calcinazione °C (X)	pH di scambio ionico (Y)	Temperatura di seconda calcinazione (Z)
1 = 450	10.5	450
2 = 550	5.5	550

Per facilitare la lettura del testo, è stata adottata la seguente nomenclatura (xyz) per i campioni utilizzati: il primo numero indica la prima temperatura di calcinazione, il secondo numero lo scambio ionico ed il terzo numero la temperatura della seconda calcinazione; in questo modo, il campione calcinato a 450, scambiato a pH = 5.5 e ricalcinato a 450 verrà indicato con la sigla 121.

4.3 Sintesi dei materiali microporosi: Preparazione della zeolite MTW

La zeolite MTW è stata preparata a partire dal seguente gelo di sintesi



I reagenti utilizzati per la sintesi di questi materiali sono riportati in tabella 6.

Tabella 4.5 Reagenti utilizzati nella sintesi della MTEABr

Composto	Casa Produttrice
NaOH	Carlo Erba
MTEABr	Fluka
SiO ₂	BDH
H ₂ O	/

Anche per quanto riguarda la sintesi della zeolite MTW la procedura di preparazione del gelo di sintesi è uguale a quella utilizzata per la preparazione della Silicalite-1 e 2. Per il campione preparato, il tempo di sintesi si aggira intorno a 5 giorni alla temperatura di 140°C.

4.4 Sintesi dei materiali microporosi: Preparazione della B-MFI

La B-MFI è stata preparata a partire dal seguente gelo di sintesi



variando opportunamente le composizioni dei reagenti al fine di ottenere catalizzatori con diverse caratteristiche.

I reagenti utilizzati per la sintesi di questi materiali sono riportati in tabella 7.

Tabella 4.6. Reagenti utilizzati nella sintesi della B-MFI

Composto	Casa Produttrice
NaOH	Carlo Erba
TPABr	Fluka
SiO ₂	BDH
H ₃ BO ₃	Fluka
H ₂ O	/

Tutti i catalizzatori sono stati preparati secondo al seguente procedura: una soluzione di NaOH viene aggiunta ad una soluzione di tetrapropilammonio bromuro (TPABr) e fatta reagire a temperatura ambiente per 1 ora; in seguito SiO₂ (BDH) viene aggiunta alla soluzione e infine si aggiunge il boro sotto forma di acido Borico H₃BO₃. La composizione molare del gelo di sintesi dei vari campioni sintetizzati in laboratorio viene riportata in tabella 4.7.

Tabella 4.7. Composizione molare del gelo di sintesi

Campione	Composizione del gelo di sintesi
BS3	1SiO ₂ -0.12Na ₂ O-0.08TPABr-0.066H ₃ BO ₃ -20H ₂ O
BS4	1SiO ₂ -0.08Na ₂ O-0.08TPABr-0.033H ₃ BO ₃ -20H ₂ O
BS5	1SiO ₂ -0.20Na ₂ O-0.08TPABr-0.132H ₃ BO ₃ -20H ₂ O
BS6	1SiO ₂ -0.10Na ₂ O-0.08TPABr-0.050H ₃ BO ₃ -20H ₂ O
BS7	1SiO ₂ -0.13Na ₂ O-0.08TPABr-0.080H ₃ BO ₃ -20H ₂ O

Dopo la reazione, il gelo di sintesi viene introdotto in una autoclave di teflon a 170°C per 48 ore [12]. I cristalli di zeolite così ottenuti vengono separati dall'acqua madre tramite una procedura di filtrazione lavati e asciugati a 120°C per 12 ore.

4.4.1 Trattamenti post sintesi

È stata esaminata l'influenza delle diverse procedure di attivazione dei materiali preparati in seguito ai trattamenti termici e allo scambio ionico

nonché ai trattamenti di deboronazione veri e propri. Il campione che verrà preso come riferimento per mostrare le varie procedure di deboronazione sarà il campione BS5 che in seguito verrà identificato con diverse sigle per indicare i trattamenti subiti. Il campione così preparato, è stato sottoposto a trattamento termico per la rimozione dell'organico a due diverse temperature 550°C per 8 ore (BS5-2) e a 450°C per 8 ore (BS5-1). Successivamente i campioni calcinati vengono sottoposti a scambio ionico a due diversi valori di pH: 10.5 e 5.5 tramite soluzioni acquose di sali di ammonio; lo scambio avviene in tre cicli che prevedono un tempo di 2 ore ciascuno a temperatura di 60°C. I campioni così ottenuti subiscono un ulteriore trattamento termico a 450°C e a 550°C.

4.4.2 Deboronazione

La deboronazione di campioni avviene tramite la procedura descritta da Centi et al.[2]. Il campione BS5 viene calcinato a 450°C (BS5-1) per 8 ore, dopo raffreddamento, viene posto di nuovo alla temperatura di 450°C in corrente di azoto in presenza di vapore saturo a 100°C per 16 ore. Dopo il raffreddamento, il campione così ottenuto viene trattato con una soluzione acquosa di HCl (pH=2.5) per 3 ore a temperatura ambiente per rimuovere il boro fuori dalla struttura della zeolite. Il campione verrà poi lavato con acqua deionizzata e scambiato con la soluzione a pH 10.5 e ricalcinato a 450°C. In tabella 9 sono mostrati i vari trattamenti fatti sui campioni e riportati come esempio sul campione BS5.

Tabella 4.8. Trattamenti del campione BS5

Campione	I° trattamento termico	Steaming	Trattamento HCl	pH scambio	II° trattamento termico
BS5	No	No	No	No	No
BS5-1	450	No	No	No	No
BS5-2	550	No	No	No	No
BS5-111	450	No	No	10.5	450
BS5-121	450	No	No	5.5	450
BS5-212	550	No	No	10.5	550
BS5-222	550	No	No	5.5	550
BS5-B	450	X	No	10.5	450
BS5-C	450	X	X	10.5	450

4.5 Sintesi dei materiali mesoporosi: Preparazione della MCM-41

Sono stati preparati diversi campioni di MCM-41 a partire da diverse miscele di sintesi e utilizzando diverse fonti di silice.

Tabella 4.9

Num. Campione	Gelo di sintesi	Fonte di silice
MCM-41 (a)	1 SiO₂- 0.15 Na₂O- 0.10 CTABr- 0.05 DTABr- 30 H₂O	Tixosil
MCM-41 (b)	0.14 TEAOH- 1 SiO₂- 0.12 CTABr- 30 H₂O	Zeosil
MCM-41 (c)	1 SiO₂- 0.15 Na₂O- 0.12 CTABr- 30 H₂O	Tixosil
MCM-41 (d)	1 SiO₂- 0.12 Na₂O- 0.10 CTABr- 0.10 DTABr- 40 H₂O	Fumed- 200

La tabella seguente riporta i reagenti utilizzati per la sintesi dei materiali:

Tabella 4. 10. Materiali utilizzati nella sintesi

Composto	Casa Produttrice
NaOH	Fluka
TEAOH	Sigma Aldrich
SiO ₂	BDH
DTABr	Fluka
CTABr	Fluka
H ₂ O	/

L'acqua di reazione viene utilizzata per sciogliere l'agente mineralizzante e l'organico, successivamente le due soluzioni vengono miscelate e lasciate reagire per qualche minuto, come ultimo componente viene aggiunta la silice. Il gelo di sintesi così preparato, viene fatto reagire per almeno 2 ore a temperatura ambiente in agitazione per permettere alla silice di solubilizzare. Successivamente il gelo viene posto in un'autoclave di tipo Morey e portato alla temperatura di reazione. Per quanto riguarda la sintesi dei materiali mesoporosi quale l'MCM-41 la temperatura di sintesi si è scelta intorno a 140°C. Trascorso il tempo necessario alla cristallizzazione, il solido viene separato dall'acqua madre tramite una classica procedura di filtrazione e successivamente asciugato ad una temperatura di 105°C.

4.5.1 Attivazione dei catalizzatori

La procedura di attivazione dei catalizzatori prevede un trattamento termico a che avviene a temperature comprese tra 450°C e 550°C per allontanare l'organico dalla struttura.

4.6 Caratterizzazione dei campioni

Subito dopo la preparazione, si passa alla caratterizzazione dei catalizzatori. Una caratterizzazione preliminare viene fatta utilizzando l'analisi diffrattometrica ai raggi X (tecnica XRD) che permette qualitativamente di identificare la presenza della fase cristallina desiderata o la eventuale presenza di altre fasi e quantitativamente di determinare il grado di purezza o di cristallinità del materiale ottenuto. Questo tipo di analisi viene condotto tramite un diffrattometro Phillips PW 1710 diffrattometro con radiazione CuK_α . Si passa poi alla identificazione della morfologia dei campioni tramite tecniche di microscopia. Questa tecnica è utilizzata per determinare la dimensione dei cristalli della zeolite e viene condotta tramite un microscopio a scansione elettronica del tipo JEOL JSM-T330-A.

Le tecniche termogravimetriche sono utili a determinare la stabilità termica dei materiali e viene effettuata tramite un analizzatore simultaneo NETSCH 409, che permette una registrazione simultanea delle curve TG, DTG, DSC con le seguenti condizioni operative:

- Atmosfera = aria
- Flusso = 5 cc/ min
- Intervallo di temperatura = 25-850°C
- Velocità di riscaldamento = 10°C/min
- Materiale del crogiuolo = allumina
- Sostanza di riferimento = caolino calcinato

In seguito a questi metodi di caratterizzazioni preliminari, si passa ad altre tecniche di caratterizzazioni più specifiche come per esempio le tecniche spettroscopiche quali l'RMN e l'IR che permettono di

caratterizzare l'intorno chimico di alcuni atomi presenti nei materiali (ad esempio il Silicio) o di determinare la presenza di alcuni gruppi funzionali presenti nel materiale. La descrizione dettagliata di queste tecniche di caratterizzazione fin'ora citate è riportate nel capitolo delle tecniche di caratterizzazione. . Le analisi allo stato solido per ^{15}N -NMR, ^{29}Si -NMR, sono state effettuate su uno spettrometro del tipo Bruker Avance 500. Per il ^{29}Si (99.4MHz), $6\ \mu\text{s}$ ($\theta = \pi/6$) è stato utilizzato con un tempo di ripetizione di 40 secondi mentre per l'analisi in Cross Polarization è stato usato un tempo di 5 ms. Per ^{15}N -NMR (50.7 MHz), $4\ \mu\text{s}$ ($\theta = \pi/6$) è stato utilizzato con un tempo di ripetizione di 50 secondi. Lo spettro del ^{129}Xe -NMR è stato ottenuto tramite uno spettrometro Bruker AMX 300 operante a 83.03 MHz. Lo Xenon iperpolarizzato, è prodotto in una cella a pompaggio ottico. La miscela Xe-He contenente 8-1000 Torr di Xe polarizzato a circa 1% della pressione totale di 1000 Torr viene alimentato con una portata di 70 cc/min sul campione tramite un tubo in plastica. Per il ^{11}B è stato utilizzato lo stesso spettrometro che lavora a 128.3MHz con una pulsazione di $5\ \mu\text{s}$ e un tempo di acquisizione di 5s prendendo come molecola di riferimento il BF_3OEt_2 . La determinazione della percentuale dei gruppi BO_4 è stata ottenuta moltiplicando l'area dei picchi di BO_4 per un fattore 1.3 e dividendo per la somma dei picchi BO_3 e BO_4 . Per l'analisi FT-IR è stato utilizzato un' apparecchiatura del tipo Bruker FT-IR Equinox 55 equipaggiato di un detector di tipo MCT e lo spettro è ottenuto con una risoluzione di 2cm^{-1} . La superficie dei catalizzatori e la distribuzione di pori è stata misurata con la tecnica ad adsorbimento di azoto utilizzando un porosimetro ASAP 2020. i campioni sono stati pretrattati sotto vuoto a 200°C per 12 ore. La superficie totale è stata

determinata tramite il metodo BET mentre l'area e il volume dei micropori è stato determinato tramite il metodo t-Plot in un range compreso tra 0.01 -0.04p/p₀. Il volume dei Mesopori è stato determinato tramite il metodo BJH.

5. Parte sperimentale :

Risultati e discussione

Le procedure di sintesi riportate nel capitolo precedente per quanto riguarda hanno permesso di ottenere per tutti i campioni preparati, la fase desiderata.

5.1 Caratterizzazione dei campioni di Silicalite-1

La tabella 1 riporta la fase ottenuta per tutti i sistemi di Silicalite-1 preparati: $w \text{ Na}_2\text{O} - 0.08 \text{ TPABr} - 1 \text{ SiO}_2 - p \text{ H}_2\text{O}$

Campione	w	p	pH	Fase ottenuta
S1**	0.02	20	10.25	MFI
S2*	0.12	20	11.24	MFI
S3	0.12	20	11.25	MFI
S4	0.16	20	11.30	MFI
S5	0.08	20	11.00	MFI
S6**	0.08	20	11.00	MFI
S7	0.04	20	11.21	MFI
S8	0.02	30	9.53	MFI
S9	0.02	30	9.53	MFI
S10	0.08	30	10.90	MFI
S11	0.02	30	10.00	MFI
S12	0.02	20	9.50	MFI
** Campione invecchiato a 30°C per 5 giorni				
* Campione invecchiato a 30°C per 1 giorno				

Appare chiaro come nella sintesi della Silicalite-1 l'intervallo di pH è molto ampio, va da un minimo di 9.53 ad un massimo di 11.24 per i sistemi contenenti idrossido di sodio ma la sua influenza è determinante soprattutto nella cinetica di cristallizzazione, infatti al diminuire del pH, il tempo di cristallizzazione aumenta e, come verrà mostrato in seguito di questo risentirà anche la morfologia dei cristalli della zeolite. Di seguito verrà riportato un diffrattogramma rappresentativo dei campioni di Silicalite-1 sintetizzati.

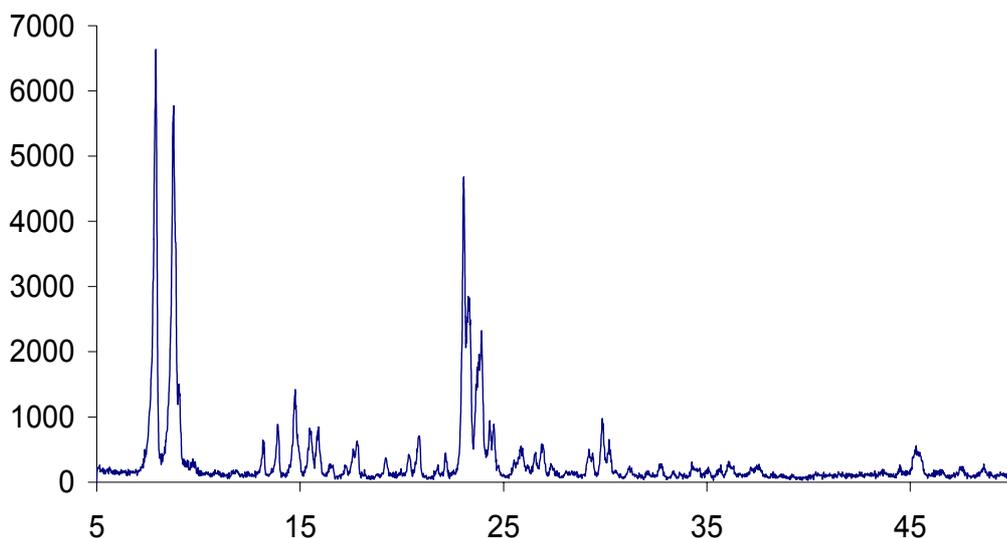


Figura 5.1. Diffrattogramma rappresentativo dei campioni di Silicalite-1

In seguito alle procedure di attivazione della Silicalite-1, le analisi di diffrazione ai raggi X hanno evidenziato il cambiamento di simmetria della cella unitaria in base al tipo di trattamento, post sintesi, subito dal catalizzatore.

La Silicalite ha la cella unitaria ortorombica, ma dopo il trattamento termico può avvenire il cambiamento della cella da ortorombica a monoclinica.

Il riflesso abbastanza intenso che si osserva per tutti i campioni a $2\theta = 24,4^\circ$ è indicativo della struttura della cella unitaria. In base al campione analizzato il suddetto riflesso è singolo o doppio. Il riflesso singolo è indice di una struttura ortorombica ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), il riflesso doppio indica, invece, una struttura monoclinica ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta > 90^\circ$).

In figura 2 è riportato il confronto di diffrattogrammi che evidenzia i cambiamenti della cella unitari in funzione del trattamento post sintesi. Il campione 1793**, riportato è rappresentativo del gruppo di catalizzatori studiati.

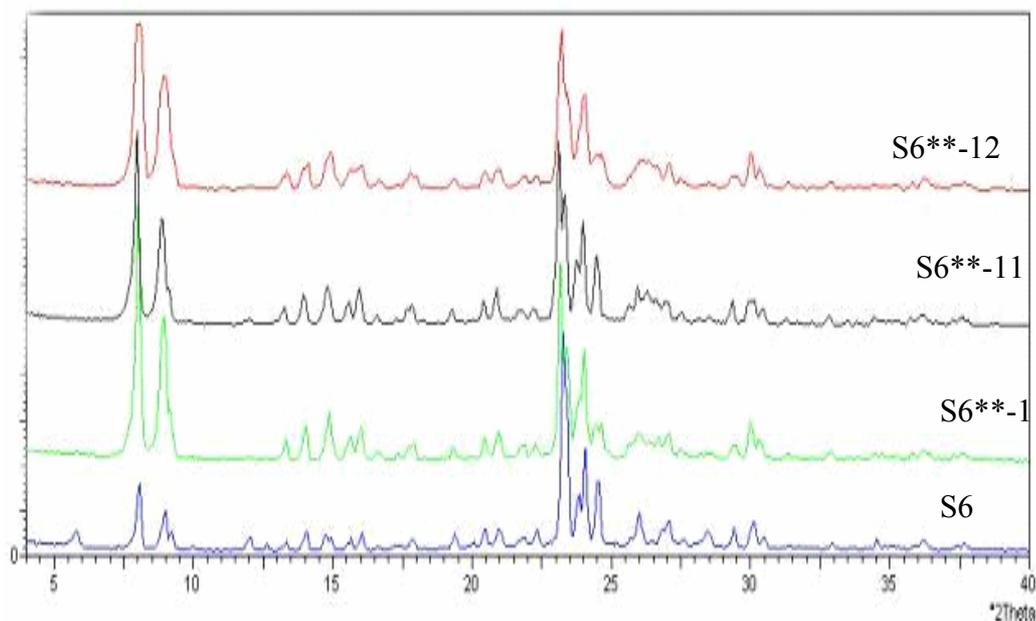


Figura 5.2. Effetto dello scambio ionico e della calcinazione sul cambiamento della cella da ortorombica a monoclinica

L'esatta morfologia e dimensione dei cristalli è determinabile tramite l'analisi SEM. All'aumentare dell'alcalinità del sistema di reazione, e quindi all'aumentare della concentrazione degli $[\text{OH}^-]$, il rapporto lunghezza/spessore dei cristalli si avvicina sempre più all'unità e la velocità di crescita dei cristalli lungo l'ascisse a aumenta. Questa

velocità di crescita dei cristalli nella direzione a è funzione della concentrazione di $[\text{OH}^-]$ nel sistema di sintesi poiché, all'aumentare della stessa, aumenta la concentrazione delle specie monomeriche [1,2].

La velocità di crescita dei cristalli lungo l'asse c è invece indipendente dall'alcalinità del sistema di reazione, poiché questa è strettamente legata alla formazione dei canali a 5 membri, tipica della struttura MFI. Pertanto, a pH di sintesi minori ($\cong 6.5$ nel caso del fluoruro di sodio) si ha una minore formazione delle specie monomeriche e, quindi, si ottiene una crescita dei cristalli solo lungo l'asse c , determinata proprio dalla formazione della struttura.

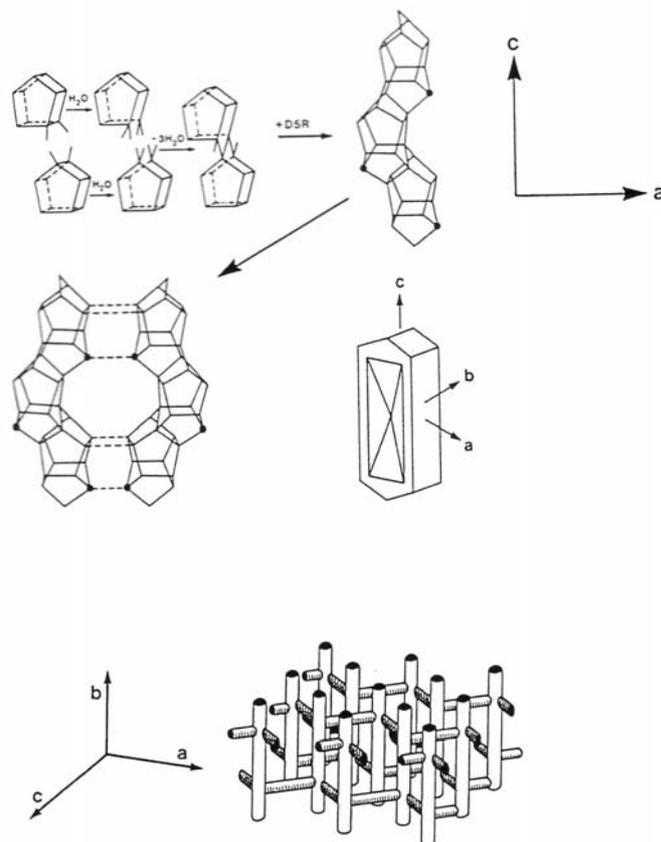


Figura 5.3. Modello della crescita dei cristalli di MFI [3-4]

Nelle Figure seguenti sono riportate le immagini SEM dei campioni di Silicalite-1 sintetizzati con i differenti agenti mineralizzanti.

Dalle immagini SEM dei campioni sintetizzati con l'idrossido di sodio (S9, S10, S4, S6**) è possibile osservare come la fonte di silice non influenzi in maniera eccessiva la morfologia (confronto tra (S9, S10 e S4, S6**), rispettivamente sintetizzati con silice fumed e con la silice precipitata BDH). Confrontando invece la dimensione dei cristalli tra i campioni S9, S10 Figura 4 e S6**, S4 Figura 5, sintetizzati con un differente quantitativo di agente mineralizzante, è possibile osservare come tale quantità influenzi notevolmente la dimensione degli stessi cristalli.

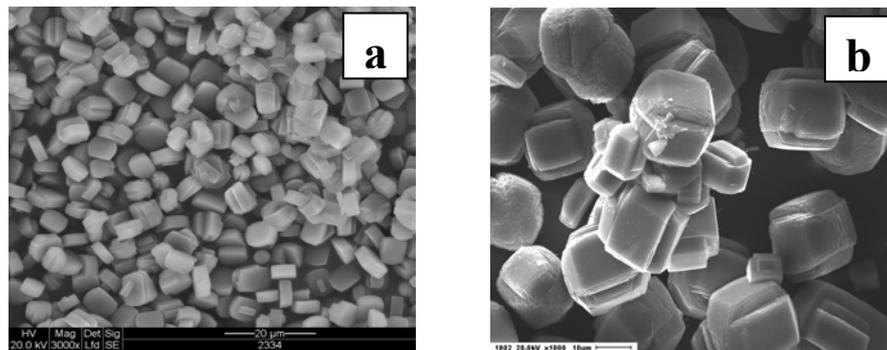


Figura 5.4. Immagini SEM dei campioni S9(a) e S10 (b)

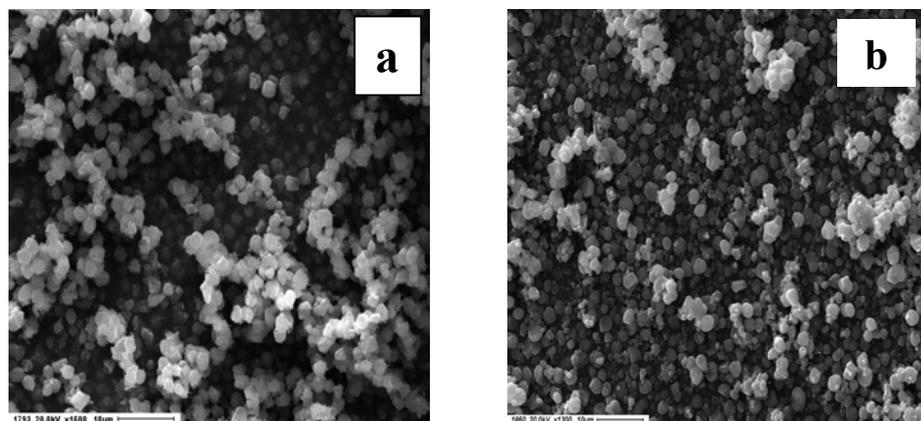


Figura 5.5. Immagini SEM dei campioni S4 (a) e S6** (b)

La dimensione dei cristalli di Silicalite-1 dipende dalla velocità di cristallizzazione del sistema di sintesi. A sua volta, tale velocità è funzione dell'alcalinità dello stesso sistema. All'aumentare della quantità di idrossido di sodio, aumenta la concentrazione delle specie $[\text{OH}^-]$ e, quindi, aumenta la velocità di cristallizzazione [5]. Ciò comporta la formazione di cristalli molto più piccoli quando la quantità di NaOH nel gelo di sintesi aumenta. In Tabella 4 sono riportate le dimensioni dei cristalli di Silicalite-1 per alcuni dei campioni sintetizzati al variare del quantitativo di idrossido di sodio nel gelo di sintesi.

Tabella 5.2. Proprietà dei cristalli di Silicalite-1 ottenute in ambiente alcalino

Campione	NaOH nel gelo	Morfologia dei cristalli	Dimensione dei cristalli [μm]
S6**	0,08	Sferoidi	~1.5
S5	0,08	Sferoidi	~4.5
S1**	0.02	Sferoidi	~65-94
S7	0.04	Sferoidi	~30-50
S3	0.12	Sferoidi	~0.7-1.0
S4	0.16	Sferoidi	~0.5
S10	0.08	Sferoidi	~5.0
S11	0.02	Sferoidi	~70-80

* **Il campione 1793 è stato invecchiato a temperatura di 30°C per 5 giorni.

La morfologia dei cristalli è definita come sferoidi irregolari, poiché in ambiente alcalino, come precedentemente spiegato, la crescita dei cristalli aumenta nella direzione *a*. Si può osservare come all'aumentare della quantità di idrossido di sodio nel gelo di partenza, la dimensione dei cristalli che si ottengono diminuisce. In Tabella 5 sono riportati le proprietà fisiche e la composizione chimica di alcune Silicaliti-1 preparate prese come riferimento, determinate rispettivamente tramite analisi di adsorbimento/desorbimento di azoto ed analisi elementare EDX.

Tabella 5.3 Proprietà chimico-fisiche delle Silicaliti-1 calcinate

Campione	BET [m ² g ⁻¹]	Volume dei Micropori [cm ³ g ⁻¹]	Na (%wt)	F(%wt)
S7	345	0,15	0,49	-
S6**	325	0,14	0,54	-
S3	328	0,14	0,90	-
S4	334	0,15	1,03	-

Le percentuali in peso relative alle quantità di sodio e di fluoro riportate in tabelle e determinate tramite EDX sono la media risultante tra tre esperimenti condotti separatamente

Come esempio di analisi di adsorbimento/desorbimento riportiamo il grafico del campione S1** (Figura 5.7) per i campioni di Silicalite-1.

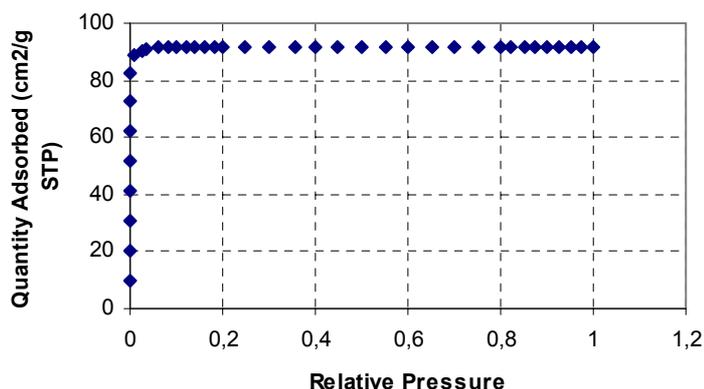


Figura 5.7. Porosimetria del campione S1**

È evidente come l'area superficiale per i campioni di Silicalite-1, ha valori pressoché uguali anche per quanto riguarda il volume dei micropori. Inoltre come appare dal grafico riportato in figura, tutte le curve di adsorbimento sono del tipo I come riportato in cap. 3 paragrafo 3.11. Il quantitativo di sodio nella struttura finale delle Silicaliti-1 sintetizzate in ambiente alcalino aumenta all'aumentare della stessa quantità introdotta nel gelo di sintesi.

5.1.1 Acidità dei campioni di Silicalite-1

Ulteriori analisi sono state condotte sui campioni di Silicalite-1 per quanto riguarda l'acidità poiché anche se l'acidità di questi materiali risulta essere molto bassa esistono delle piccole differenze che possono derivare sia dalla composizione del gelo iniziale ma soprattutto dalle procedure di attivazione. Le proprietà acido-base delle Silicaliti-1 sintetizzate sono state determinate tramite analisi TPD dell'ammoniaca. Per alcuni dei campioni più significativi delle Silicaliti-1 vengono riportati in tabella 6 i valori di acidità ricavati tramite analisi TPD.

Tabella 5.4.			
Campione	Acidità /10⁻⁵x mol NH₃ g⁻¹	Siti acidi molto deboli (%)	Siti acidi deboli (%)
S6**-111	7.15	25	75
S6**-121	5.53	35	65
S6**-212	5.07	30	70
S6**-222	5.30	39	61
S5-111	7.43	20	80
S5-121	7.00	30	70
S5-212	5.63	27	73
S5-222	4.02	32	68
S7-111	7.80	28	72
S7-212	5.86	35	65
S4-111	4.92	22	78
S4-121	4.55	27	73
S4-222	2.19	30	70

L'acidità totale del catalizzatore riportata in tabella 5 per tutti i catalizzatori è molto debole. Si può notare però che esiste una certa acidità totale maggiore per i catalizzatori calcinati a 450°C e scambiati con pH alcalino i quali presentano inoltre una maggiore quantità di siti acidi deboli. In particolare, di seguito è riportato il confronto tra l'analisi NH₃-TPD della Silicaliti-1 sintetizzata in ambiente alcalino (S6**) con le rispettive forme protoniche dello stesso campione (S6**-111) (Tabella 5.5).

Le temperature di desorbimento di ammoniaca superiori a 330°C sono generalmente attribuite alla presenza di forti siti acidi di Brönsted.

Tabella 5.5. Risultati analisi NH₃-TPD

Campione	mmol NH ₃ DES/g	Picco di desorbimento (Alta Temperatura) [°C]
S6** ⁻¹¹¹	0,0507	450
S6**	0,1065	384

Dalla Figura 5.8 è possibile osservare come per il campione S6** non sono presenti picchi di desorbimento ad alte temperature.

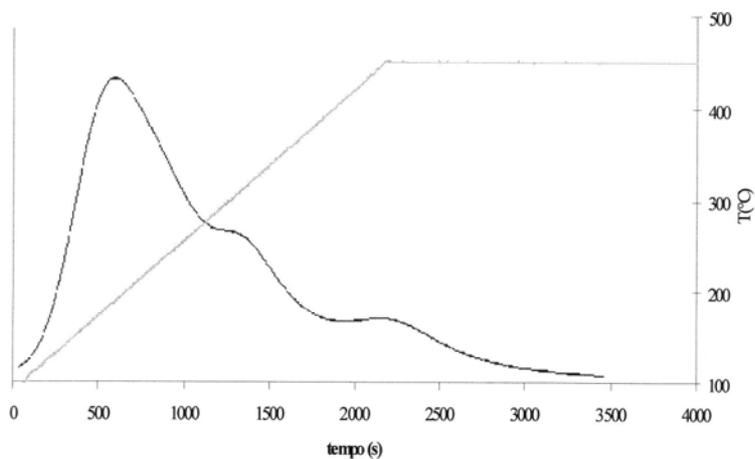


Figura 5.8. NH₃-TPD del campione S6**⁻¹¹¹

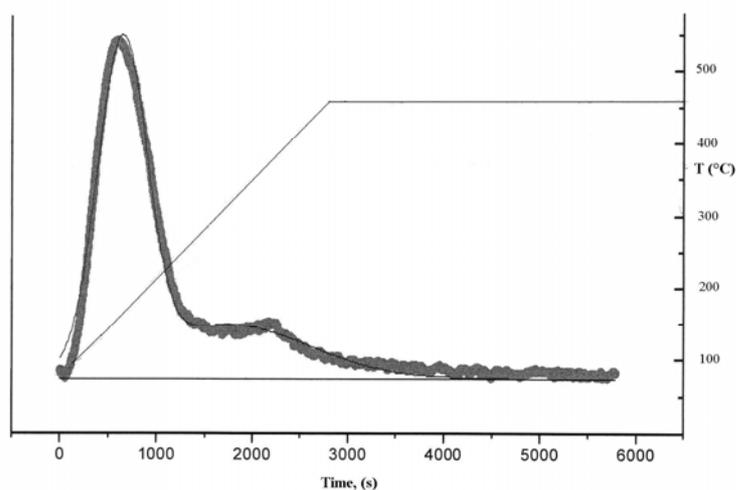


Figura 5.9. NH₃-TPD del campione S6**

La sintesi di materiali ad alto contenuto di silice, inoltre, genera una differente concentrazione di difetti sulla superficie dello stesso materiale prodotto, se condotta in ambiente più o meno alcalino [7]. Essendoci un minor grado di polimerizzazione della silice in ambiente meno alcalino, allora ci sarà una lenta crescita dei cristalli. La velocità di cristallizzazione è, quindi, molto più lenta rispetto a quella ottenuta in ambiente fortemente alcalino e produce materiali con un ridotto numero di siti difettivi. I materiali puramente silicici ottenuti in presenza di [OH]⁻ hanno tipicamente una ampia concentrazione di specie Q₃ che sono ben identificabili tramite l'analisi NMR e quella IR. Queste specie sono generalmente definite “difetti di connessione” tra le specie SiO₄ (silicio tetraedricamente coordinato) che, a seguito del trattamento di attivazione del materiale, “idealmente” dovrebbero condensare

eliminando acqua. A dimostrazione di ciò, è riportato di seguito gli spettri $^{29}\text{Si-NMR}$ dei campioni sintetizzati in ambiente alcalino (Figura 10) . La presenza dei Q_3 (terminali o vicinali) sulla superficie del campione S6^{**} calcinato (meglio evidenziabile dallo spettro in Cross Polarization) equivale a circa il 3% (a -102 ppm). La ragione fondamentale per cui i materiali sintetizzati in ambiente alcalino hanno più difetti è da ricercare nel pH di sintesi (generalmente intorno a 11) e nel fatto che il catione organico dell'agente direzionale di struttura (SDA), in assenza di altre cariche negative, controbilancia i gruppi Si-O^- legati da ponti idrogeno ai gruppi Si-OH . A pH più alti, la condensazione della silice è minore, la concentrazione dei gruppi Si-O^- è maggiore ed il loro forte legame idrogeno con i gruppi Si-OH è, inoltre, stabilizzato dal controcatone positivo del SDA. Come esempio sono riportati alcuni spettri RMN per uno dei campioni di Silicalite-1 in cui è possibile notare che la concentrazione dei siti Q_3 presenti sulla superficie del campione S6^{**} è relativa alla loro concentrazione totale, sia interna che esterna, ed è relativa anche ai gruppi che possono trovarsi in prossimità delle aperture dei canali della struttura MFI.

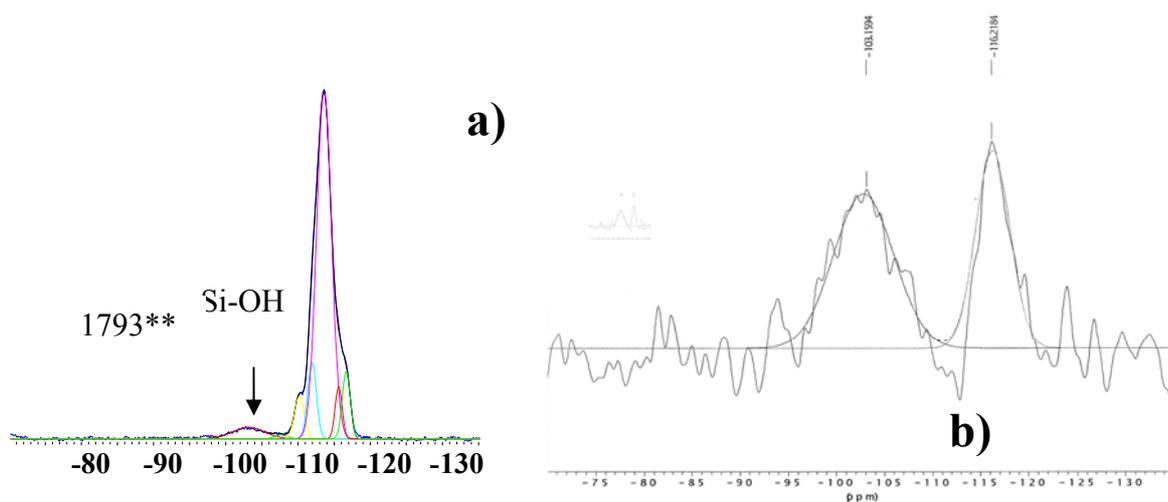


Figura 5.10. Spettro $^{29}\text{Si-NMR}$ del campione S6^{**} : (a) normale; (b) in Cross Polarization

5.4 Caratterizzazione dei materiali mesoporosi.

5.4.1 Analisi diffrattometrica ai raggi X.

Grazie a questo tipo di analisi si riesce ad individuare anche il grado di ordine in struttura dei campioni così da poterlo correlare con le sintesi fatte. Nei diffrattogrammi dei materiali mesoporosi è molto evidente il diverso ordine in struttura, dovuto alla diversa fonte di silice utilizzata in preparazione e ai diversi parametri di sintesi (tempi di invecchiamento e temperature di cristallizzazione diverse).

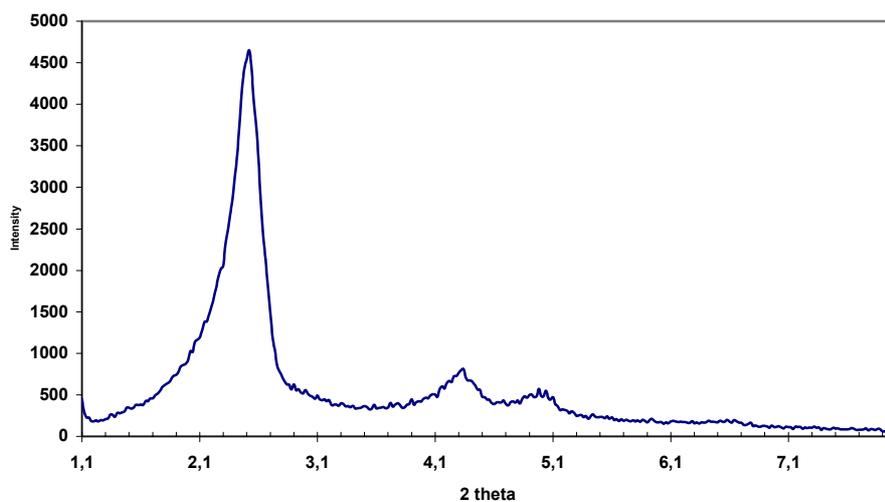


Figura 5.11: Diffrattogramma del campione MCM-41 (a)

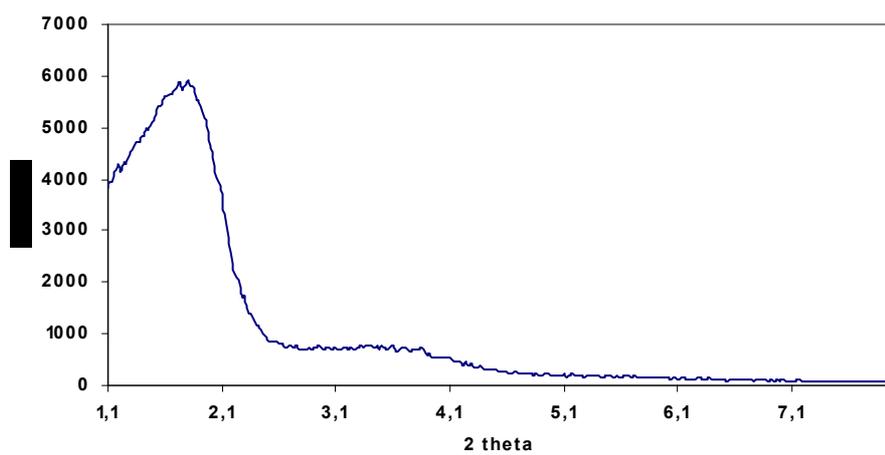


Figura 5.12: Diffrattogramma del campione MCM-41 (b)

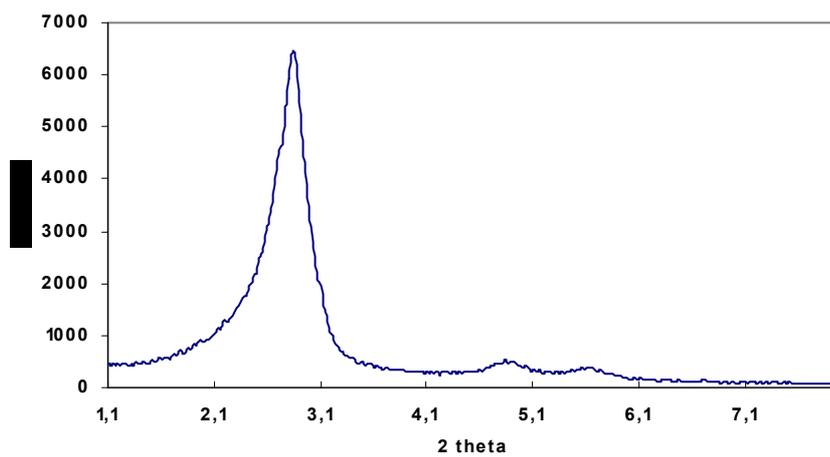


Figura 5.13: Diffrattogramma del campione MCM-41 (c)

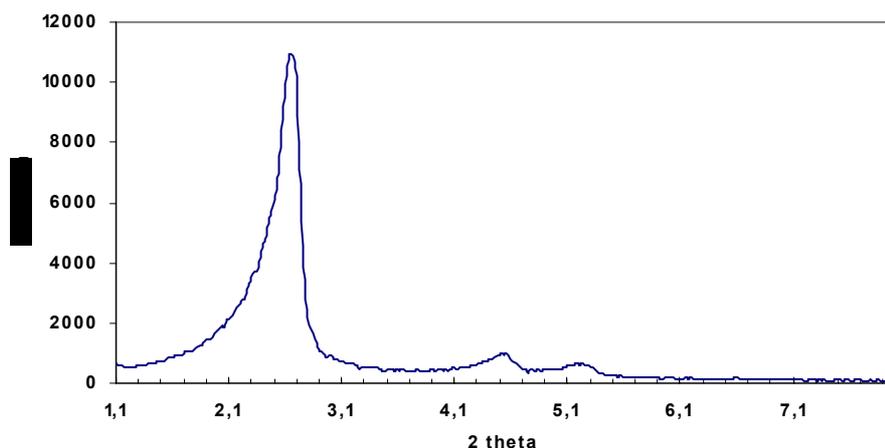


Figura 5.14: Diffrattogramma del campione MCM-41 (d)

Dai diffrattogrammi (figure 5.11, 5.12, 5.13) i campioni MCM-41 (a, c, d) mostrano il pattern tipico dei materiali MCM-41 a struttura esagonale ossia, il riflesso ad elevata intensità a valore 2 Theta molto basso (d_{100}) e tre riflessi seguenti a bassa intensità ad un valore di angolo elevato (d_{110} , d_{200} e d_{210}), al contrario il campione MCM-41 (b) (Figura 5.13) non è caratterizzato dalla presenza degli stessi riflessi e il pattern indica la formazione di una struttura poco ordinata. Questo tipo di andamento è attribuibile alla procedura di preparazione in quanto questo campione è l'unico a non essere stato sottoposto ad invecchiamento prima del trattamento idrotermale e inoltre all'utilizzo nella sintesi di Idrossido di tetraetilammonio che grazie al suo scarso potere mineralizzante tende a formare strutture irregolari e meno ordinate. Se compariamo i campioni che hanno la stessa composizione ma diversa fonte di silice (MCM-41 (a) e (d)), si nota come questo risulti essere un parametro importante ai fini dell'ordine in struttura. Questi campioni hanno subito un identico processo di invecchiamento mentre il campione MCM (d) ha subito un trattamento idrotermale più lungo. Dai diffrattogrammi emerge che il

campione (d) ha un maggiore ordine in struttura del campione (a) anche se il valore di intensità del primo riflesso è lo stesso.

5.4.2 Analisi morfologica mediante microscopia a scansione elettronica (SEM).

L'analisi SEM ci ha permesso di ottenere le immagini dei campioni, confermando come questi materiali non hanno una struttura cristallina..

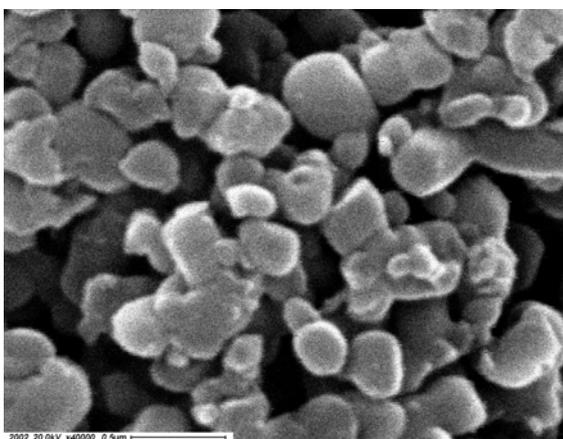


Figura 5.15 Foto SEM del campione MCM-41 (a).

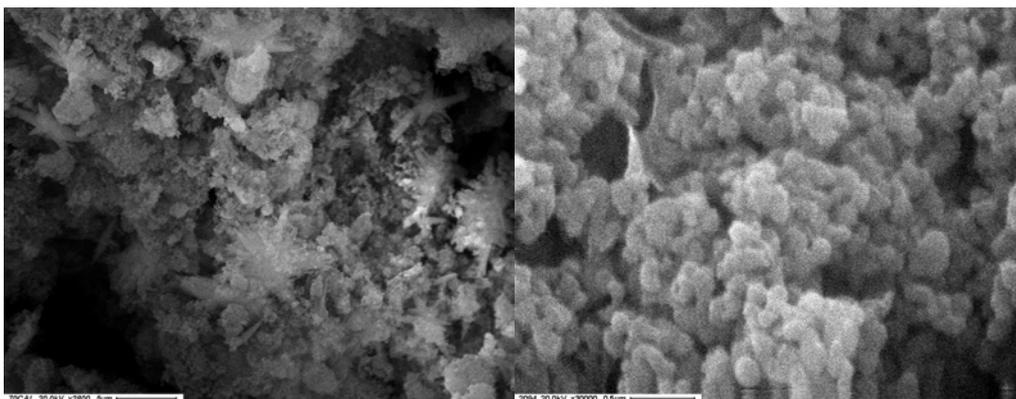


Figura 5.16: Foto SEM del campione MCM-41 (b)e (c).

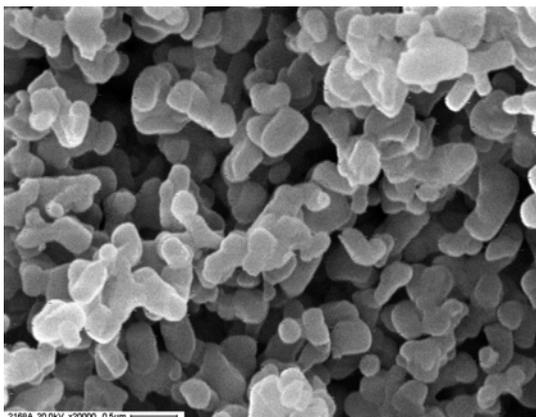


Figura 5.17: Foto SEM del campione MCM-41 (d).

5.4.3 Area superficiale determinata mediante metodo BET

Le aree superficiali dei campioni sono risultate estremamente elevate, superiori a $1000\text{m}^2/\text{g}$ tipiche dei materiali MCM-41:

Tabella 5.5. Aree superficiali e diametro dei pori dei campioni MCM-41

Campione	Area (m^2/g)	Diametro pori (\AA)
MCM-41 (a)	1238	23 – 25
MCM-41 (b)	1028	42
MCM-41 (c)	1321	16
MCM-41 (d)	1027	25

Se confrontiamo i catalizzatori preparati con la stessa fonte di silice e che hanno subito lo stesso trattamento di preparazione (MCM (a) e (c)) si nota che hanno differenti aree superficiali e dimensioni dei canali . Le differenze possono essere dovute alla composizione del gelo. Mentre nell' MCM (a) si sono utilizzati due templanti DTABr e CTABr a diversa catena di atomi di carbonio, nell' MCM (c) è stato utilizzato solamente il DTABr . Questo ha portato alla differenza nel valore

dell'area superficiale e nel diametro dei pori. Il catalizzatore MCM (c) mostra invece un'area molto elevata ($1321 \text{ m}^2/\text{g}$) i suoi pori hanno una dimensione di 16 \AA attribuibile all'utilizzo di DTABr, infatti il template con una catena carbonilica corta tende a dirigere la sintesi verso la formazione di mesopori di piccole dimensioni. Inoltre il tipo di silice influenza notevolmente anche la qualità della fase mesoporosa ottenuta.[14].

5.4.4 Proprietà acide dei catalizzatori (TPD)

Grazie alla tecnica di desorbimento in programmata di temperatura (TPD) utilizzando ammoniaca come molecola sonda, abbiamo determinato l'acidità dei siti dei campioni. Sono state così tratte informazioni sulla acidità e sulla forza acida dei siti contenuti in essi. Nelle seguenti figure sono riportati gli andamenti di desorbimento dei 4 campioni MCM-41:

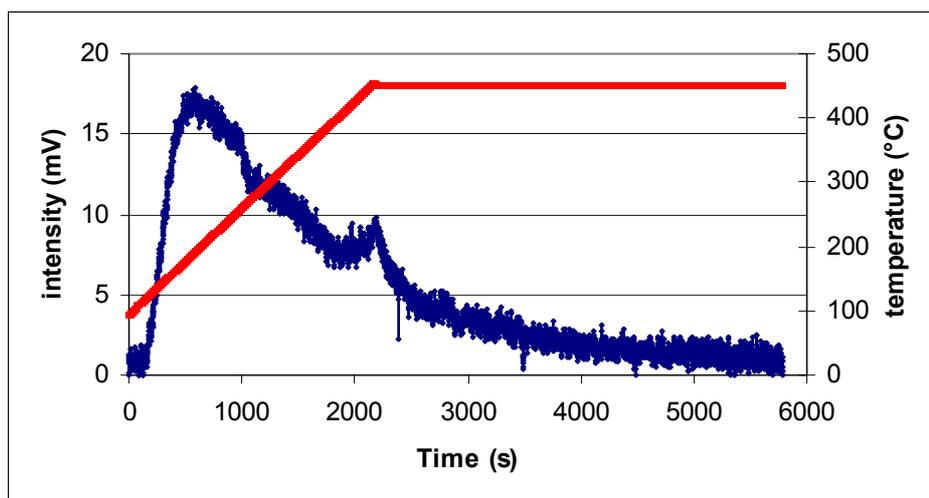


Figura 5.18 TPD del campione MCM-41 (a).

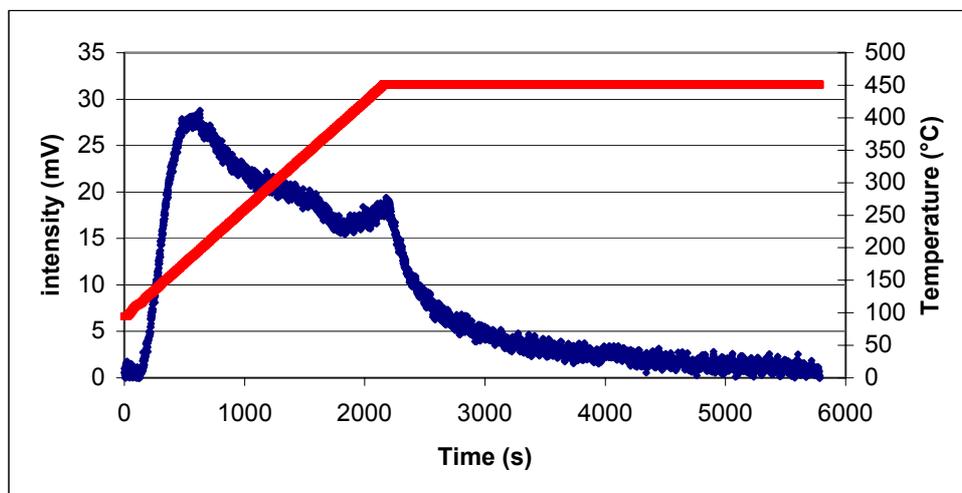


Figura 5.19 TPD del campione MCM-41 (c).

Vengono riportati in Tabella 3 il quantitativo di NH_3 desorbita dai campioni, la forza dei siti acidi (deboli, medi o forti) e il valore della temperatura in corrispondenza del massimo del picco di desorbimento.

Tabella 5.6. Acidità totale e forza dei siti acidi dei campioni MCM-41

Campioni	NH_3 desorbita (mol/g)	Siti acidi deboli ($^{\circ}\text{C}$)	Siti acidi medi ($^{\circ}\text{C}$)
MCM-41 (a)	$1,98 \cdot 10^{-4}$	178°C	246°C
MCM-41 (b)	$1,01 \cdot 10^{-4}$	173°C	273°C
MCM-41 (c)	$2,78 \cdot 10^{-4}$	176°C	264°C
MCM-41 (d)	$5,72 \cdot 10^{-5}$	185°C	-

Dai risultati ottenuti, possiamo dire che questi materiali mesoporosi sono molto poco acidi inoltre è evidente la mancanza di siti acidi forti. L'assenza di siti acidi forti è da attribuire alla composizione dei catalizzatori che è puramente a base di silicio. Inoltre data l'assenza di eteroatomi in struttura è ragionevole supporre che i siti acidi presenti siano siti acidi di Bronsted. Infatti i siti acidi di Lewis si attribuiscono in genere alla presenza di eteroatomi extra-framework [15]. Tuttavia i siti acidi forti influenzerebbero negativamente la reazione di trasposizione portando alla formazione di prodotti di rottura dell'anello. Dalla tabella emerge che la quantità di NH_3 desorbita dai catalizzatori è molto simile tranne per il campione (d) che sembra essere quello con minor caratteristiche acide. La presenza dei silanoli nei materiali mesoporosi preparati viene esaminata tramite la tecnica RMN del ^{29}Si che evidenzia la presenza di specie Si-OH, difetti del tipo Q_3 in tutti i campioni preparati. La Figura 45 mostra lo spettro RMN del campione MCM-41 (b):

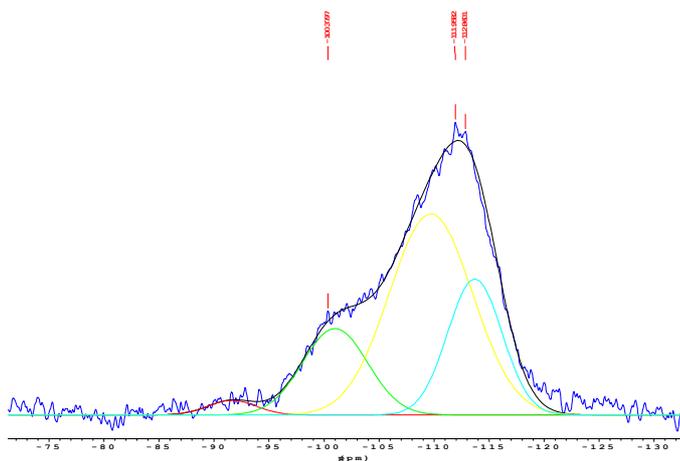


Figura 5.20. ^{29}Si -RMN per il campione MCM-41 (b)

È evidente come in questo campione sono presenti entrambi i tipi di silanoli Q₂ e Q₃ cioè silanoli geminali Si(OH)₂ e silanoli Si-OH. Questo viene riportato come immagine rappresentativa in quanto tutti gli altri campioni rispecchiano più o meno lo stesso andamento però con percentuali diverse dei silanoli. In tabella vengono riportate le percentuali dei difetti per i campioni MCM-41 (a) ed MCM-41 (d)

Tabella 5.7

Campione	% Si(OH) ₂	% Si-OH
MCM-41 (a)	3.10	24.59
MCM-41 (d)	3.37	20.21

È evidente che le percentuali dei difetti variano di poco nel caso dei silanoli geminali, mentre la variazione dei silanoli terminali è più marcata.

5.5 Caratterizzazione delle zeoliti di tipo MTW

5.5.1 Analisi diffrattometrica ai raggi X

L'analisi diffrattometrica ai raggi X ha permesso anche in questo caso di determinare con esattezza l'ottenimento della fase MTW ottenuta secondo la procedura di sintesi descritta nel capitolo 6. Nella figura seguente è riportato il diffrattogramma dell'unico campione di MTW preparato:

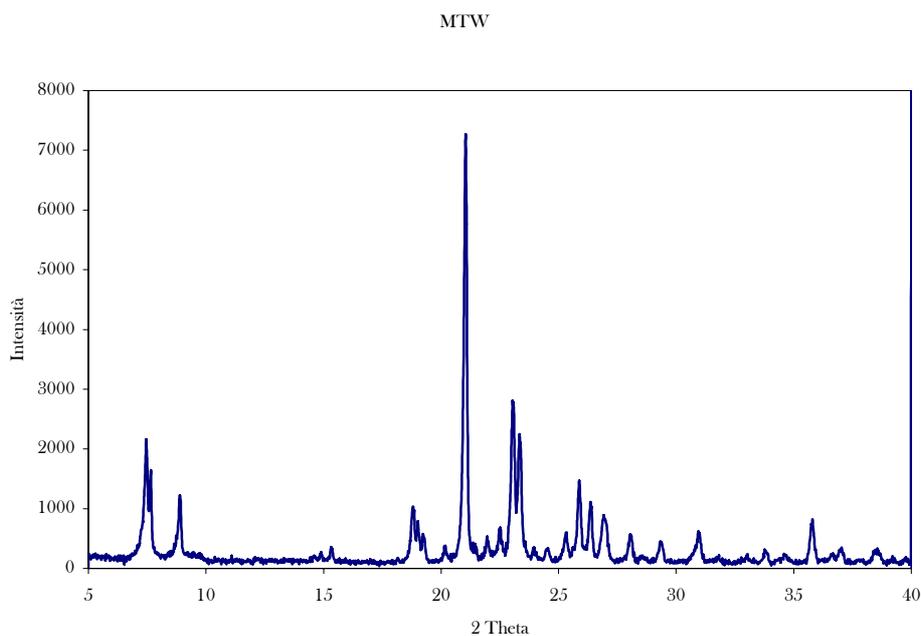


Figura 5.21. Diffratogramma del campione MTW

5.5.2 Analisi morfologica mediante microscopia a scansione elettronica (SEM).

L'analisi SEM ci ha permesso di ottenere delle immagini dei cristalli del campione e la rispettiva dimensione, confermando quanto osservato con la tecnica di diffrazione ai raggi x.

5.6 Attività catalitica

Lo scopo principale per cui sono stati sintetizzati i diversi tipi di materiali descritti precedentemente, risiede nel fatto che questi materiali avendo una bassa acidità e determinate caratteristiche chimico fisiche, possono essere utilizzati nella reazione di riarrangiamento di Beckmann in fase vapore. La reazione di trasposizione viene condotta in un impianto come descritto in figura 47:

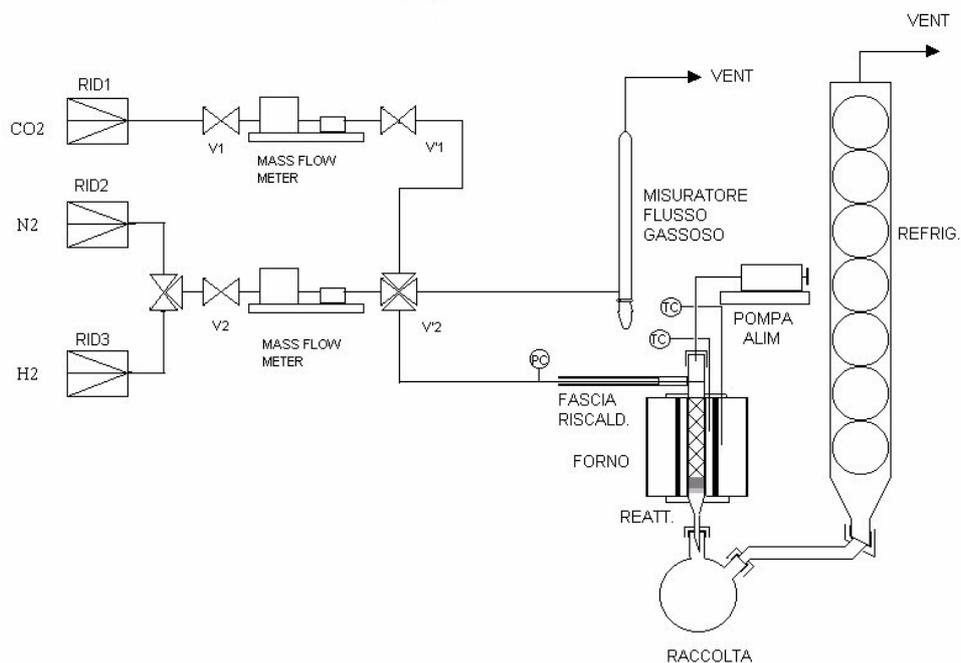


Figura 5.21. Schema dell'impianto per la reazione di riarrangiamento di Beckmann in fase vapore

L'impianto di laboratorio con il quale sono state condotte le prove catalitiche è del tipo a regime stazionario e consta di tre sezioni: una per il dosaggio dei reagenti, un microreattore inserito in una camicia termica ed una per la raccolta dei prodotti di reazione (Figura 5.21).

Prima della reazione i catalizzatori vengono preriscaldati nel reattore, a 350°C, sotto flusso di N₂ per eliminare eventuali tracce di umidità presenti. Le condizioni sperimentali standard per le prove catalitiche sono riportate di seguito:

- *TEMPERATURE DI REAZIONE = 300-350-400°C*
- *WHSV = 1,21 h⁻¹*
- *PRESSIONE ATMOSFERICA.*

In tabella 5.7 è indicata la composizione dell'alimentazione dei reagenti.

Tabella 5.7. Composizione dell'alimentazione dei reagenti espressa in rapporti molari

	OSSIMA	TOLUENE	METANOLO	AZOTO
ALIM.	1	12,9	3,54	13

5.7 Test catalitici sui catalizzatori di Silicalite-1

I test catalitici sui campioni di Silicalite-1 preventivamente attivati secondo le procedure descritte nel capitolo 6 paragrafo 1.2.1 hanno dato risultati significativi per quanto riguarda l'attività catalitica nella reazione di riarrangiamento di Beckmann. Di seguito vengono riportati i test catalitici per i campioni di Silicalite-1:

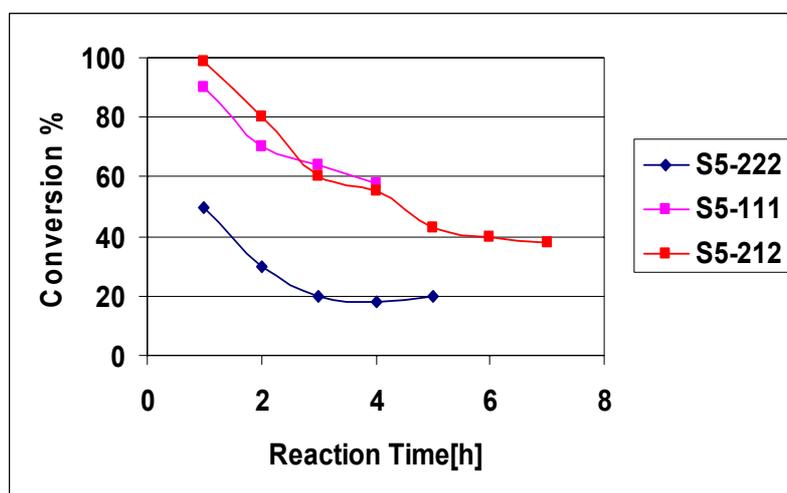


Figura 5.22. Conversione della Cicloesanossima per il campione S5

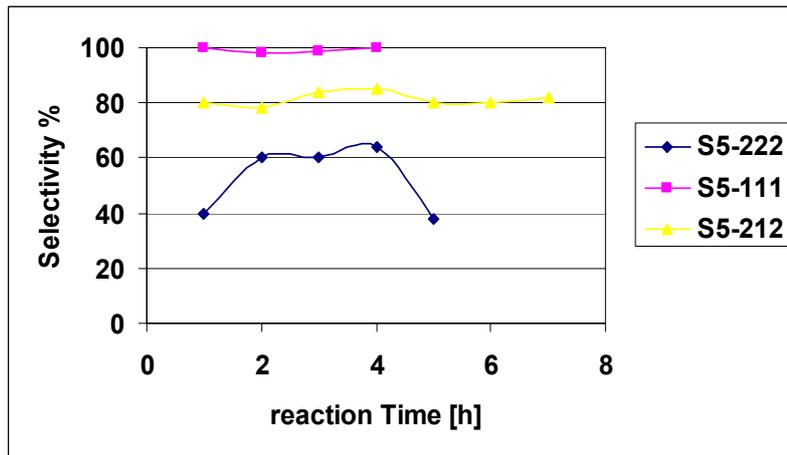


Figura 5.23. Selettività a Caprolattame per il campione S5

Per il campione 1875 la conversione maggiore si ha in seguito al trattamento 212 (vedi capitolo 6 paragrafo 1.2.1) dove si ha, rispetto agli altri due campioni trattati in maniera differente un maggiore tempo di vita del catalizzatore (figura 5.23) . Per quanto riguarda la selettività i risultati migliori si hanno per il campione 1875-111 , ma anche in questo caso si ha una veloce disattivazione del catalizzatore. Si nota come in entrambi i grafici sia la conversione che la selettività sono molto basse per il campione attivato secondo la procedura 222 (Figura 5.24); ciò è dovuto probabilmente ad una minore presenza di siti difettivi o anche alla presenza di tipi di difetti che provocano la disattivazione del catalizzatore.

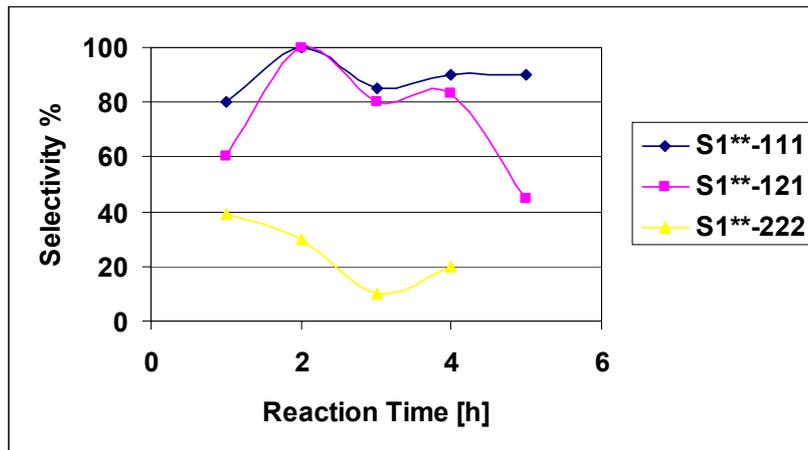


Figura 5.24. Conversione della Cicloesanonossima per il campione S1**

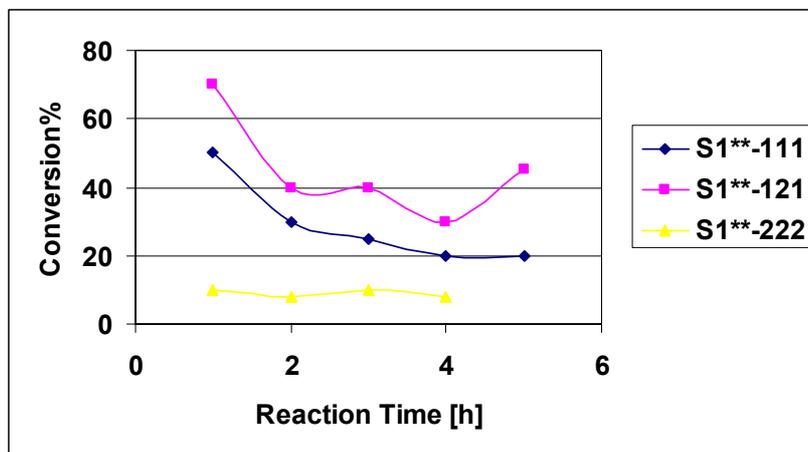


Figura 5.25. Selettività a Caprolattame per il campione S1**

Anche per il campione 1803** nel caso del trattamento di attivazione 222, sia la conversione che la selettività sono molto basse mentre i campioni che subiscono il trattamento 111 due comportamenti opposti in quanto la conversione si attesta comunque tra 45- 20 % mentre la selettività è compresa tra l'80 e l'85%. Lo stesso succede, anche se in maniera meno accentuata nel campione 1803** attivato con la procedura 121. Si ha sempre un comportamento opposto tra la conversione e la selettività poiché per la conversione si passa da un massimo di 70% ad un minimo del 45% mentre per quanto riguarda la selettività si va da valori intorno al 60% fino a valori del 40% ma in questo intervallo di

tempo di passa per un massimo della selettività all' 85% intorno alla 2 -3 ora di reazione. Anche per questo campione si ha un tempo di disattivazione molto rapido.

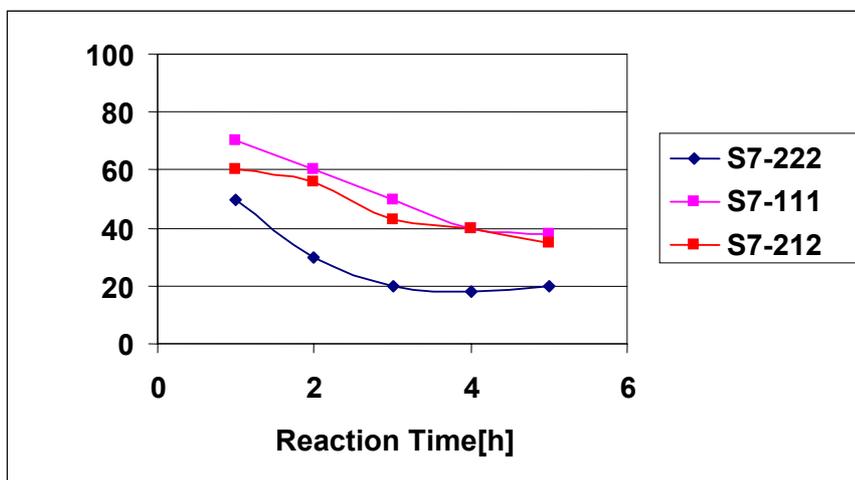


Figura 5.26. Conversione % della Cicloesanonossima per il campione S7

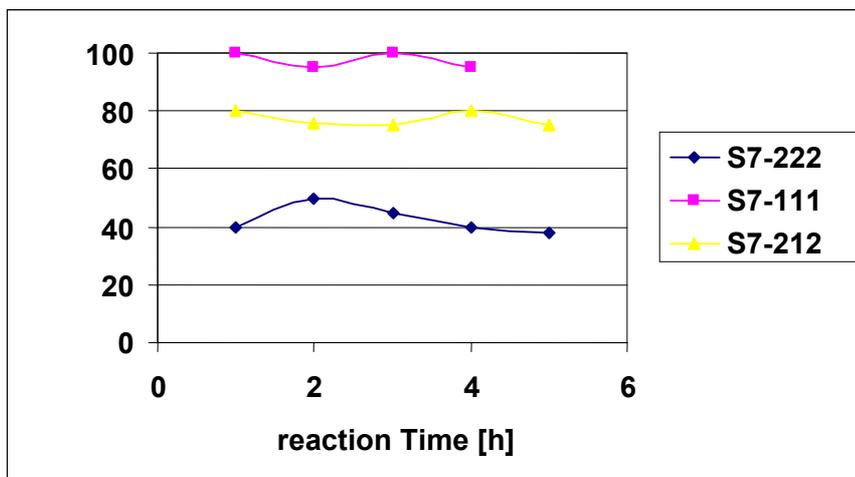


Figura 5.27. Selettività% a caprolattame per il campione S7

Come per i campioni visti in precedenza, anche in questo caso è il campione attivato con la procedura 111 a dare i risultati migliori di conversione e di selettività. Per il campione 1877 la conversione va da un massimo del 70% ad un minimo del 40% mentre i valori di selettività

si mantengono comunque elevati ma anche in questo caso si ha veloce disattivazione.

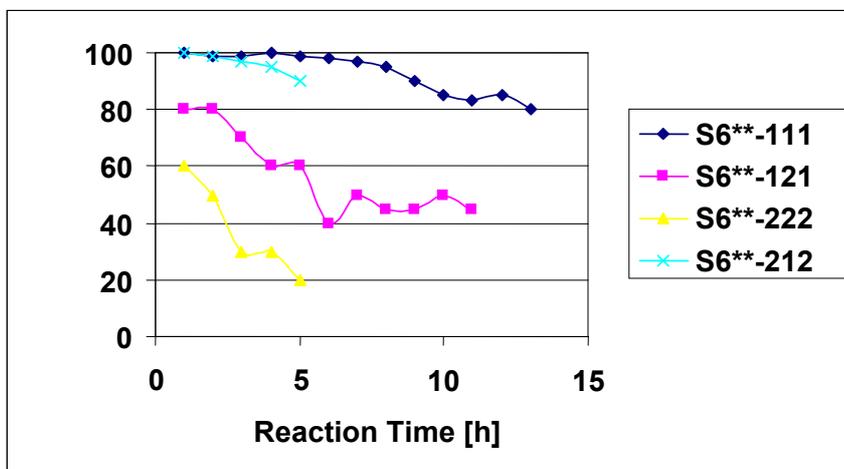


Figura 5.28. Conversione % della Cicloesanonossima per il campione S6**

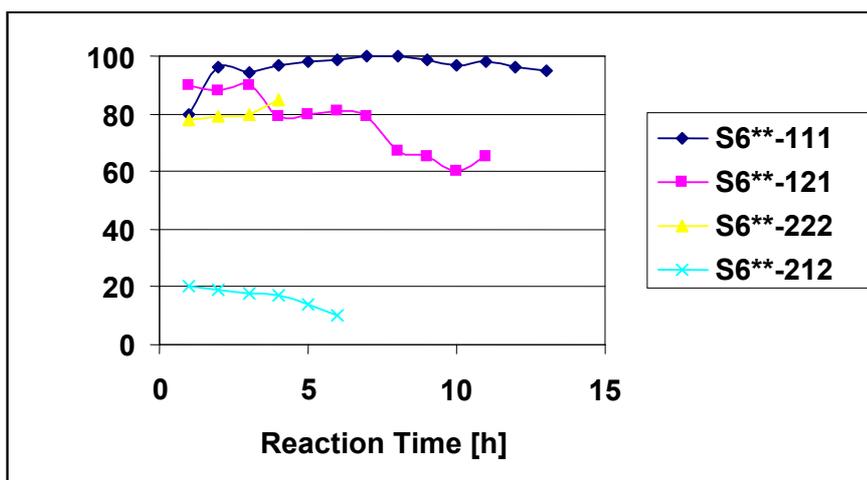


Figura 5.29. Selettività % a Caprolattame per il campione S6**

Analizzando le figure 54 e 55 per il campione S6**, si possono notare ottimi valori di selettività e conversione. Si nota inoltre una minore velocità di disattivazione. La conversione del catalizzatore attivato secondo la procedura 111 ha dato valori di conversione che non scendono mai sotto l'80% per tutta la durata della prova che in questo grafico è riportata fino alla dodicesima ora di reazione. Si può notare inoltre come tutti i catalizzatori che subiscono un trattamento termico ad

alta temperatura mostrano una più alta velocità di disattivazione. I catalizzatori attivati secondo la procedura 121 in cui si ha lo scambio a pH acido i valori di selettività e conversione diminuiscono rispetto a quelli scambiati a pH alcalino indice che lo scambio porta ad alcune variazioni della quantità e delle specie dei silanoli responsabili dell'attività catalitica. La tabella 5.8 riassume l'attività catalitica dei campioni analizzati in precedenza:

Tabella 5.8. Attività catalitica per i campioni di Silicalite-1

Campione	% Max. Conversione	% Max. Selettività
S5-222	45	~40
S5-121	90	~100
S5-212	95	~80
S1**-111	85	50
S1**-121	60	70
S1**-222	40	~10
S7-222	45	~40
S7-111	70	~95
S7-212	60	~80
S6**-111	100	97
S6**-121	80	90
S6**-222	60	~80
S6**-212	~97	20

5.9 Test catalitici sui materiali mesoporosi

Anche per i materiali mesoporosi è stata studiata l'attività nella trasposizione di Beckmann. Sono stati rilevati i valori di conversione di

cicloesanonossima, la selettività in caprolattame. Di seguito si riportano i grafici dell'attività catalitica.

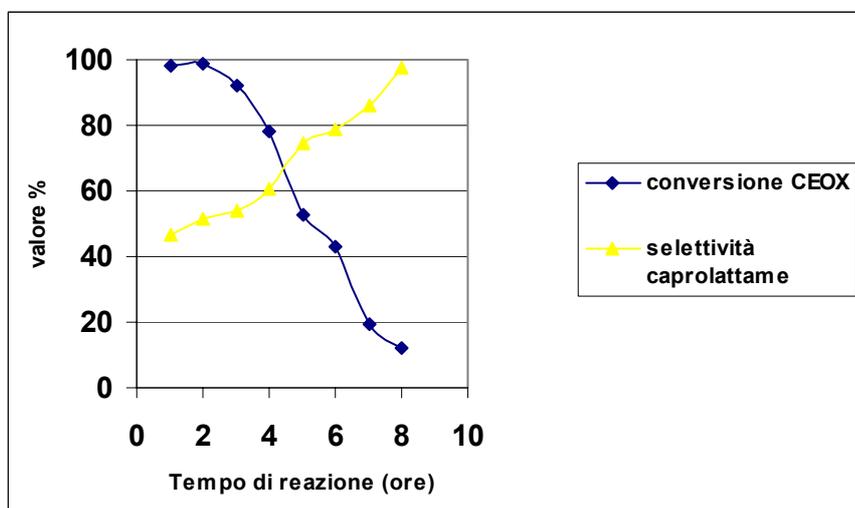


Figura 5.30. Attività catalitica del campione MCM-41 (a)

Il catalizzatore MCM-41 (a) mostra un andamento di conversione di cicloesanonossima alla prima ora del 100% ma già dopo 4 ore scende al 75%. Dopo solo 8 ore di reazione il catalizzatore non converte più del 10% di reagente. La selettività in caprolattame è pari al 40 % ad inizio reazione e cresce abbastanza linearmente toccando il 90% all'ultima ora, questo indica che molti siti non selettivi vengono ricoperti e rimangono solo i siti attivi più selettivi. La resa in caprolattame non è elevata ma risulta la migliore rispetto agli altri catalizzatori mesoporosi, rimane stabile circa al 50 % e inizia a scendere verso la quinta ora di reazione.

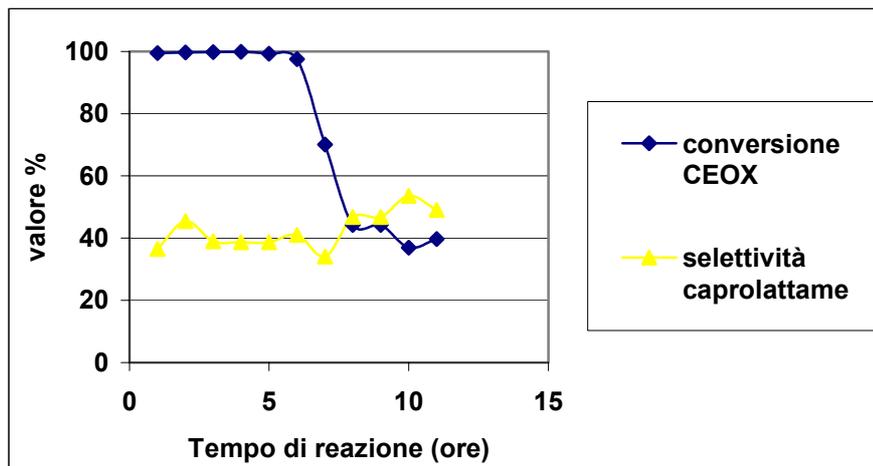


Figura 5.31. Attività catalitica del campione MCM-41 (b)

Per quanto riguarda l'attività catalitica il catalizzatore MCM-41 (b) sembra il catalizzatore più promettente tra gli MCM-41 provati. La conversione della Cicloesanonossima è infatti del 100% fino alla sesta ora di reazione poi subisce un calo nelle ore successive e si stabilizza a 40% fino alla undicesima ora. La selettività in caprolattame è abbastanza stabile in quanto parte da 40% ed arriva a 50 % alla fine della reazione. La resa di reazione mostra valori iniziali del 40% fino a scendere al 20% alla fine della prova.

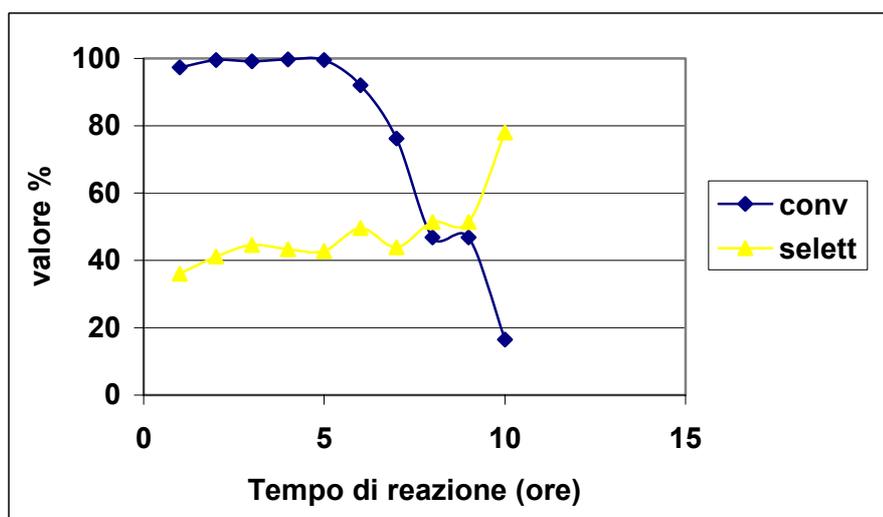


Figura 5.31. Attività catalitica del campione MCM-41 (c)

Il catalizzatore MCM-41 (c) mostra una conversione del 100% fino alla quinta ora scemando poi linearmente a 15% alla decima ora (ultima ora di reazione). La selettività ha mostrato valori in partenza pari al 35% crescendo fino a toccare il 90%. La resa di reazione è stabile sul 40% ma alla sesta ora inizia a scendere fino a valori poco superiori al 10% alla decima ora.

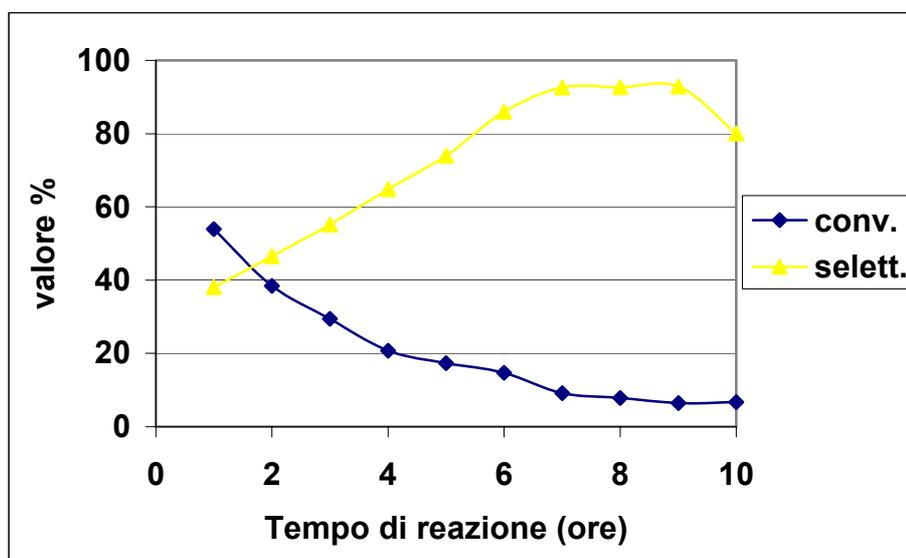


Figura 5.32. Attività catalitica del campione MCM-41 (d)

Le prestazioni catalitiche del materiale MCM-41 (d) sono le peggiori. Il tempo di vita è pari a 7 ore, la conversione ha un valore iniziale del 55% e scende ad un valore dell'8% all'ultima ora di reazione. La selettività è simile a quella dell'MCM-41 (c) ossia parte da 40% all'inizio della reazione ed arriva a 90%. La resa è pessima in quanto ha un valore iniziale del 20 % e già dopo sole 5 ore tocca il 10%. Un altro dato che conferma che questo catalizzatore non è adatto a questo tipo di reazione è l'elevata selettività nei confronti del cicloesanone (sottoprodotto).

Facendo una più approfondita analisi, si confrontano i vari catalizzatori (Figura 5.33). Il campione MCM-41 (b) mostra una conversione più elevata nel tempo anche se ha canali di dimensioni maggiori rispetto agli altri, questo sta a dimostrare che quando i canali non svolgono selettività di forma, la presenza di una macrostruttura più o meno ordinata non è determinante.

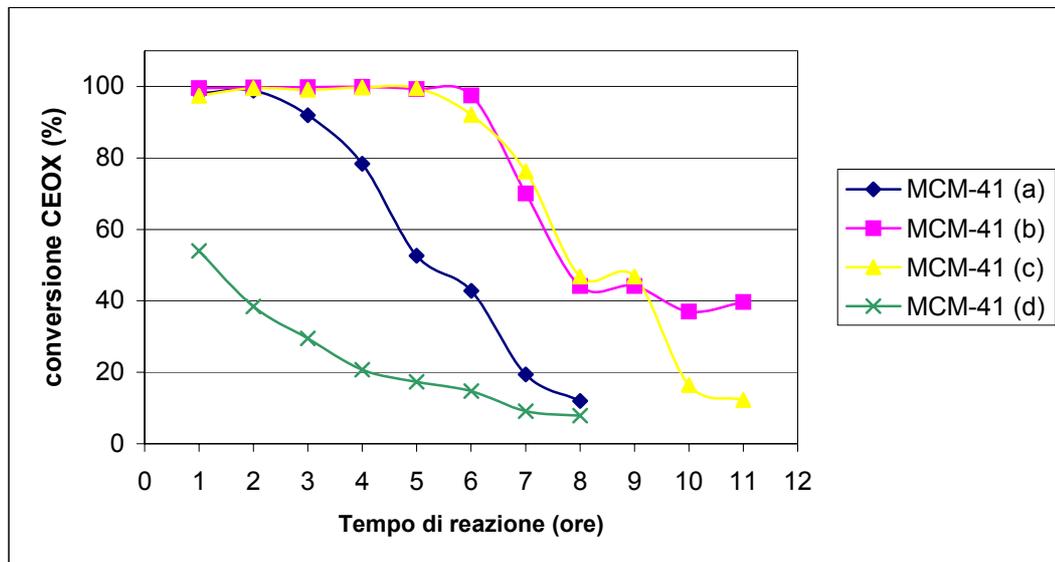


Figura 5.33. Confronto dei valori di conversione per i campioni di MCM-41

Confrontando i i catalizzatori che hanno lo stesso diametro dei pori ma fonte di silice diversa MCM-41(a) e MCM-41(d):

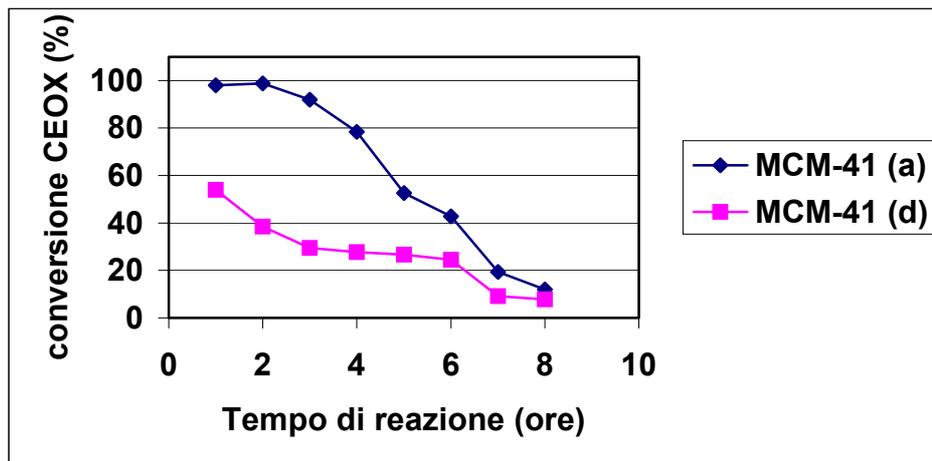


Figura 5.34. Confronto dei valori di conversione tra il campione MCM-41 (a) e MCM-41 (d) con diversa fonte di silice

In accordo con Cambor et. al [9] quando vi sono pochi silanoli interni la conversione è minima mentre al crescere di questi la conversione aumenta. Quindi questo spiega il motivo per il quale pur avendo lo stesso diametro dei pori la conversione di questi due catalizzatori ha un diverso andamento. Inoltre tra i due catalizzatori vi è una sostanziale differenza in termini di area superficiale ((a): $1573\text{m}^2/\text{g}$ mentre (d): $1028\text{m}^2/\text{g}$), questo può suggerire che la distribuzione dei siti sulla superficie sia molto diversa e che il campione (a) avendo a disposizione un'area maggiore abbia una distribuzione dei siti più adeguata. È importante però evidenziare che la conversione per il campione (a) anche se molto elevata all'inizio, tende a calare e raggiungere il valore del campione (d) nello stesso intervallo di tempo. Se prendiamo in considerazione anche l'ordine in struttura, da questo confronto può emergere che l'aver una struttura più ordinata non porta nessun beneficio alla catalisi della nostra reazione.

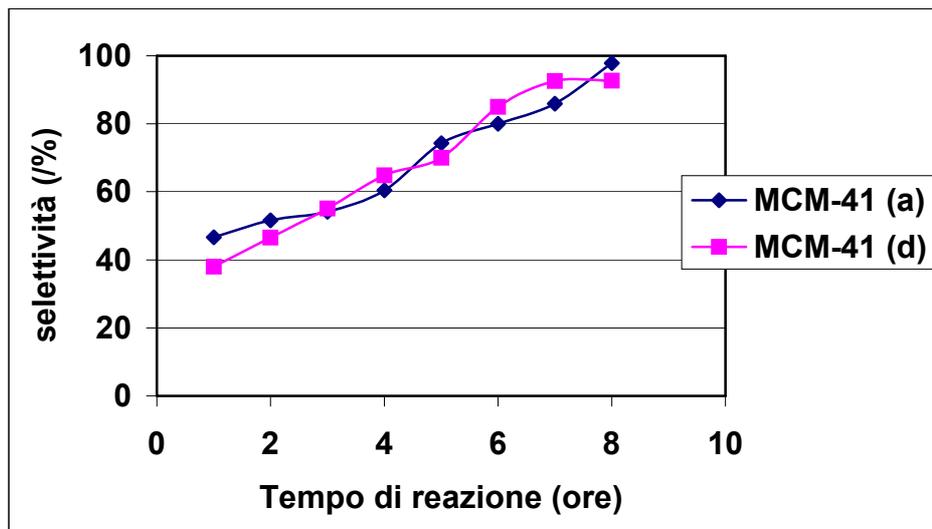


Figura 5.35. Confronto della selettività a Caprolattame per i campioni MCM-41 (a) e MCM-41 (b)

Si può notare che entrambi i campioni (figura 5.35) mostrano circa lo stesso andamento di selettività, possiamo spiegare questo, rapportato al differente andamento della conversione, con la diversa distribuzione dei siti acidi. Infatti il campione MCM-41 (a) contiene due tipi di siti acidi che favoriscono sia la formazione di caprolattame, ma anche quella dei sottoprodotti legati alla presenza di siti acidi più forti (cicloesanone e penten- nitrile).

5.10 Test catalitici per i catalizzatori di tipo MTW

Anche per i catalizzatori di tipo MTW sono state condotte le prove catalitiche per la reazione di riarrangiamento di Beckmann in fase vapore. In figura 73 vengono riportati i risultati delle prove catalitiche effettuate sui campioni MTW (111, 121, 121 attivati secondo la procedura descritta nel capitolo 6 paragrafo 6.6.1 i dati sono riferiti alla prima ora di reazione anche perché i catalizzatori subiscono un veloce disattivazione.

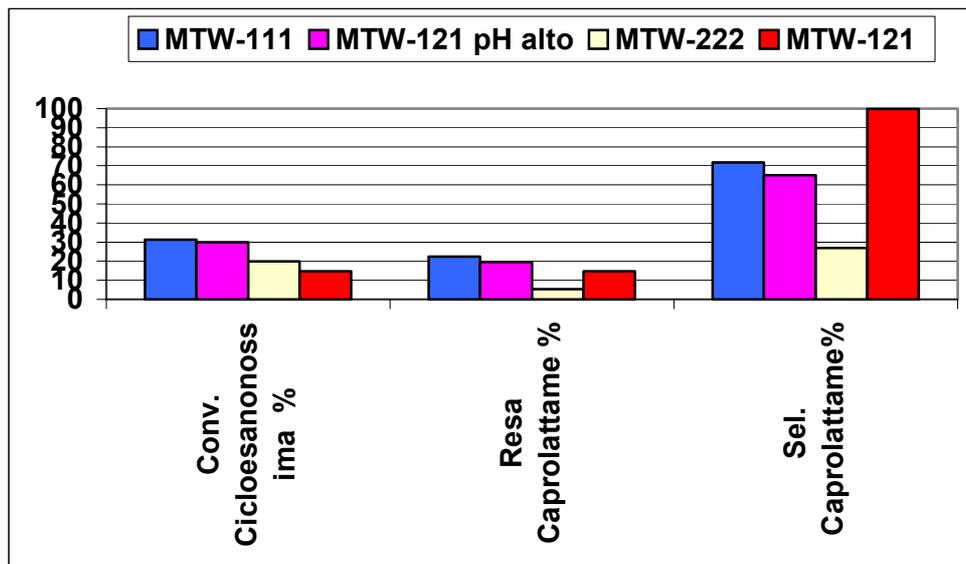


Figura 5.36. Conversione della Cicloesanonossima, resa e Selettività a Caprolattame dei catalizzatori MTW riferite alla prima ora di reazione

Il valore di conversione di ossima riscontrato per MTW-111 è del 31%, mentre per il campione MTW-121 è del 15%. I valori di selettività in caprolattame per i due campioni sopraccitati sono rispettivamente del 72% e del 99%. I valori di selettività in caprolattame e di conversione dell'ossima mostrati dal campione MTW-121 a pH alto sono molto simili a quelli di MTW-111.

Il campione MTW-222 presenta i valori peggiori di attività catalitica. Queste differenze confermano le ipotesi fatte sulla capacità della soluzione di scambio e della temperatura di calcinazione di modificare alcune proprietà chimico fisiche di questi materiali. Infatti i campioni 111 e 121 a pH alto presentano andamenti quasi identici, probabilmente in fase di scambio avviene la formazione di gruppi silanolicci più idonei alla reazione di trasposizione di cicloesanonossima a caprolattame, cosa che non avviene per gli altri campioni.

Il campione MTW-121 presenta un andamento catalitico nettamente migliore rispetto a MTW-222 perché in quest'ultimo caso la

calcinazione a 550°C ha modificato notevolmente i gruppi silanolicici a causa della condensazione. La condensazione dei gruppi silanolicici riduce la quantità e la natura dei silanoli vicinali che condensano formando siti Si—OH isolati e gruppi Si—O—Si non idonei alla trasposizione di Beckmann in fase vapore.

Gli andamenti catalitici, per tutti i campioni MTW, dopo la prima ora di reazione sono probabilmente inficiati dalle maggiori dimensioni dei canali rispetto a quelli della Silicalite-1. I risultati hanno mostrato la presenza di caprolattame e di cicloesanonossima all'interno del materiale quindi, tale prova dimostra la capacità del materiale di ritenere al suo interno le molecole alimentate e i prodotti di reazione influenzando negativamente le prestazioni catalitiche.

5.11 Catalizzatori con ottime performance.

Un ulteriore confronto dei risultati dei test catalitici, viene fatto confrontando i risultati migliori ottenuti per ogni classe di campioni.

Tabella 5.9. Confronto dei catalizzatori con elevata attività catalitica.

	Campione	% Conv.	% Selett.	Tempo di disatt. [h]
Silicalite-1	1793-111	100-95	85-97	> 12
	1793-121	80-40	90-60	12
	1793-222	60-20	80	5
Silicalite-2	2051	100-95	80-90	>12
MCM-41	MCM-41 (b)	100-40	40-70	10

È evidente come i catalizzatori che hanno dato le migliori prestazioni sono quelli di Silicalite-1 e Silicalite-2, ma anche qui bisogna fare una

differenza in quanto come si è visto nel paragrafo precedente 7.8 la Silicalite-2 non è completamente pura e inoltre la sintesi risulta essere più difficile rispetto a quella della Silicalite-1. In base a queste osservazioni si può affermare che il migliore catalizzatore è costituito proprio dalla Silicalite-1 che mostra degli ottimi valori di conversione, di selettività e un più lungo tempo di vita. In base a questi risultati sono stati condotti ulteriori test catalitici sul campione di Silicalite-1 (S6) per controllare più in dettaglio l'attività catalitica in funzione del tempo di disattivazione. I test catalitici sono stati condotti per un tempo molto più lungo infatti la figura seguente mostra l'attività catalitica del campione S6** fino a 40 ore di reazione.

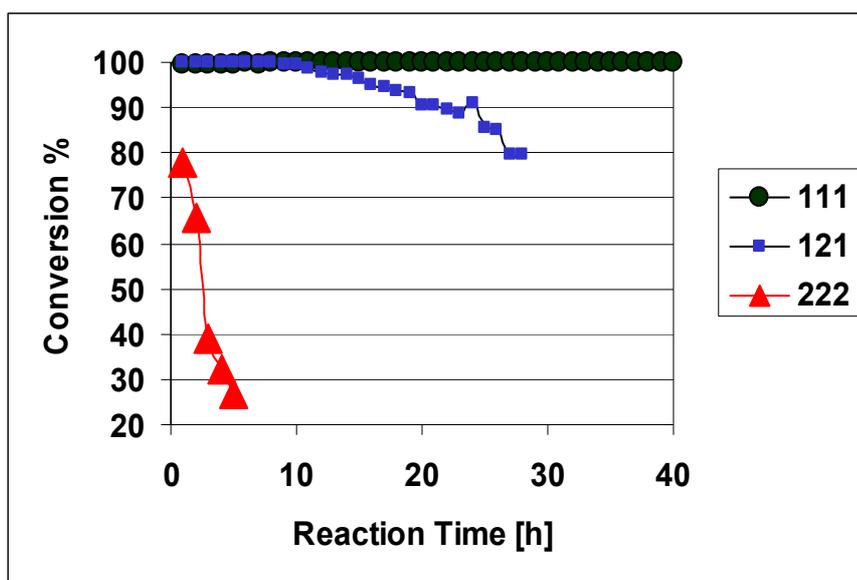


Figura 5.36. Conversione della Cicloesanossima per il campione S6** fino a 40 ore di reazione

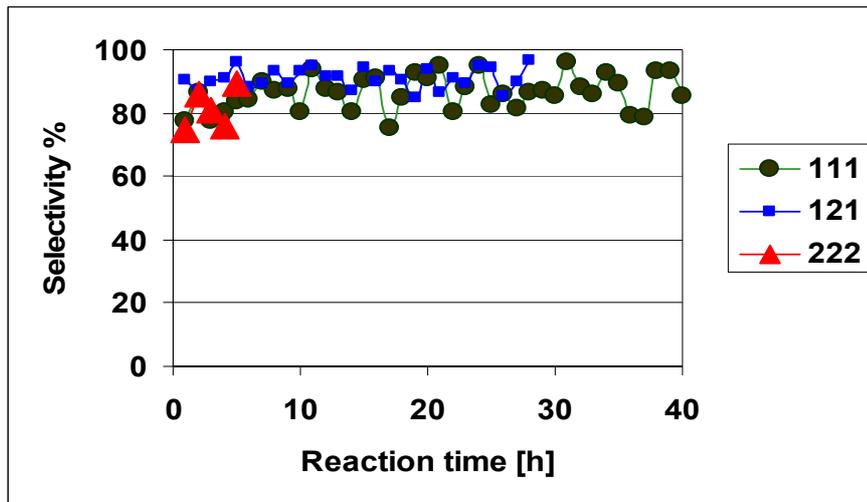


Figura 5.37. Selettività a Caprolattame per il campione S6** fino a 40 ore di reazione

Le figure 5.36 e 5.37 riportano gli andamenti della conversione della cicloesanonossima e della selettività a caprolattame per i campioni S6**-111, S6**-121, S6**-222 fino a 40 ore di reazione; nessuna differenza viene osservata per quanto riguarda la selettività dei campioni 111 e 121 con il valore più alto intorno a 87%. Al contrario la selettività del campione 222 è più bassa rispetto agli altri due campioni. I dati di conversione invece, mostrano che il campione S6**-111 presenta valori di conversione molto alti (100%) senza disattivazione. Questo campione è stato testato anche fino a 120 ore di reazione raggiungendo valori di conversione intorno a 96% e valori di selettività intorno a 87%. La conversione della cicloesanonossima per il campione 121, è identica a quella del campione 111 fino alla decima ora di reazione ma successivamente il catalizzatore 121 mostra una disattivazione con conseguente diminuzione dei valori di conversione (80% a 27 ore di reazione). Il catalizzatore 222 si disattiva molto velocemente e la conversione non arriva mai al 100% come per i campioni 121 e 111 ma arriva al 30% già alla quinta ora di reazione. Tutti i catalizzatori analizzati in quest'ultimo caso, vengono preparati dallo stesso gelo di

sintesi, hanno la stessa distribuzione di cristalli, dimensione e morfologia ma le differenze stanno nei trattamenti post sintesi. Il catalizzatore S6**-111, che mostra alti valori di conversione e di selettività senza disattivarsi è attivato tramite lo scambio a pH = 10.5, e con i trattamenti termici fatti a bassa temperatura (450°C) mentre i catalizzatore S6**-121 viene scambiato a pH = 5.5 ma come il campione 111 viene trattato termicamente a temperature di 450°C. al contrario il campione 222, viene preparato con un pH di scambio a 5.5 e subisce un trattamento termico a più alta temperatura 550°C. Tale andamento è stato visto perdurare per più di 120 ore di reazione senza mai disattivarsi come appare dal grafico riportato in figura 5.38.

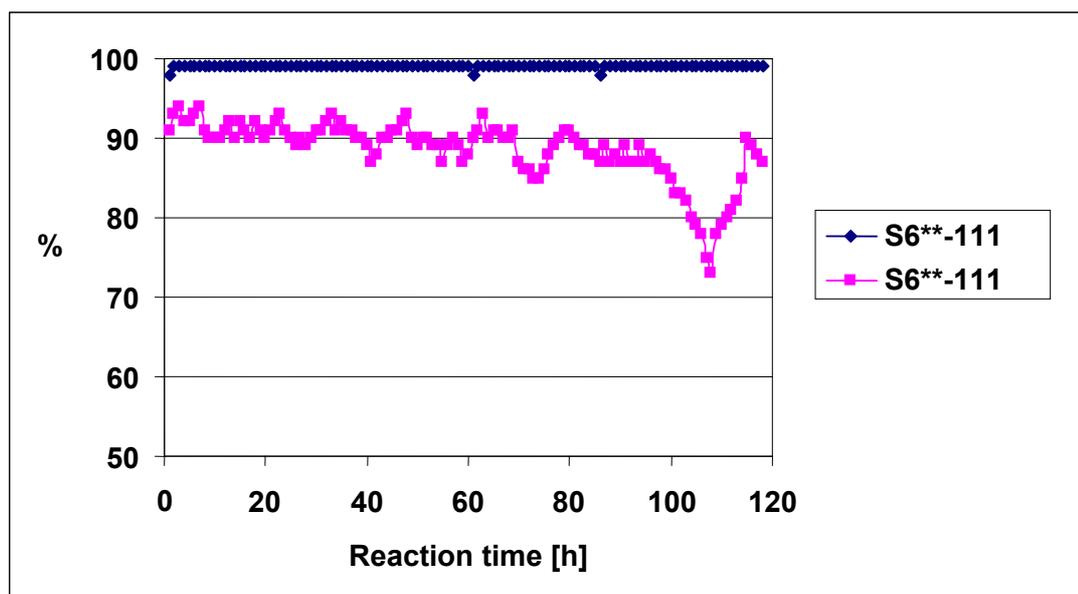


Figura 5.38. Selettività e Conversione per il catalizzatore S6**-111 per oltre 120ore di reazione

In base a questi risultati il catalizzatore S6** è stato oggetto di analisi ulteriori al fine di individuare le cause dell'ottima attività catalitica che come già visto nei paragrafi precedenti risiedono nelle proprietà acide dovute alla presenza dei gruppi difettivi all'interno del materiale che

dipendono sia dal metodo di preparazione che dal metodo di attivazione del materiale. Infatti è stato studiato il comportamento del campione S6 in seguito ai diversi trattamenti termici e di scambio nel corso dell'attivazione del catalizzatore analizzando il campione dopo ogni singolo step. Il catalizzatore preso in esame, è stato attivato secondo le procedure riportate sopra al paragrafo 1.2.1 capitolo 6 e in seguito è stata correlata la presenza dei difetti alla attività catalitica. Come verrà mostrato in seguito questo particolare catalizzatore, risulta essere un buon catalizzatore per la reazione di Beckmann.

Tabella 5.10.

Campione	I° trattamento termico	pH di scambio	II° trattamento termico	No. SiOH/ _{u.c.} ^a	No. Si(OH) ₂ ^b
As made	No	No	No	22.7	No
S6**-1	450°C	No	No	4.8	No
S6**-2	550°C	No	No	4.3	No
S6**-11	450°C	10.5	No	4.4	No
S6**-12	450°C	5.5	No	5.2	Molto pochi
S6**-21	550°C	10.5	No	3.8	No
S6**-22	550°C	5.5	No	4.1	Pochi
S6**-111	450°C	10.5	450°C	5.0	No
S6**-121	450°C	5.5	450°C	4.7	Pochi
S6**-212	550°C	10.5	550°C	4.5	Molto pochi
S6**-222	550°C	5.5	550°C	3.0	Pochi

^aCalcolato tramite gli spettri ²⁹Si-NMR

^bStimato tramite gli spettri ²⁹Si-NMR

La tabella 18 riporta i trattamenti post sintesi dei campioni e la quantità di gruppi difettivi misurati tramite la spettroscopia NMR del campione S6**. Normalmente nella Silicalite-1, nella forma non attivata, viene riscontrata la presenza di un alto numero di difetti. Dopo calcinazione questa quantità si riduce drasticamente. Dai dati della tabella 5.10 appare chiaro come le procedure di attivazione abbiano un effetto abbastanza forte sulla quantità dei silanoli presenti nel catalizzatore; l'alta temperatura, infatti, e il trattamento a pH acido fanno sì che questa quantità si riduca drasticamente. L'analisi ^{29}Si -NMR dà importanti informazioni riguardo ai gruppi silanoli SiOH presenti nel catalizzatore. Tutti i campioni calcinati a bassa temperatura, (450°C) mostrano soltanto la presenza di gruppi silanoli SiOH come accade nel campione non attivato. Al contrario, nei catalizzatori attivati a alta temperatura e scambiati a pH acido, si ha la presenza dei silanoli $\text{Si}(\text{OH})_2$ (silanoli geminali). L'analisi NMR rivela la presenza dei silanoli geminali in tutti i campioni trattati a $\text{pH} = 5.5$ e in piccolissima quantità anche nei campioni calcinati a alta temperatura. La figura mostra lo spettro NMR del silicio in cross polarization per il campione S6**-111. È evidente che solo i gruppi Si-OH sono presenti come si vede dalla presenza della linea a -103ppm . Al contrario, nel campione S6**-121 e S6**-222 si hanno entrambe le linee a -103 ppm e a -93 ppm ; è evidente che si ha la presenza di entrambi i tipi di silanoli, gli Si-OH e gli $\text{Si}(\text{OH})_2$. Tutti gli spettri CP ^{29}Si -NMR dei campioni trattati a pH acido mostrano la caratteristica linea a -93 ppm e di conseguenza la presenza dei silanoli geminali. Invece nei campioni scambiati a un pH alcalino, la linea a -93 ppm nei CP ^{29}Si -NMR è assente. Di conseguenza si può affermare che una più alta temperatura di calcinazione con uno scambio ionico a pH

acido induce alla formazione dei silanoli geminali nella struttura della zeolite.

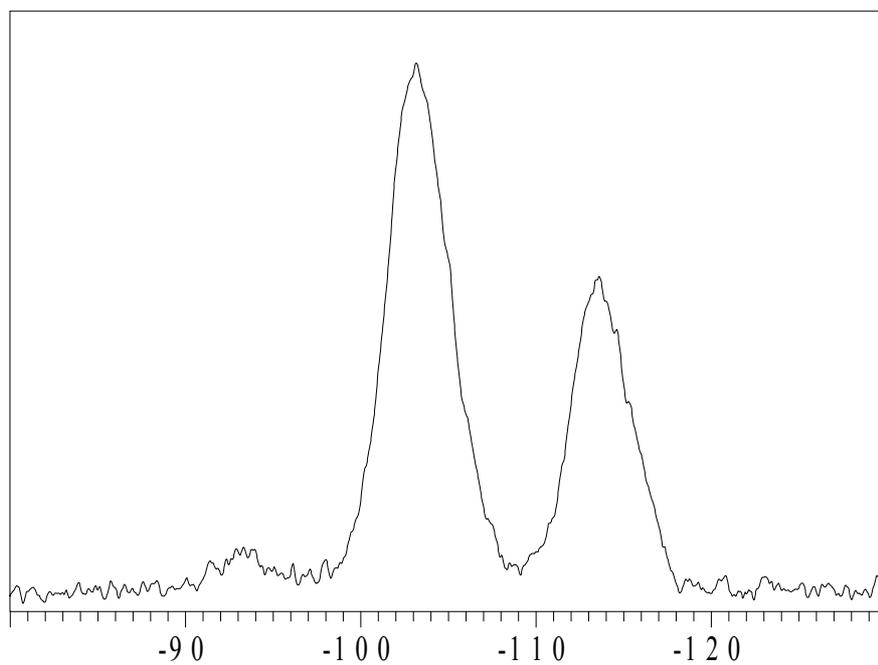


Figura 5.39. CP ^{29}Si -NMR del campione S6**-121

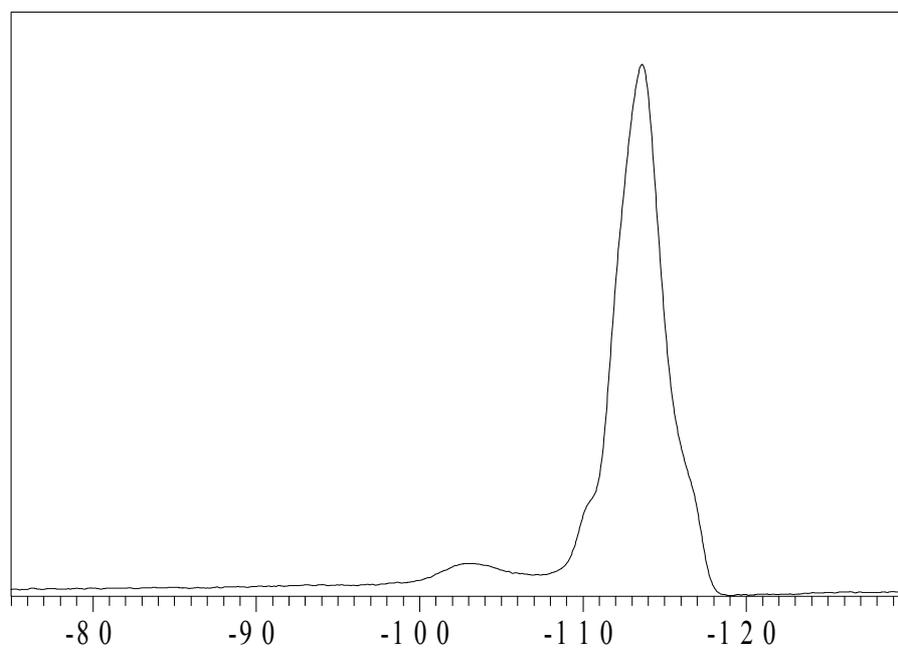


Figura 5.40. ^{29}Si -NMR del campione S6**-121

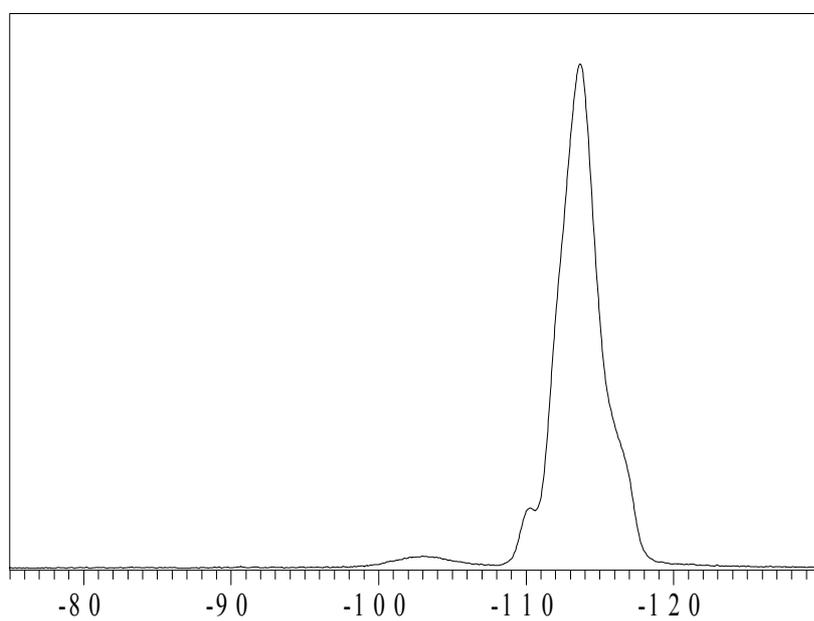


Figura 5.41. ^{29}Si -NMR del campione S6**-111

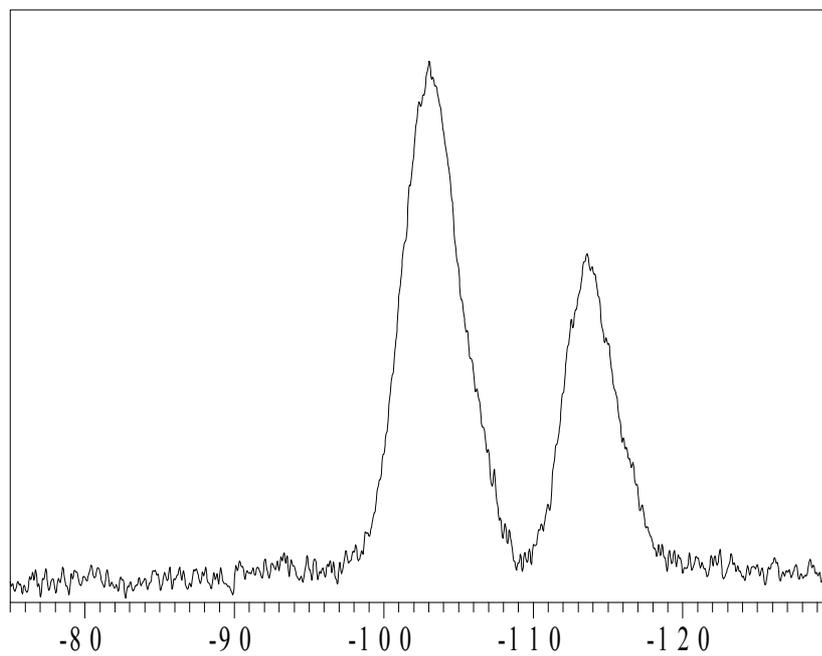


Figura 5.43. CP ^{29}Si -NMR del campione S6**-111

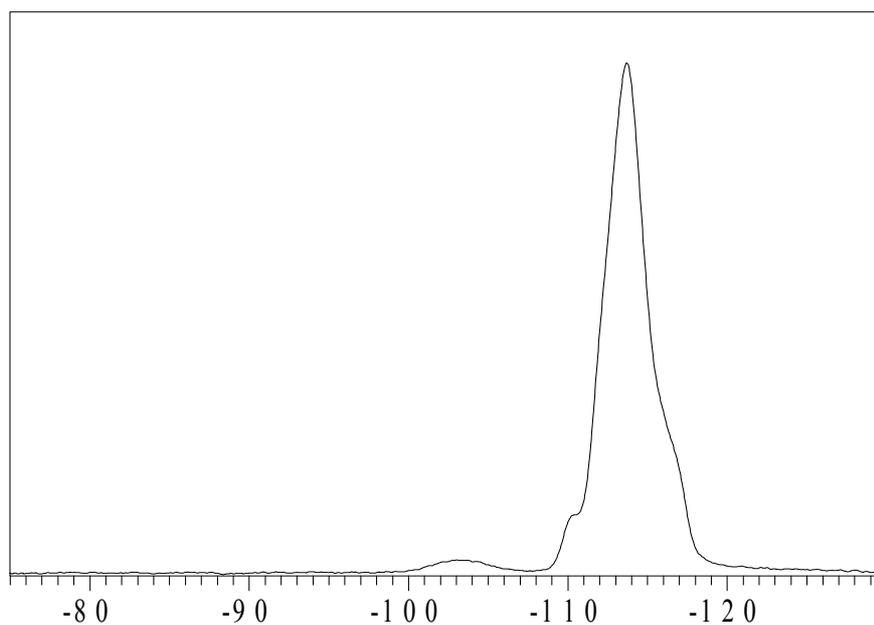


Figura 5.44. ^{29}Si -NMR del campione S6**-222

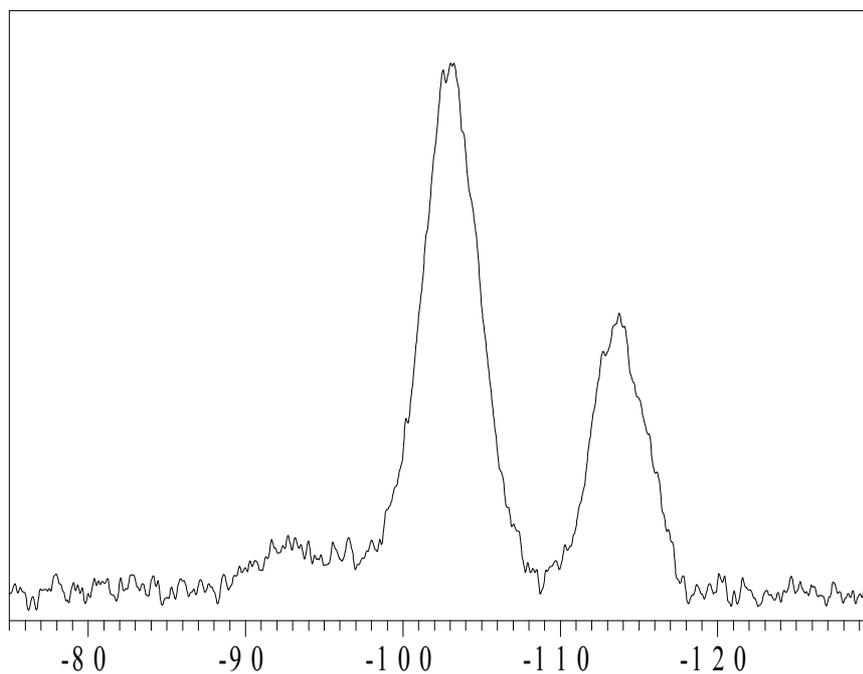


Figura 5.45. CP ^{29}Si -NMR del campione S6**-22

Ulteriori informazioni riguardanti l'esistenza di un possibile legame tra il silicio e l'atomo di azoto, vengono fornite da un'analisi NMR sull'azoto

^{15}N -NMR). Dopo 4 giorni di accumulazione, lo spettro NMR dei campioni trattati con azoto 15 arricchito, mostra una debole linea a -72,16 ppm solo per i campioni S6**-11 e S6**-111. Tale chemical shift significa che non ci possono essere dei legami tra l'atomo di silicio e l'atomo di azoto ed inoltre data l'assenza di altri chemical shift a -271, -359, -373, -381,9 ppm, è da escludere anche la presenza di gruppi come $\text{NH}_2\text{-OH}$, NH_4^+ , Si-NH_2 e NH_3 .

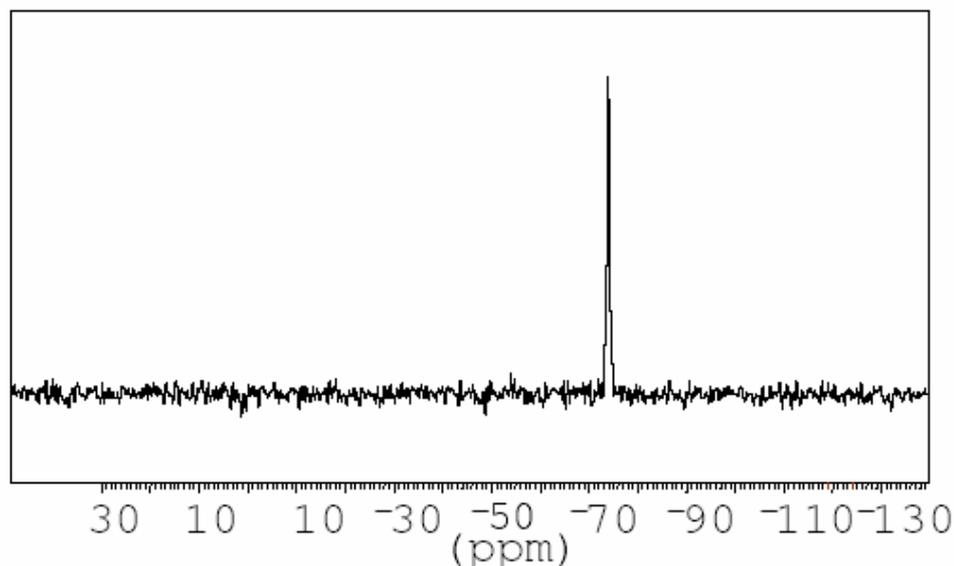


Figura 5.47. ^{15}N -NMR del campione S6**-11

La spettroscopia ^{129}Xe -NMR, è una tecnica molto importante per la caratterizzazione di solidi porosi [10-11]. A causa della sua ampia polarizzazione e della sua natura di inerte, il chemical shift dello Xeno è molto sensibile all'intorno chimico e costituisce una prova ulteriore e un buon metodo per lo studio della struttura e le proprietà di adsorbimento.

Il metodo è facilmente applicabile poiché lo Xeno interagisce con un vasto range di fasi condensate che comprendono liquidi puri, soluzioni di proteine, sospensioni di lipidi e membrane biologiche. In questo caso, si è utilizzato questo metodo per ottenere informazioni aggiuntive circa le differenze che esistono nel sistema dei pori della zeolite in funzione dello scambio ionico seguito nella preparazione dei catalizzatori. Lo spettro dello ^{129}Xe -NMR per i campioni S6**-111 e S6**-222 mostra due linee che corrispondono rispettivamente alla fase gas dello Xeno (a 0 ppm) e allo Xeno assorbito nei pori della zeolite (a 171ppm per il campione 222 e a 182 per il campione 111). Il più alto chemical shift nel campione 111 indica che c'è meno spazio disponibile rispetto al campione 222. L'analisi NMR dello Xeno conferma qualitativamente la differenza che esiste tra i gruppi difettivi nei campioni attivati a differenti temperature e a diversi pH.

5.12 Studi FT-IR

La figura riporta gli spettri FT-IR dei vari campioni preparati; nell'insieme, i campioni degasati a 423K mostrano una completo assorbimento nel range $3800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, ciò è dovuto alla presenza di interazioni fra gli ossidrili che avvengono tramite legami ad idrogeno i quali sono preservati dalla bassa temperatura di degasaggio scelta per preservare la quantità dei gruppi difettivi. La caratteristica più importante è, inoltre, l'alta popolazione di gruppi OH nei campioni scambiati a $\text{pH} = 10.5$ che mostrano un aumento del picco di adsorbimento a 3400 cm^{-1} . Questa caratteristica è dovuta alla presenza di una grossa famiglia di silanoli nei difetti interni [12,13] ed a pochi silanoli isolati fuori dalla superficie della zeolite (picco a 3470 cm^{-1}).

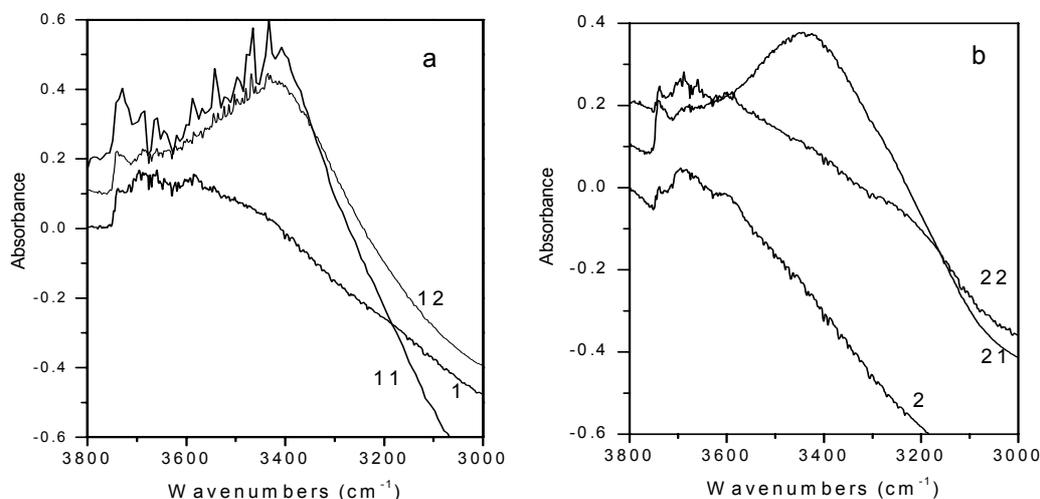


Figura 5.48. IR dei campioni degasati a 423K

La figura 68 riporta gli spettri FT-IR tra $3800\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ per i campioni degasati a 723 K. Nel campione 1793-1 la banda a 3741 cm^{-1} è assegnata ai silanoli isolati localizzati all'esterno della superficie della zeolite mentre la debole banda che appare a circa 3690 cm^{-1} può essere dovuta a pochi ossidrili liberi che si trovano nelle cavità della zeolite [12,13]. Gli spettri IR cambiano drasticamente dopo le procedure di scambio (S6**-11 e S6**-22); ciò è dovuto alla formazione di nuove specie di silanoli di natura diversa; infatti vengono osservate nuove bande a 3739 , 3690 e a 3450 cm^{-1} per il campione S6**-11 e a 3739 , 3690 , 3500 cm^{-1} per il campione S6**-22. Per quanto riguarda il campione S1*-11 scambiato a $\text{pH} = 10.5$, la banda a 3727 cm^{-1} viene assegnata ai silanoli in posizione terminale mentre la banda larga a circa 3450 cm^{-1} ai silanoli concatenati e ai silanoli a nido. Per il campione S6**-12 scambiato a $\text{pH} = 5.5$ le bande a 3741 e 3727 cm^{-1} non sono visibili e solo la banda a 3739 cm^{-1} è visibile. Per il campione S6**-2 calcinato ad alta temperatura, non si

notano cambiamenti significativi rispetto al campione S6**-1, in ogni caso, lo scambio è responsabile della formazione di nuove specie di gruppi OH.

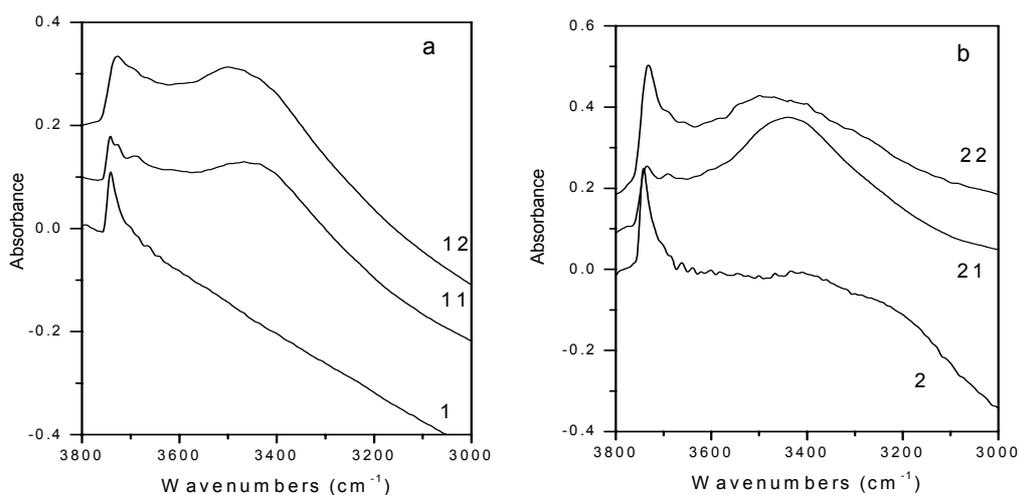


Figura 5.49. IR dei campioni degasati a 723K.

Al fine di studiare in maniera più approfondita l'acidità e l'accessibilità dei gruppi ossidrilici, è stata utilizzata la tecnica dell'adsorbimento di ammoniaca. Prima di analizzare i risultati ottenuti è necessario distinguere fra i campioni prima e dopo lo scambio (1 e 2).

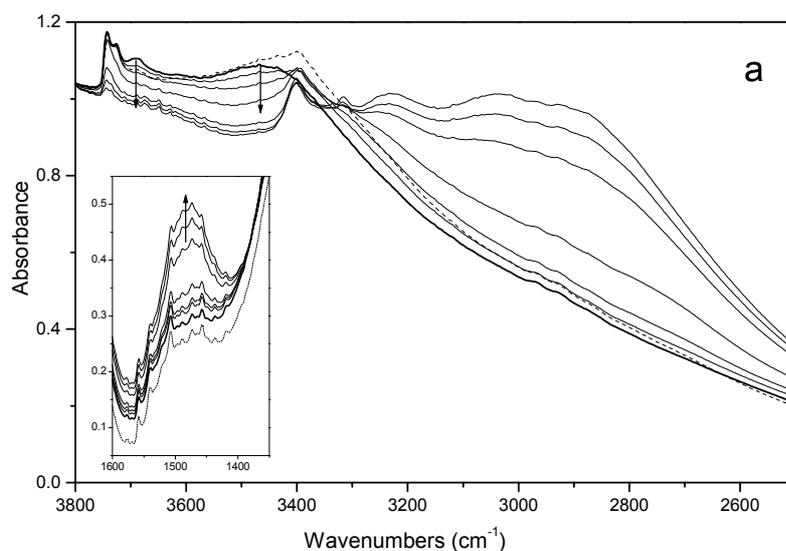


Figura 5.50. IR del campione S6**-111 degasato a 723k sotto dosaggio di ammoniaca.

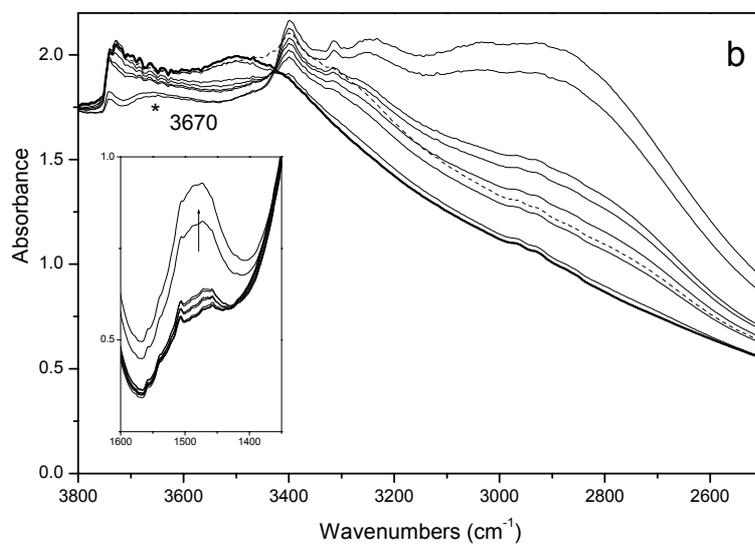


Figura 5.51. IR del campione S6**-121 degasato a 723k sotto dosaggio di ammoniaca.

I silanoli legati con legami a idrogeno, sono più acidi rispetto ai silanoli isolati e sono perciò responsabili di un trasferimento di ammoniaca

reversibile comportandosi come deboli siti acidi di Bronsted. Rispetto a quelli scambiati con pH basico, i campioni scambiati a pH = 5.5 mostrano una alta quantità di silanoli isolati che si trovano nei canali (intensità relativa più alta della banda a 3729 cm^{-1} rispetto a quella a 374cm^{-1}) e anche la presenza di altri gruppi OH che vengono osservati a 3670cm^{-1} . Queste specie, non sono capaci di interagire con l'ammoniaca e sono presumibilmente silanoli interparticelari che non sono raggiunti dalle molecole di ammoniaca come è stato già osservato sulla silice amorfa [14]. Questa osservazione è molto importante. Le tecniche FT-IR sono incapaci di distinguere tra silanoli terminali e silanoli geminali, mentre la tecnica NMR permette grazie alla presenza di linee a differenti ppm, permette la distinzione dei vari tipi di gruppi difettivi. L'FT-IR evidenzia alcune specie di silanoli nei campioni scambiati con pH acido, che non interagiscono con le molecole di ammoniaca. Per gli stessi campioni, l'analisi NMR mostra la presenza dei silanoli geminali per cui si può dedurre che le specie che non interagiscono con l'ammoniaca sono proprio i silanoli geminali.

Bibliografia

- [1] D.T. Hayhurst, A. Nastro, R. Aiello, F. Crea, G. Giordano, *Zeolites*, 8 (1988) 416-422.
- [2] J.L.Guth, H.Kessler, J.M.Highel, J.M.Lamblin, J. Patarin, A. Seive, J.M.Chezeau and R. Wey, in *Zeolite Syhtesis*, L.Occelli, and H.Robson ACS Symp. Ser. 398, eds. M, 1989, p.176.
- [3] D.T. Hayrhust, R.Aiello, J.B.Nagy, F. Crea, G. Giordano, A. Nastro, J.C. Lee, *ACS Symposium Series*, 1988, Capitolo 17.

- [4] Z. Gabelica, J.B.Nagy, P. Bodart, N. Deweaele, A.Nastro, *Zeolite*,7(1987) 67-72.
- [5] R.M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, (1982) 43.
- [7] M.A. Cambor, L.A.Villaescusa, M.J. Diaz-Cabanas, *Topics in Catalysis*, 9 (1999) 59-76.
- [8] G. Jablonski, L. B. Sand and J. A. Gard, *Zeolites* 6, (1986), 396-402.
- [9] M. A. Cambor, A. Corma, H. Garcia, V. Semmer-Herlédan and S. Valencia, *Journal of Catalysis*, 177, 2, (1996) pp. 267-272.
- [10] A. Nossou, E. Haddad, F. Guenneau, C. Mignon, A. Gedeon, D. grosse, C. Bonhomme, F. Babbonneau, C. Sanchez, *Chem. Commun.* 21 (2002) 2476.
- [11] A. Nossou, F. Guinneau, M.-A. Springuel-Huet, E. Haddad, V. Montouillot, B. Knott, F. Engelke, C. Fernandez, A. Gedeon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4479.
- [12] R. de Ruiter, A. P. M. Kentegens, J. Grootendors, J. C. Jansen, H. Van Bekkum, *Zeolites* 13 (1993) 128.
- [13] B. A. Morrow, A. J. Mc Farlan, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 1395.
- [14] L. Chen, T. Horiuchi, T. Mori, K. Maeda, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 1216-1222.
- [15] B. Onida, L. Borrello, B. Bonelli, F. Geobaldo, E. Garrone, *J. Catal.*, 214 (2003) 191-199.

6. Borosilicaliti

6.1 Caratterizzazione dei Campioni di B-MFI

La caratterizzazione effettuata sulle boro-silicaliti è servita per determinare l'effetto del contenuto di boro e dei trattamenti post-sintesi sulla struttura del campione e sull'attività catalitica.

6.2 Analisi diffrattometrica ai raggi X.

Attraverso l'analisi diffrattometrica a raggi X si è visto come varia la struttura del catalizzatore variando la quantità di eteroatomo al suo interno. Nelle figure seguenti (6.1, 6.2, 6.3) vengono riportati i diffrattogrammi di alcune borosilicaliti sintetizzate per evidenziare alcune differenze esistenti fra i diversi sistemi.

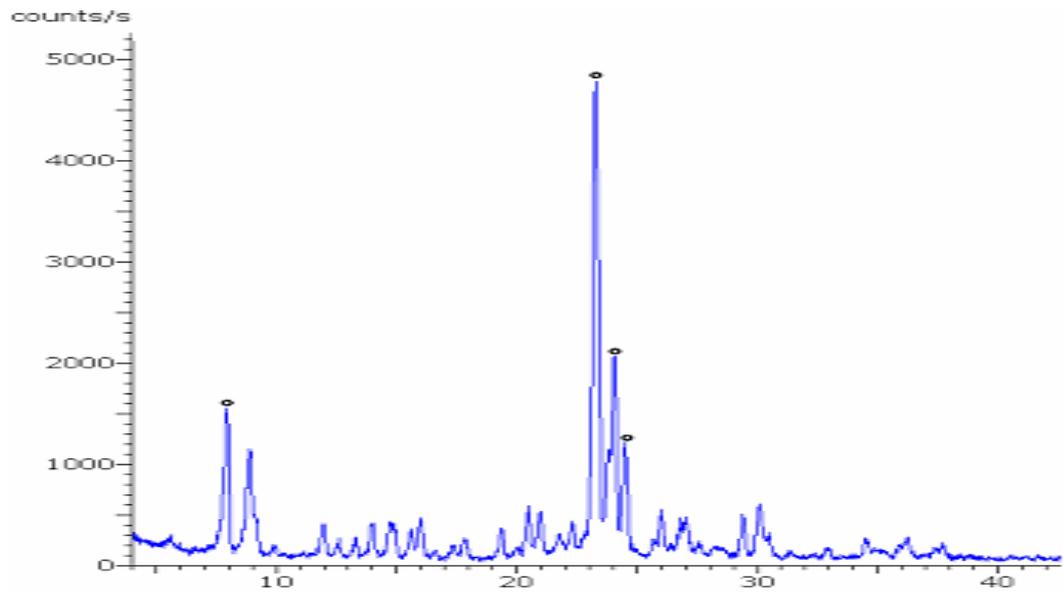


Figura 6.1: Diffrattogramma campione BS4

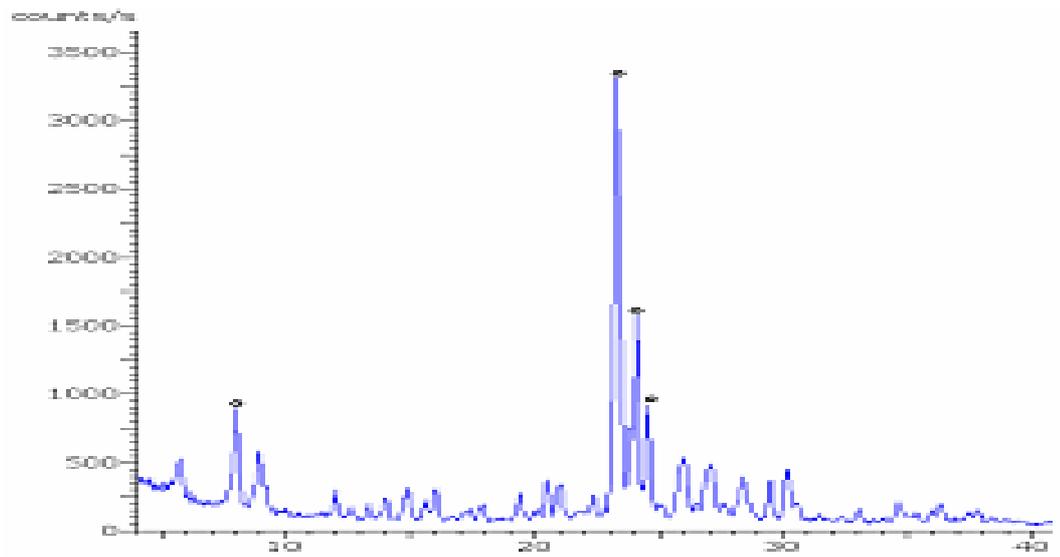


Figura 6.2 : diffrattogramma campione BS3

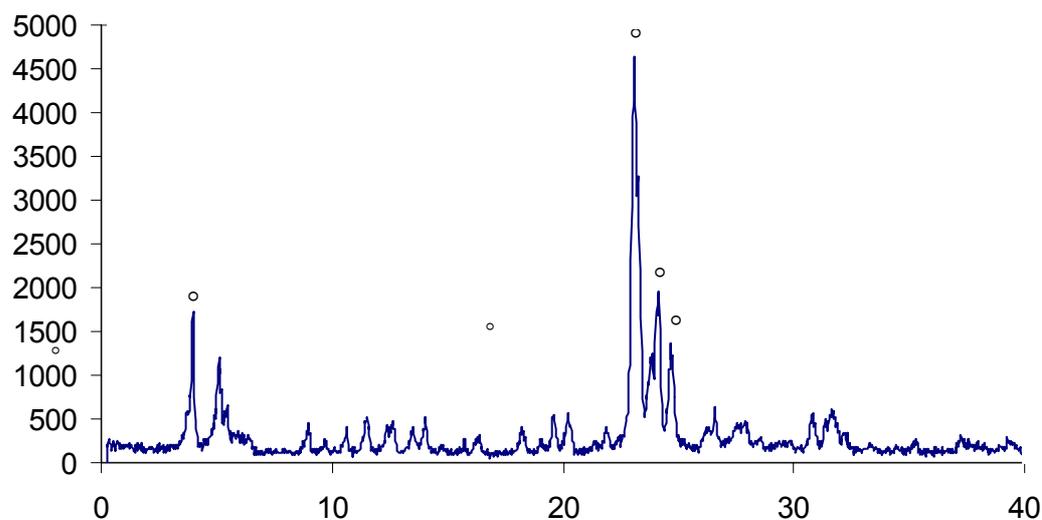


Figura 6.3 : diffrattogramma campione BS5

I tre diffrattogrammi sono stati confrontati con lo scopo di trovare le fasi presenti nei catalizzatori. Sono stati evidenziati con i simboli (°) i riflessi caratteristici della struttura MFI. I diffrattogrammi delle borosilicaliti non differiscono da quelli di una struttura MFI.

6.3 Microscopia a scansione elettronica (SEM)

Tramite la tecnica di microscopia a scansione elettronica SEM si possono determinare le dimensioni dei cristalli al variare del contenuto di boro e della composizione. Nelle seguenti figure, sono riportate le immagini di tre campioni di borosilicalite.

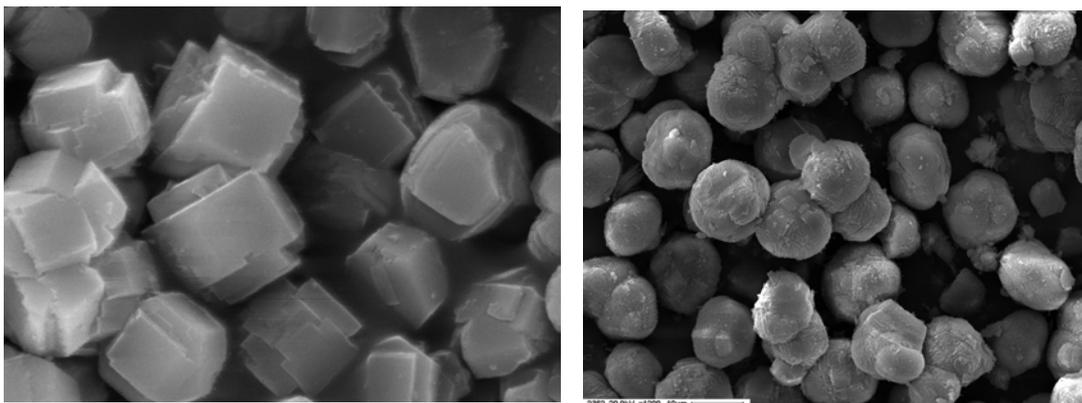


Figura 6.4: Foto al SEM del campione BS4 e BS6

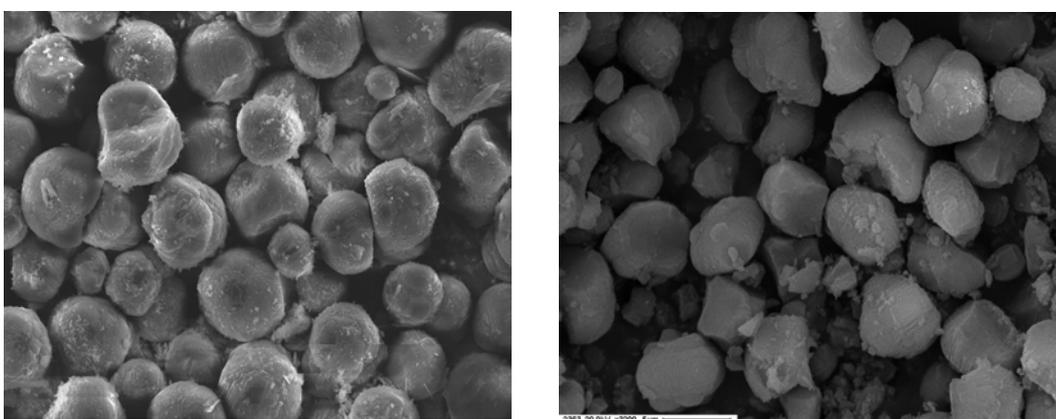


Figura 6.5: Foto al SEM del campione BS3 e BS7

Tabella 6.1 Dimensione dei cristalli per i campioni di B-MFI

Campioni	Dimensione cristalli
BS3*	15,4 μm
BS4	10,9 μm
BS5**	-
BS6	3-3.5 μm
BS7	4-4.5 μm

*Forma sferica; ** Morfologia non regolare dimensione indeterminabile

Si può notare che all'aumentare del boro in struttura le dimensioni dei cristalli tendono a diminuire ed inoltre risulta chiaro dalle immagini che il campione BS5 ha dei cristalli con dimensioni molto variabili. Questo è attribuibile al suo elevato contenuto di boro in struttura che si può supporre porti ad una disomogeneità nella formazione dei cristalli.

6.4 Acidità dei catalizzatori

Mediante il desorbimento a temperatura programmata (TPD) di NH_3 è possibile individuare la variazione dell'acidità dei siti dei campioni al variare del quantitativo del contenuto di boro ed indagare sulla variazione di acidità dovuta al trattamento di deboronazione sul campione a maggior contenuto di boro.

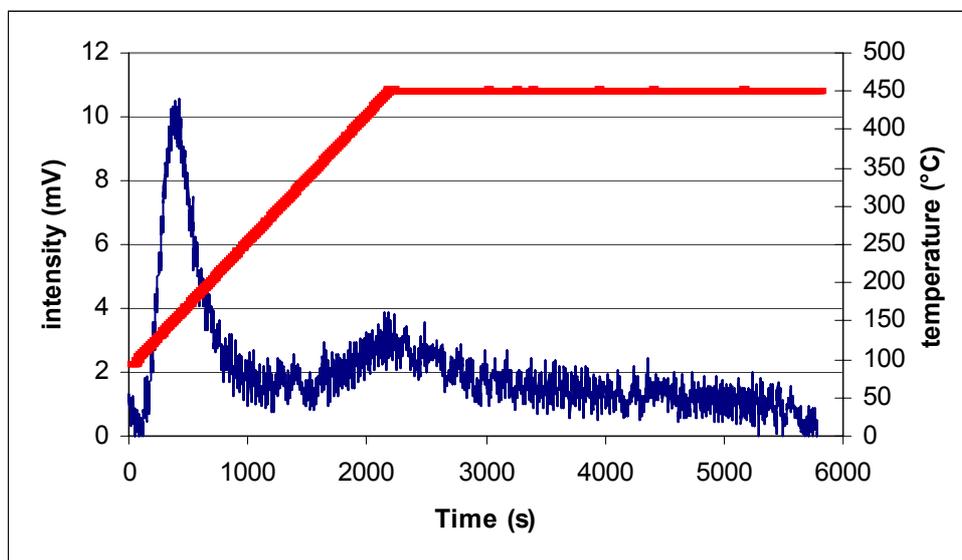


Figura 6.8: TPD di NH_3 del campione BS4

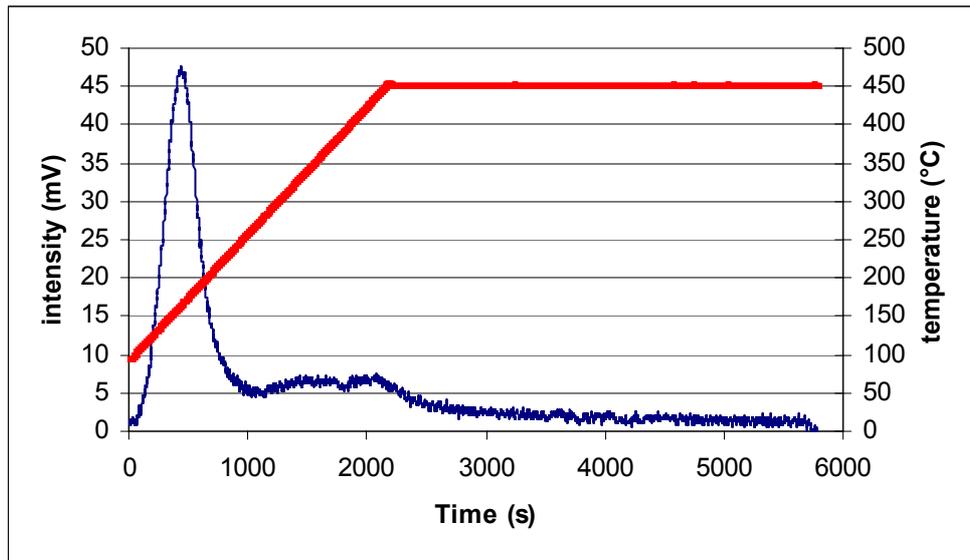


Figura 6.9 : TPD di NH_3 del campione BS3

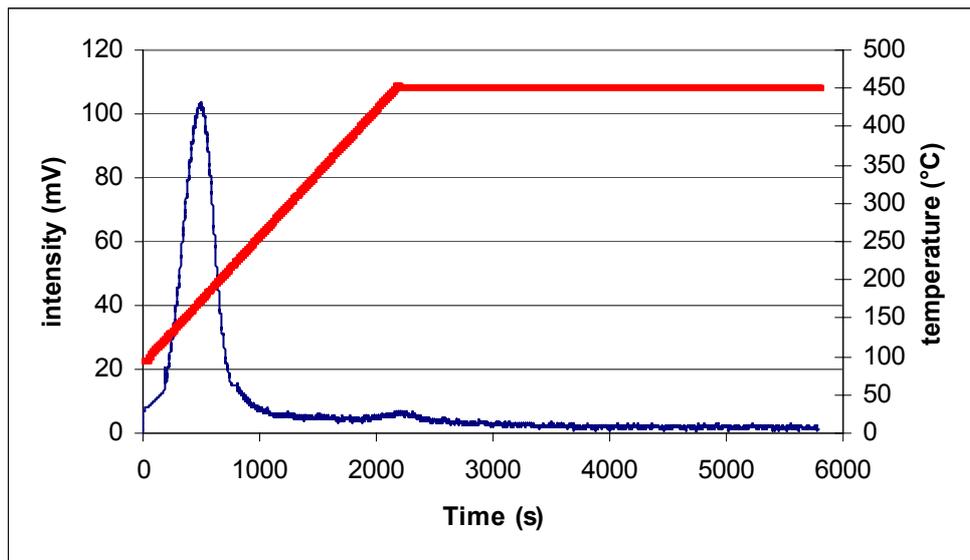


Figura 6.10 : TPD di NH_3 del campione BS5

Nelle figure precedenti sono riportati i profili di desorbimento dei campioni BS4, BS3 e BS5, mentre nelle figure seguenti rispettivamente quelli dei campioni che hanno subito un trattamento di deboronazione (BS5-B) e quello che ha subito oltre al trattamento di deboronazione l'estrazione del boro dalla struttura tramite acidificazione (BS5-C)

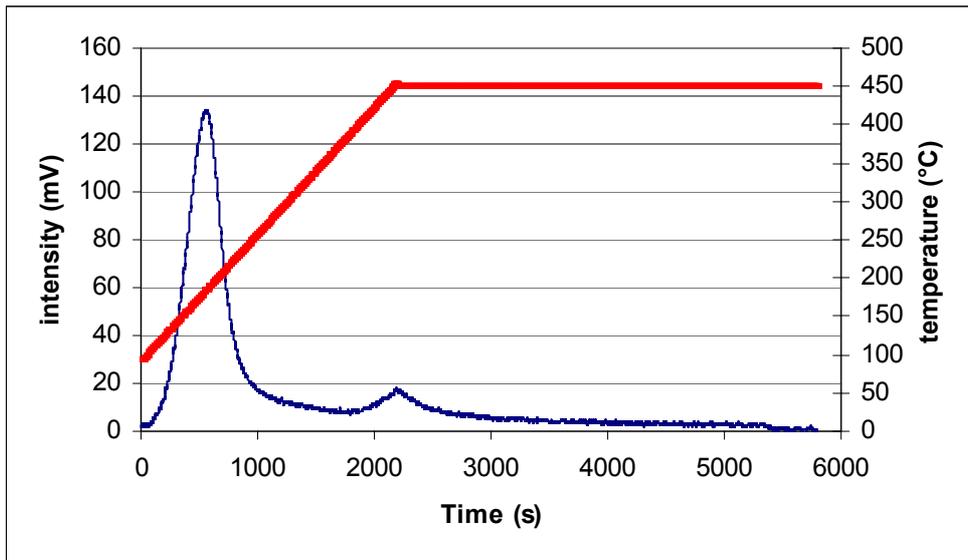


Figura 6.11: TPD di NH₃ del campione BS5-B

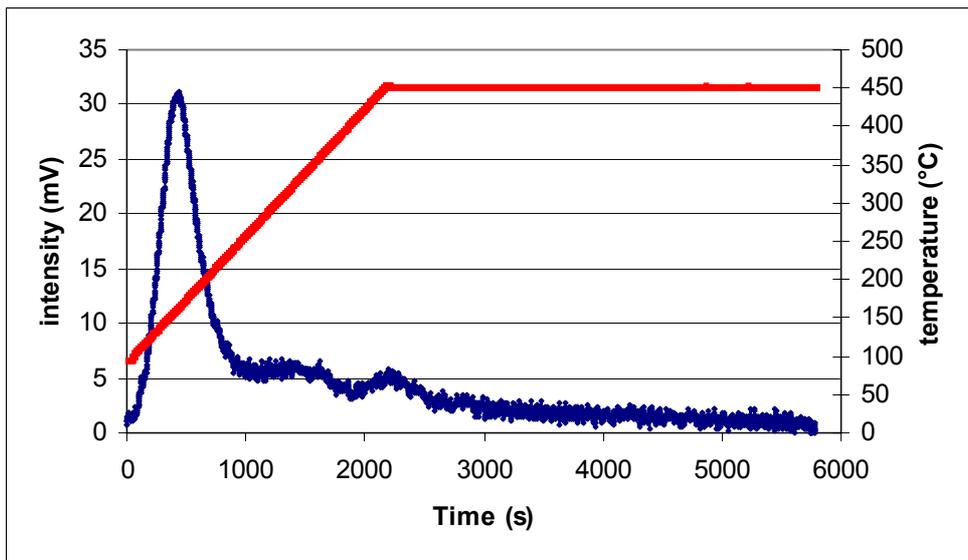


Figura 6.12: TPD di NH₃ del campione BS5-C

Tabella 6.2. Acidità totale e tipologia dei siti acidi dei campioni B-MFI

Campione	NH ₃ Desorbita (mol/g)	Siti acidideboli (°C)	Siti acidi forti (°C)
BS4	1,20*10 ⁻⁴	162°C	-
BS3	1,87*10 ⁻⁴	166°C	-
BS5	2,44*10 ⁻⁴	172°C	-
BS5-B	1,56*10 ⁻⁴	184°C	-
BS5-C	1,46*10 ⁻⁴	166°C	319°C

Dall'analisi per la determinazione di acidità si nota un profilo unico di desorbimento per tutti i campioni senza trattamento post-sintesi (indice di un solo tipo di siti acidi presenti) e l'aumento del quantitativo di NH₃ desorbita dai campioni all'aumentare del boro contenuto in essi, come riportato in tabella 6.2. Questo tipo di andamento è normale perché all'aumentare del boro in struttura si vengono a creare dei legami con l'eteroatomo che portano ad interazioni più forti. Queste interazioni costituite da B---(OH)---Si sono più acide delle interazioni Si--(OH)--Si. Da notare particolarmente è la presenza dei siti fortemente acidi quando i campioni vengono deboronati e acidificati. Questo può essere attribuito alla formazione di boro extraframework. In seguito al trattamento di deboronazione l'acidità, diminuisce poiché parte del boro viene allontanato dalla struttura.

6.4 Analisi NMR

L'analisi NMR allo stato solido viene utilizzata per caratterizzare l'intorno chimico dell'atomo del ^{29}Si e ^{11}B . Per la determinazione degli spettri è stato utilizzato uno spettrometro Bruker MSL 400 che lavora a 79.4 MHz per il ^{29}Si con una pulsazione di $6\mu\text{s}$ e un tempo di ripetizione di 60s prendendo come riferimento il TMS (tetrametilsilano) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. per il ^{11}B è stato utilizzato lo stesso spettrometro che lavora a 128.3MHz con una pulsazione di $5\mu\text{s}$ e un tempo di acquisizione di 5s prendendo come molecola di riferimento il BF_3OEt_2 . La determinazione della percentuale dei gruppi BO_4 è stata ottenuta moltiplicando l'area dei picchi di BO_4 per un fattore 1.3 e dividendo per la somma dei picchi BO_3 e BO_4 . la superficie dei catalizzatori e la distribuzione di pori è stata misurata con la tecnica ad adsorbimento di azoto utilizzando un porosimetro ASAP 2020. i campioni sono stati pretrattati sotto vuoto a 200°C per 12 ore. La superficie totale è stata determinata tramite il metodo BET mentre l'area e il volume dei micropori è stato determinato tramite il metodo t-Plot in un range compreso tra $0.01 - 0.04p/p_0$. Il volume dei Mesopori è stato determinato tramite il metodo BJH. I test catalitici vengono condotti in un reattore a letto fisso (i.d. 8 mm e lunghezza 300 mm) che opera a 300°C sotto pressione atmosferica. Il catalizzatore viene pretrattato in azoto a 350°C per 2 ore. La portata che entra nel reattore è composta da una soluzione di cicloesanonossima, metanolo e toluene in corrente di azoto. La quantità di catalizzatore introdotta nel reattore è di 0.20-0.30g di catalizzatore. I prodotti della reazione sono condotti in un condensatore la fase liquida ottenuta viene analizzata tramite un gas cromatografo del tipo Carlo Erba 5300.

6.5 Risultati e discussione

Si è visto come i trattamenti post sintesi sia per la Silicalite-1 (vedi capitolo 6) che per le borosilicaliti aumentano l'attività del catalizzatore [4,5,8]. L'analisi dei campioni di Borosilicalite riguarderà gli effetti che i vari trattamenti di attivazione e di deboronazione hanno sull'attività catalitica. Gli effetti sul contenuto di boro in seguito ai trattamenti post sintesi sono riportati in tabella 5 secondo la nomenclatura già vista in tabella 2 per il campione BS5 con rapporto $H_3BO_3/SiO_2 = 0.132$.

Tabella 6.3 . Percentuale dei diversi gruppi di coordinazione del boro e siti difettivi

Sample	BO ₄ (%)	BO ₃ (%)	B (wt%)	Q ₃	Desorbed NH ₃ (10 ⁻⁴)mol/g cal
BS5	100	-	0.87	8	-
BS5-111	76	24	0.39	5	1.33
BS5-121	75	25	0.31	4	0.71
BS5-212	70	30	0.27	3	2.04
BS5-222	70	30	0.23	3	1.61
Q ₃ indica il numero di difetti per unità di cella					

Nei diversi campioni BS5 (vedi tabella 5) la quantità di boro diminuisce ad alte temperature di calcinazione e a basso valore di pH di scambio, ciò conferma che l'atomo di boro contenuto in questi materiali ha dei legami molto deboli con il resto della struttura della zeolite per cui viene facilmente rimosso tramite la calcinazione [6,13]. Il campione tal quale

BS5 contiene una certa quantità di difetti (Q3) (vedi capitolo sintesi e caratterizzazione) che variano in base alle procedure di attivazione. Inoltre il trattamento ad alte temperature diminuisce il numero dei siti difettivi e ciò è dovuto alla condensazione dei gruppi silanoli. Inoltre è possibile constatare come per i campioni calcinati alla stessa temperatura che il trattamento di scambio a pH basico, limita la fuoriuscita dell'atomo di boro e preserva in qualche modo la condensazione di gruppi silanoli. Nei campioni BS5-222 e BS5-212, il contenuto di boro è minore rispetto ai campioni BS5-111 e BS5-121 calcinati rispettivamente a 550°C e a 450°C; questo comportamento può essere attribuito a due possibili effetti:

- L'interazione fra lo ione ammonio e l'atomo di boro può favorire la stabilizzazione dell'atomo di boro nella forma tetracoordinata e prevenire quindi l'idrolisi delle specie di boro trigonali.
- Il trattamento acido aiuta l'estrazione del boro dalla struttura con la formazione di nuovi siti difettivi ma le alte temperature di calcinazione inducono ad una repentina condensazione di questi difetti.

L'analisi ^{11}B -NMR indica che il campione BS5 contiene solo boro tetraedrico intorno a -3.2 ppm. I gruppi BO_4 che si vedono nel campione tal quale, sono attribuiti alla presenza di gruppi NH_4^+ (provenienti dalle molecole di templante) che stabilizzano il boro nella forma tetracoordinata [3,14]. Dopo calcinazione oltre ai gruppi BO_4 si notano anche delle specie BO_3 extraframework intorno a 7.1 e 16.6 ppm. Questi effetti possono essere dovuti o alla incorporazione dell'atomo di boro nell'interno della struttura che a sua volta dipende dalla quantità di

organico presente [15] oppure alla presenza di molecole di acqua e di tamplante rimosse durante i trattamenti termici. La prima ipotesi esula dal caso esaminato in questo lavoro poiché la quantità di boro non supera mai la soglia limite infatti nel campione tal quale non si ha la presenza dei gruppi BO_4 , tuttavia i trattamenti termici sono i principali responsabili della formazione dei gruppi BO_3 quindi del boro extraframework come conseguenza della presenza di acqua e di ossigeno durante la rimozione del template e durante la deboronazione [3]. La formazione del boro extraframework è più significativa nei campioni calcinati ad alta temperatura (BS5-222, BS5-212 circa il 30%) che nei campioni calcinati a più bassa temperatura (BS5-111 e BS5-121 circa il 20%). Inoltre i risultati della TPD per i campioni appena descritti, sono caratterizzati da un massimo di desorbimento a 170°C mentre i campioni scambiati allo stesso pH ma calcinati a temperature maggiori mostrano un aumento della velocità di desorbimento dell'ammoniaca. Confrontando i risultati della TPD e dell' ^{11}B -NMR si vede che l'acidità dei campioni trattati allo stesso valore di pH dipende dalla quantità del boro extraframework BO_3 . I siti difettivi presenti in struttura, influenzano leggermente l'acidità del catalizzatore poiché i silanolia nido sono considerati i siti più neutrali [16] in particolare se vengono confrontati con i siti del Boro che sono molto più acidi. I test catalitici mostrano che tutti i catalizzatori sono inizialmente molto attivi nella conversione della cicloesanonossima, ma si disattivano velocemente (fig. 6.14)

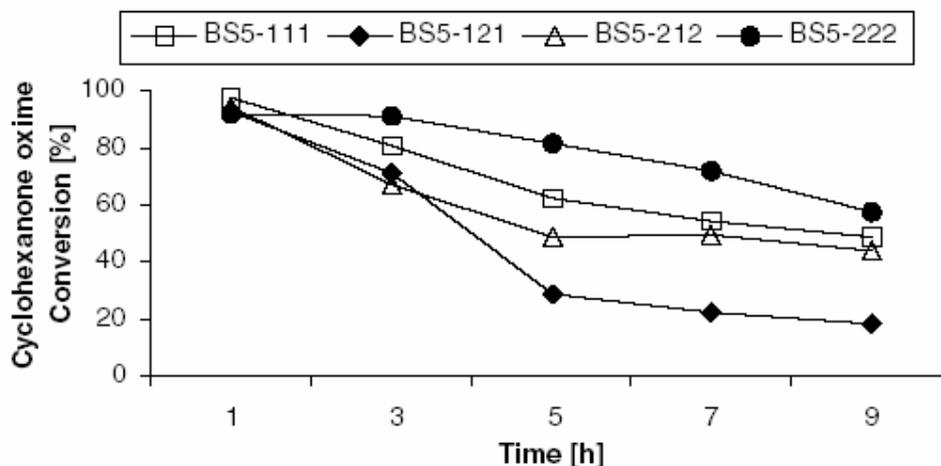


Figura 6.14. Conversione della cicloesanonossima per i campioni di borosilicalite

in particolare il campione BS5-121 si disattiva prima degli altri. È possibile distinguere a questo punto due comportamenti:

- il primo che i campioni trattati a basso pH di scambio (BS5-222 e BS5-121) mostrano una aumento della conversione della cicloesanonossima con l'aumento della temperatura di calcinazione; questo conferma i risultati ottenuti da Holderich et al. sulle B-ZSM-5 calcinate a diverse temperature [4].
- Il secondo comportamento è che i campioni scambiati a pH basico (BS5-111 e BS5-212) mostrano il comportamento opposto e inoltre la conversione della cicloesanonossima è maggiore per i campioni calcinati a bassa temperatura. La figura 13 mostra la selettività a caprolattame.

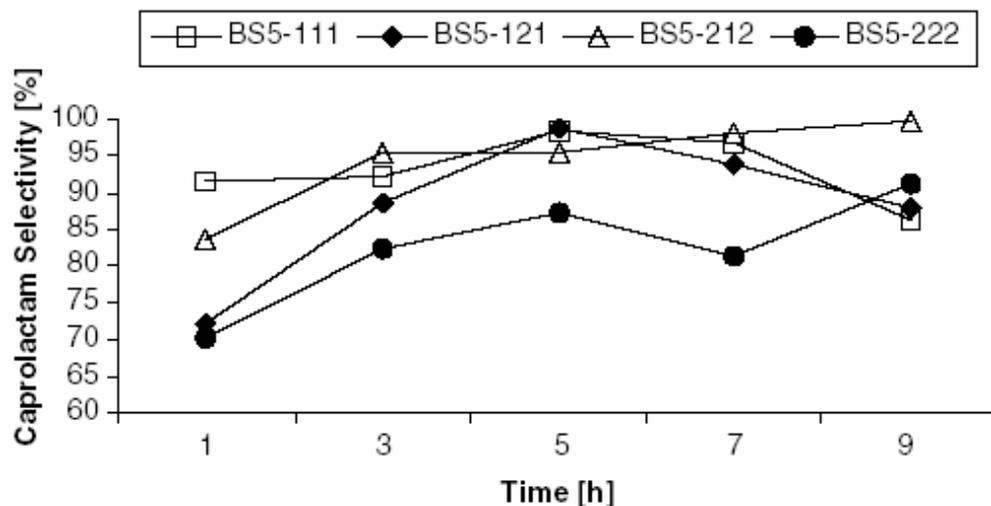


Figura 6.15. Selettività a caprolattame per i campioni di borosilicalite.

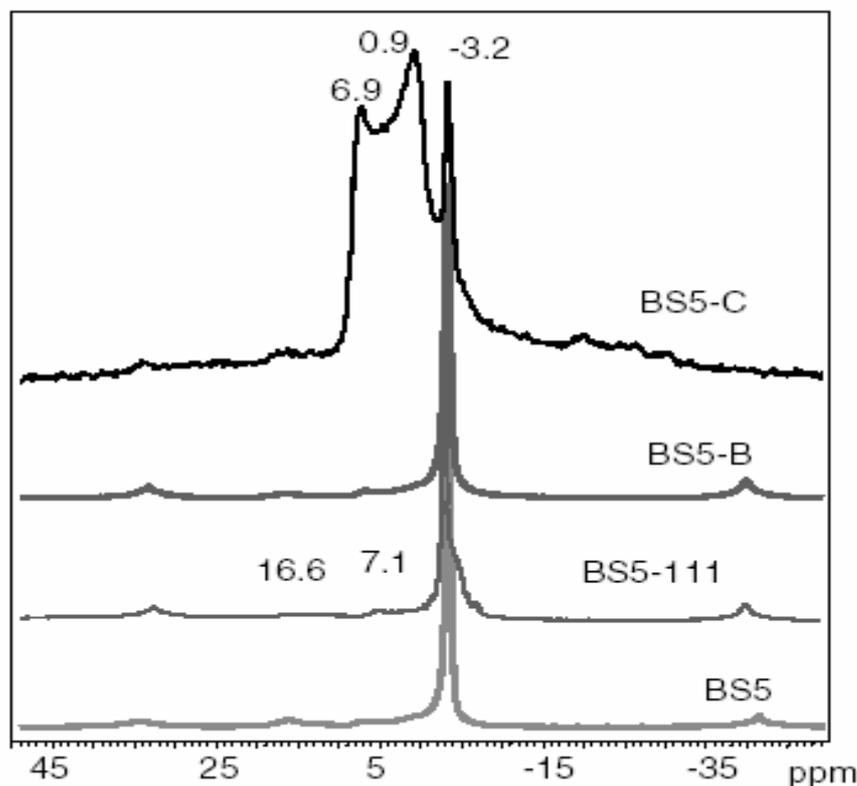
- Malgrado la temperatura di calcinazione, la selettività a caprolattame mostra i valori più alti per i campioni scambiati a pH basico, mentre più bassi valori sono ottenuti per i catalizzatori scambiati a pH acido. Dopo poche ore la selettività per il campione BS5-121 aumenta confrontata con il campione BS5-111 e BS5-212

6.6 Effetti del metodo di deboronazione

Al fine di rimuovere più boro possibile dalla struttura zeolitica, soprattutto il boro extraframework, e quindi di promuovere la formazione di una più grande quantità di siti difettivi è stato applicato sul campione BS5 il metodo di deboronazione [2]. Come mostrato in tabella 2 il metodo di deboronazione si evolve in tre stadi. Per evidenziare le eventuali trasformazioni fisico-chimiche che si hanno in ciascuno step della deboronazione, si sono deboronate tre porzioni dello stesso

campione stoppando la reazione a ciascuno dei differenti stadi (BS5-111, BS5-B, BS5-C). La figura 14 mostra l'analisi ^{11}B -NMR dei campioni analizzati.

Figura 6.16. ^{11}B -NMR in seguito ai diversi trattamenti



Tutti i campioni hanno i gruppi BO_4 con il chemical-shift intorno a -3.2 ppm [14,15] ed escluso il campione BS5 tal quale, in tutti gli altri si ha la presenza dei gruppi BO_3 extraframework tra 7.1-16.6 ppm o framework tra 0.9-6.9 ppm a seconda dei trattamenti post sintesi. I campioni BS5-B e BS5-111 mostrano la presenza di boro extraframework BO_3 la cui quantità si aggira intorno al 20-30% del contenuto totale di boro. La presenza dei gruppi BO_4 nei campioni BS5-111 e BS5-B è dovuta alla presenza di molecole di acqua che interagiscono con i siti acidi di Bronsted presenti nella zeolite [3]. Il campione BS5-C, trattato con HCl,

è caratterizzato sia dalla presenza dei gruppi BO_3 che dalla presenza dei gruppi BO_4 . La presenza di entrambi i gruppi di coordinazione del boro spiegata dal fatto che si ha una miscela di boralite idratata e disidratata [14]. In questo caso altri autori hanno osservato che le molecole di acqua interagiscono con i siti acidi di Bronsted stabilizzando il boro in forma tetraedrica mentre quando c'è eliminazione di acqua i gruppi $\text{SiO}(\text{H})\text{-B}$ sono indeboliti e il si ha un riarrangiamento del boro in forma trigonale [19]. A questo punto è possibile affermare che l'assenza del boro extraframework dal campione è dovuta al trattamento della zeolite nella soluzione acida [2].

La tabella 8.4 riassume il contenuto di boro ottenuto tramite analisi ICP. I risultati sembrano essere in linea con quelli ottenuti tramite ^{11}B -MAS-NMR i quali confermano che la deboronazione avviene principalmente durante i trattamenti termici e che quest'ultima è più efficace man mano che si va avanti con i trattamenti.

Tabella 6.4. Caratteristiche chimico-fisiche del campione BS5 in seguito ai diversi trattamenti di attivazione.

Campione	B (wt%)	Q₃	Area superficiale m²/g
BS5	0.87	8.0	-
BS5-1	0.49	-	-
BS5-111	0.39	5.0	379
BS5-B	-	4.5	340
BS5-C	0.27	2.6	327

Il campione tal quale (BS5) contiene 0.87wt% di boro. Dopo la prima calcinazione in cui avviene la rimozione del templante, (BS5-1) il contenuto di boro diminuisce più del 40% a causa della instabilità del boro ad alta temperatura [6,13]. Tale percentuale, dopo lo scambio ionico e dopo la seconda calcinazione è leggermente ridotto (-12%) e ciò è dovuto probabilmente al rimpiazzamento di atomi di idrogeno (BS5-111) al posto delle molecole di NH_4^+ [3,14]. La procedura di deboronazione (BS5-C) favorisce la rimozione di una maggiore percentuale di boro per lo più boro extraframework come confermato dai risultati ^{11}B -MAS-NMR. facendo riferimento a questi risultati, sembra che la formazione del boro extraframework sia una conseguenza della rimozione del templante così come dei trattamenti di steaming e del lavaggio acido.

La Figura 15 riporta i profili della NH_3 -TPD e mostra come il massimo di temperatura decresca con il diminuire del contenuto di boro. Questo comportamento è stato osservato anche da Curtin et al. [9] su $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ con differenti quantitativi di boro.

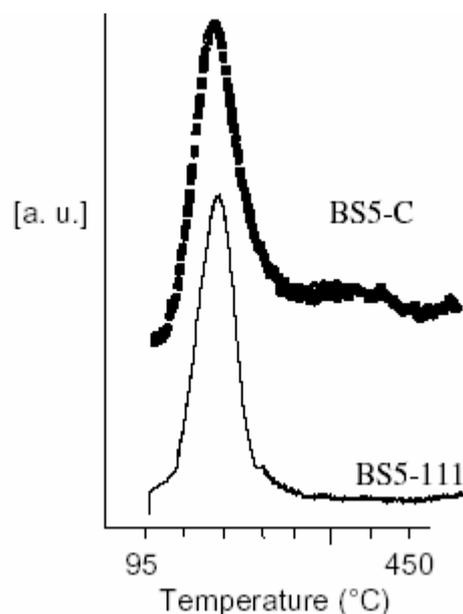


Figura 6.17. Analisi NH_3 -TPD per due diversi tipi di attivazione del campione BS5

In analogia con i precedenti studi [12], lo shift del massimo di temperatura verso il basso, può essere dovuto all'incremento dei gruppi Si-(OH)-Si rispetto ai gruppi B-(OH)-Si, quando il contenuto di boro diminuisce. I dati di letteratura che confrontano i risultati FT-IR e TPD [4,12] mostrano come il massimo profilo di temperatura della TPD può essere correlato alle vibrazioni degli OH nell'infrarosso. Questo significa che l'acidità di Bronsted per i gruppi B-(OH)-Si è più alta rispetto a quella dei gruppi Si-(OH)-Si. Inoltre si nota che nel campione BS5-C si ha un primo picco di desorbimento a 200°C e un picco più largo a 350°C . Un comportamento simile viene riportato da altri autori [20,21] per strutture MFI contenenti boro. Per quanto riguarda la quantità dei siti difettivi dei campioni sottoposti alle procedure di deboronazione, appare chiaro dalla tabella s come al diminuire del boro nella struttura, diminuisce anche la quantità di siti difettivi Q3 per unità di cella.

6.7 Attività catalitica

Nonostante la più bassa area superficiale il campione BS5-C dà una completa conversione della cicloesanossima mentre i campioni BS5-111 e BS5-B mostrano valori di conversione più bassi e una più alta velocità di disattivazione. Inoltre è chiaro che non esiste una correlazione tra la conversione della cicloesanossima e la quantità di boro contenuto nel catalizzatore. Questi risultati sembrano indicare che la coordinazione del boro nei campioni (e non la quantità di boro totale) fa sì che il catalizzatore abbia le caratteristiche adatte per la conversione della cicloesanossima. Come per la conversione, anche la selettività a caprolattame è più alta per i campioni dove il contenuto di boro extraframework è minore o assente (campioni BS5-B e BS5-C) probabilmente perché il B_2O_3 presente ha una bassa attività catalitica e favorisce la formazione dei sottoprodotti [9]. La presenza del boro come specie BO_4 , sembra migliorare la selettività a caprolattame probabilmente perché queste modificano le proprietà acide della boralite. Dai test catalitici appare inoltre che il campione BS5-C ha una minore velocità di disattivazione rispetto ai campioni BS5-111 e BS5-B infatti il primo mostra una attività catalitica intorno al 65% fino a 7 ore di reazione mentre gli altri due mostrano una attività catalitica intorno al 30% .

Le prove catalitiche e le analisi condotte sui campioni di borosilicalite sintetizzati, hanno mostrato come il metodo di deboronazione applicato secondo il metodo BS5-C diminuisce non solo il contenuto di boro nella zeolite ma anche il numero dei difetti. Inoltre i siti difettivi sembrano essere meno attivi nelle borosilicaliti rispetto alla silicalite-1 (vedi

capitolo 6). Nonostante ci siano delle dipendenze non lineari tra l'attività catalitica e il contenuto di boro, il metodo di deboronazione BS5-C migliora fortemente le performance catalitiche rispetto agli altri due catalizzatori BS5-111 e BS5-B poiché si ha una diversa distribuzione e coordinazione del boro strutturale così come avviene nella rimozione del boro extraframework.

6.8 Influenza della quantità di boro nei campioni preparati.

Ottimizzando la quantità di boro introdotto nei campioni preparati, per trovare il migliore rapporto H_3BO_3/SiO_2 , vengono preparati, come visto in precedenza vari campioni a differente rapporto H_3BO_3/SiO_2 . Questi vengono attivati e deboronati con il metodo BS5-C per migliorare l'attività catalitica. La presenza di boro extraframework BO_3 e BO_4 è stata trovata in tutti i campioni trattati secondo il metodo BS5-C malgrado il diverso rapporto H_3BO_3/SiO_2 . La tabella 8.5 riporta alcune delle proprietà chimico-fisiche e catalitiche dei campioni analizzati.

Tabella 6.5. Proprietà catalitiche e chimico fisiche.

Campione	H_3BO_3/SiO_2	Conversione %	Selettività %	Acidità (* 10^{-4}) (mol NH_3/g cat)	BO_4	Q_3	Superficie totale dei micropori
BS3-C	3.74	50.48	71.06	5.18	5.5	1.2	86.1
BS4-C	4.67	57.23	78.79	5.66	5.9	3.9	76.8
BS5-C	5.43	76.75	95.29	5.72	6.0	2.6	93.4
BS6-C	6.17	59.28	73.84	2.43	7.8	0.4	78.5
BS7-C	7.09	57.73	69.49	7.59	8.2	1.2	76.9

BO_4 (%) è determinato tramite ^{11}B MAS-NMR Q_3 indica il numero di difetti per unità di cella

I siti BO_4 aumentano con l'aumento del rapporto $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{SiO}_2$, mentre la quantità dei siti difettivi, sembra essere indipendente dal rapporto $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{SiO}_2$ Figura 8.18.

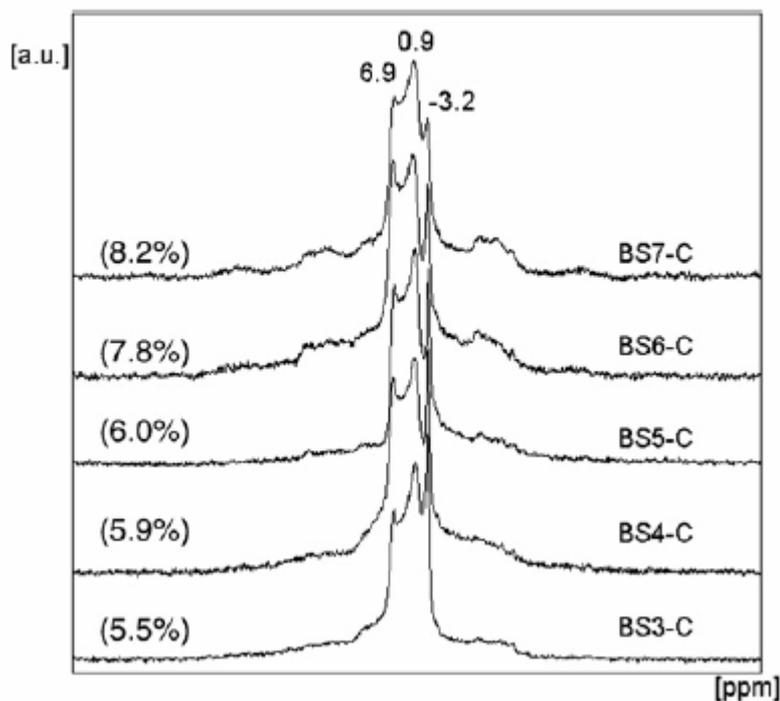


Figura 6.18. ^{11}B -NMR per i campioni di borosilicalite preparati.

I gruppi BO_4 e BO_3 framework caratterizzano tutti i campioni mentre il boro extraframework è assente. Come appare in precedenti studi [18,22], i gruppi BO_4 appaiono essere specie attive per il riarrangiamento di Beckmann in fase vapore. Dalla tabella 7, la conversione della cicloesanonossima cresce fino ad un massimo di 76.75% per poi decrescere nonostante aumenti sia la percentuale dei BO_4 che la quantità di boro nei catalizzatori. Appare chiaro anche il legame che si ha tra i valori di conversione e di selettività del campione BS5-C e il valore di area superficiale. Questo indica che ad una maggiore area superficiale, corrisponde una più alta disponibilità di siti e una maggiore selettività di

forma. Anche la selettività a caprolattame aumenta linearmente con l'aumento della quantità di boro e dei gruppi BO_4 (campione BS5-C). Oltre questo punto la selettività a caprolattame decresce nonostante la percentuale dei BO_4 aumenti. Tra la distribuzione dei siti difettivi Q_3 e la formazione del caprolattame non esiste una correlazione diretta come avviene invece nella Silicalite-1 (vedi capitolo 6) [8]. Per esempio il campione BS5-C mostra il migliore valore di selettività in caprolattame ma non il massimo contenuto di siti difettivi, inoltre l'acidità del catalizzatore non è correlata al contenuto di boro e non influenza linearmente la selettività a caprolattame. probabilmente la selettività a caprolattame è il risultato dei vari contributi che derivano dalle diverse caratteristiche dei catalizzatori come l'acidità, i siti difettivi, e le specie BO_4 .

8.9 Conclusioni B-MFI

Concludendo, si può affermare come la conversione della cicloesanossima probabilmente dipende dal contenuto di boro poiché ciò modula la distribuzione dei siti attivi nella struttura della zeolite come i gruppi BO_4 in coordinazione tetraedrica e specialmente i siti difettivi. Il catalizzatore con un contenuto di boro intermedio, dà una buona conversione della cicloesanossima e ha una più bassa velocità di disattivazione rispetto agli altri campioni. Un comportamento simile, è stato riscontrato da Sato et al. [10] per i catalizzatori boro su allumina. Comunque il fatto che all'aumento di boro nel catalizzatore corrisponda una minore attività catalitica, deriva probabilmente dalla presenza di B_2O_3 che aumenta all'aumentare del boro introdotto. Contrariamente a quello che succede per l'attività, si nota la non chiara dipendenza della selettività dalle proprietà chimico-fisiche anche se i migliori risultati

anche per la selettività sono ottenuti con lo stesso campione (vedi tabella 7).

Bibliografia

- [12] C.T.W. Chu, C. D. Chang, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 1569.
- [2] G. Centi, S. Perathoner, S. Tonini, *Catal. Today* 61 (2000) 211.
- [4] G. P. Heitemann, G. Dahlhoff, J. P. M. Nieder, W. F. Holderich, *J. Catal.* 194 (2000) 122.
- [5] J. Roseler, G. Heitmann, W. F. Holderich, *Appl. Catal. A. General* 144 (1996) 319.
- [8] L. Forni, G. Fornasari, G. Giordano, C. Lucarelli, A. Katovic, F. Trifirò, C. Perri, J. B. Nagy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 1842.
- [6] E. Brunner, D. Freude, M. Hungher, H. Pfeifer, W. Reschetilowski, B. Unger, *Chem. Phys. Lett.* 148 (1988) 226.
- [13] A. Cichocki, W. Lasocha, M. Michalik, Z. Sawlowicz, M. Bus, *Zeolites* 10 (1990) 583.
- [3] R. de Ruiter, A. P. M. Kertgens, J. Grootendorst, J. C. Jansen, H. Van Bekkum, *Zeolites* 13 (1993) 128.
- [14] C. Fild, D. F. Shantz, R. F. Lobo, H. Koller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 3091.

Conclusioni

Confrontando i risultati, analizzati nel corso del lavoro di ricerca affrontato, appare molto chiaro come il fattore determinante per la attività catalitica dei catalizzatori zeolitici nella reazione di trasposizione di Beckmann in fase vapore è la presenza dei gruppi silanoli.

La quantità e la diversa tipologia dei gruppi silanoli determina nello stesso tempo la attività e la disattivazione dei catalizzatori. Ecco perché è stata seguita come linea di ricerca anche la preparazione di materiali contenenti eteroatomi proprio per far sì che si avesse una maggiore quantità di questi siti difettivi. È stato visto come le tecniche di attivazione influenzano fortemente le prestazioni dei catalizzatori poiché questi stessi trattamenti vanno a variare i parametri chimico fisici della superficie del materiale che poi determinano l'attività catalitica. Tuttavia i migliori catalizzatori tra quelli studiati in questo lavoro di tesi sono state le Silicaliti-1 le quali con le opportune caratteristiche di acidità e presenza di silanoli hanno dato i migliori risultati di selettività e conversione. Pertanto l'obiettivo principale della ricerca affrontata è stato raggiunto in quanto ciò è servito ad individuare un catalizzatore, facile da preparare, poco costoso e molto efficiente per una sua applicazione su scala industriale e in grado di soddisfare le esigenze di riduzione di agenti corrosivi e di produzione di sottoprodotti presenti nei processi odierni di produzione dei Caprolattame. La ricerca in questo campo sicuramente vedrà ulteriori sviluppi per quanto riguarda l'affinamento delle tecniche di attivazione dei catalizzatori ma anche l'eventuale trattamento di rigenerazione sui catalizzatori esausti; anche in quest'ultimo caso bisognerà monitorare gli effetti che il trattamento di

rigenerazione ha sui siti difettivi e quindi sulle caratteristiche acide. Infatti una migliore efficienza e durata del catalizzatore si traduce in una riduzione degli elevati costi del processo.