

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Studio della trasformazione di 1,2-propandiolo ad
acido propionico**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Barbara Lambiase

RELATORE

Prof. Fabrizio Cavani

CORRELATORE

Dott.ssa Claudia Bandinelli

Sessione III

Anno Accademico 2014-2015

SOMMARIO

SCOPO DELLA TESI.....	1
INTRODUZIONE	4
2.1 Le biomasse e la produzione di biodiesel.....	4
2.2 Il glicerolo e le sue applicazioni	7
2.3 L'1,2-propandiolo e i suoi derivati	9
STATO DELL'ARTE	17
3.1 Sintesi di propionaldeide da 1,2-propandiolo	17
3.2 Influenza dell'acidità del catalizzatore sulla disidratazione dell'1,2-PDO	21
3.3 Sintesi di acido propionico da propionaldeide	22
3.4 Ruolo dell'acqua e dell'ossigeno sull'ossidazione della propionaldeide	24
3.5 Catalizzatori	25
PARTE SPERIMENTALE.....	27
4.1 Sintesi dei catalizzatori	27
4.2 Caratterizzazione dei catalizzatori	28
4.3 Prove di reattività.....	28
4.4 Elaborazione dati	31
RISULTATI E DISCUSSIONE.....	34
5.1 Caratterizzazione dei catalizzatori	34
5.2 Prove di reattività su VPP.....	34
5.3 Prove di reattività su W-V-O	40
5.4 Prove di reattività su W-Mo-V-O	43
CONCLUSIONI.....	50
BIBLIOGRAFIA	52

CAPITOLO 1

SCOPO DELLA TESI

Il presente lavoro di tesi, svolto presso il laboratorio di Sviluppo Processi Catalitici del Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari” dell’Università degli Studi di Bologna, si inserisce nell’ambito della valorizzazione del glicerolo coprodotto durante il processo di produzione del biodiesel. Il lavoro condotto durante il periodo di tirocinio ha riguardato lo studio della trasformazione one-pot in fase gas di 1,2-propandiolo ad acido propionico ed è parte di un progetto più ampio finalizzato alla sintesi di acido metacrilico. In particolare, la via sintetica complessiva da noi proposta, riportata in *Fig. 1.1*, prevede l’impiego di acido propionico come intermedio di processo.

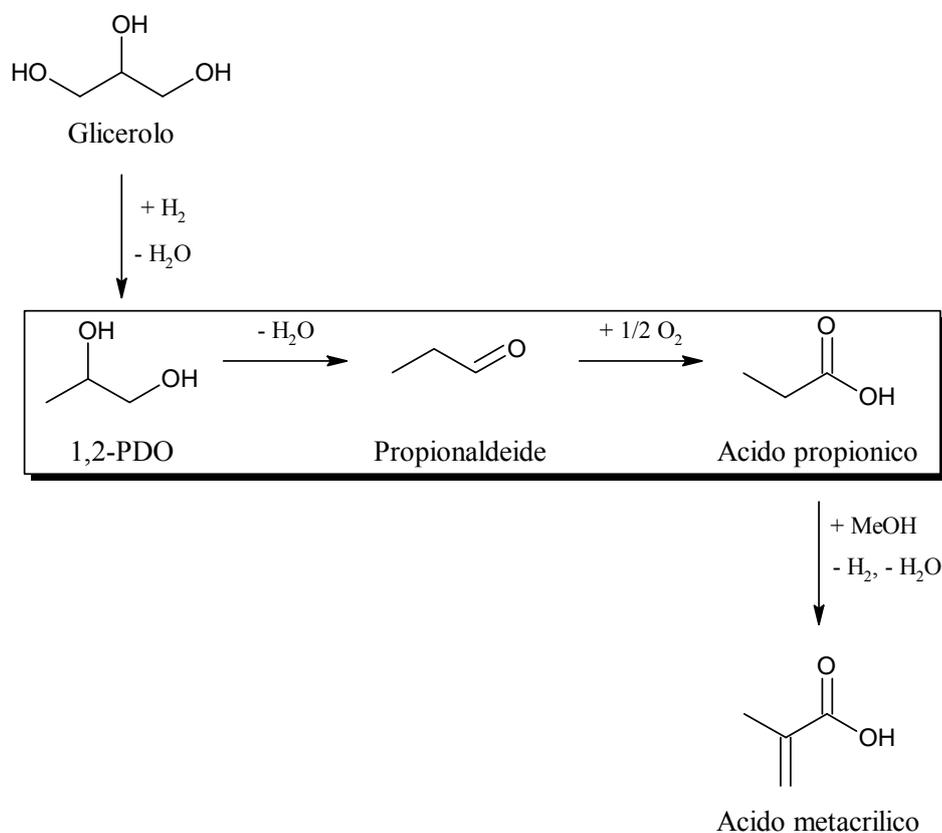


Fig. 1.1 Processo proposto per la sintesi di acido metacrilico da glicerolo.

Il processo di trasformazione dell'1,2-propandiolo ad acido propionico formalmente avviene mediante due stadi catalitici: la disidratazione di 1,2-propandiolo a propionaldeide, con conseguente rilascio di una molecola di acqua, e l'ossidazione della propionaldeide ad acido propionico. Il primo richiede l'utilizzo di un catalizzatore con proprietà acide di Brønsted, cioè capace di donare protoni H^+ , mentre il secondo di un catalizzatore redox.

La produzione di acido propionico a partire da 1,2-PDO può essere condotta adottando differenti configurazioni impiantistiche. La soluzione più semplice prevede l'utilizzo di due reattori in serie, nei quali disidratazione e ossidazione avvengono separatamente e sono condotte nelle rispettive condizioni ottimali; questa prima soluzione presenta però dei maggiori costi d'investimento e di manutenzione, oltre che problemi di sicurezza legati alla volatilità e all'infiammabilità della propionaldeide. Un'altra soluzione consiste nell'utilizzo di un unico reattore in cui avvengono entrambe le reazioni; tale configurazione, detta di tipo "one-step", può essere condotta adottando differenti approcci catalitici. Una possibile soluzione prevede la presenza di due diversi letti catalitici in serie, il primo per la disidratazione e il secondo per l'ossidazione; tuttavia, questa configurazione, detta "a cascata", presenta difficoltà di ottimizzazione e gestione delle condizioni di reazione, oltre che elevati costi di progettazione del reattore. Infine, un'altra soluzione prevede l'utilizzo di un unico catalizzatore multifunzionale, cioè con proprietà sia acide sia redox, capace di catalizzare entrambe le reazioni di disidratazione e di ossidazione; nonostante quest'approccio, detto di tipo "one-pot", presenti difficoltà di ottimizzazione della duplice funzionalità del catalizzatore, è comunque quello più interessante da un punto di vista economico ed ingegneristico. Visti i vantaggi dell'approccio di tipo one-pot, che permette di condurre il processo in maggior sicurezza e riducendo le spese economiche, risulta evidente l'importanza di sviluppare un sistema catalitico acido-redox per la reazione di ossidisidratazione dell'1,2-propandiolo ad acido propionico.

Dato che in letteratura non sono ancora stati riportati studi su tale reazione, durante un precedente lavoro di tesi svolto presso lo stesso laboratorio, è stato effettuato uno studio sulla sintesi di acido propionico da 1,2-propandiolo impiegando un catalizzatore a base di pirofosfato di vanadile (VPP), $(VO)_2P_2O_7$. La scelta è stata motivata dal fatto che questo catalizzatore è un sistema tipicamente bifunzionale acido-redox: i gruppi P-OH presenti sulla superficie sono siti acidi di Brønsted e il V, capace di assumere differenti stati di ossidazione (principalmente V^{4+} e V^{5+}), fornisce le proprietà redox [1]. Inoltre, lo stesso

catalizzatore era stato studiato in un precedente lavoro di tesi per l'analogia reazione di ossididratazione del glicerolo ad acido acrilico, dimostrandosi in grado di promuovere questa trasformazione one-pot.

Durante il mio periodo di tirocinio è stato inizialmente approfondito lo studio sul VPP per quanto riguarda la trasformazione diretta di 1,2-PDO ad acido propionico. Successivamente, questa reazione è stata studiata su due differenti sistemi a base di bronzi di tungsteno con struttura esagonale (HTB). Il motivo per cui si è deciso di impiegare questa classe di catalizzatori è legato alle loro interessanti caratteristiche: presentano proprietà acide che possono essere attribuite ai cationi H^+ presenti nei canali esagonali della struttura dell'ossido, e ai gruppi W-OH (siti acidi di Brønsted) sulla sua superficie; gli atomi di W appartenenti alla struttura esagonale possono essere parzialmente sostituiti da altri elementi, come V e Mo, trasformando così il $h-WO_x$ in un catalizzatore bifunzionale, acido e redox [1]. In particolare, vista la capacità del vanadio di instaurare cicli redox con la coppia V^{+4}/V^{+5} , sono stati studiati gli ossidi misti $W_1V_{0,3}$ e $W_1Mo_{0,5}V_{0,1}$. Quest'ultimo è stato studiato poiché il Mo, oltre a influire sulle proprietà acide e redox del catalizzatore [2], in precedenti studi di letteratura ha anche dimostrato di essere un elemento chiave nell'ossidazione della propionaldeide ad acido propionico [3]. Inoltre, entrambi questi sistemi sono stati studiati per l'ossididratazione del glicerolo ad acido acrilico, dimostrandosi più selettivi rispetto ad altri ossidi misti HTB con differenti rapporti atomici tra gli elementi [4] [2].

CAPITOLO 2

INTRODUZIONE

2.1 Le biomasse e la produzione di biodiesel

Il continuo aumento della domanda di petrolio, dovuto alla crescita della popolazione mondiale e all'industrializzazione, si riflette nel rapido esaurimento delle risorse del combustibile fossile. Inoltre, le emissioni nell'atmosfera di gas serra e altri inquinanti generati dalla combustione di derivati del petrolio contribuiscono sensibilmente al riscaldamento globale. Questi sono i principali fattori che hanno sviluppato e incrementato l'interesse nella ricerca di fonti di energia alternative al petrolio e ai suoi derivati, tra le quali spiccano le fonti rinnovabili, come l'energia solare, l'energia eolica, l'energia idrica e i biocombustibili, cioè combustibili derivati da biomasse.

Con biomasse si intendono quelle materie prime organiche che possono essere ricostituite in tempi più o meno brevi, come foreste, raccolti e alghe, ma anche scarti di lavorazione e rifiuti solidi urbani e industriali, e che possono essere prodotte in modo sostenibile e in grandi quantità in diverse parti del mondo. Queste possono essere convertite in combustibili, quali biogas, bioetanolo e biodiesel, energia e prodotti chimici mediante processi fermentativi, chimici o termochimici. Notevole importanza viene attribuita alla loro possibilità di produrre biocombustibili, i quali possono essere utilizzati come fonti di energia alternative ai tradizionali combustibili fossili.

Il biodiesel, ottenuto dalla transesterificazione degli oli vegetali e dei grassi animali, appare come uno dei biocombustibili più promettenti, grazie ai suoi vantaggi rispetto al diesel da petrolio: minore tossicità, biodegradabilità, maggiore efficienza nella combustione, elevato numero di cetano, punto d'inflammabilità superiore, assenza di emissioni di composti solforati, aromatici e altre sostanze chimiche dannose per l'ambiente, migliore lubrificazione. Tuttavia, l'utilizzo del biodiesel presenta diversi inconvenienti rispetto al diesel tradizionale: maggiore consumo di combustibile a causa del minore contenuto energetico, maggiori emissioni di ossidi di azoto NO_x dovute al maggiore contenuto di ossigeno, eccessiva formazione di depositi carboniosi nei motori

per l'elevata pressione dell'iniettore necessaria per via della maggiore viscosità e della minore volatilità. Comunque, viste le già citate problematiche connesse con l'utilizzo dei combustibili fossili e data la direttiva europea 2009/28/CE che impone il raggiungimento della quota del 20% di energia da fonti rinnovabili sul consumo complessivo di energia entro il 2020, ci si aspetta che la domanda e la produzione del biodiesel aumentino costantemente nei prossimi anni.

Il biodiesel può essere prodotto da oli vegetali sia edibili che non edibili. Gli oli edibili (colza, soia, arachide, girasole, palma, cocco) sono noti come biomasse di prima generazione, competono con il mercato dei prodotti alimentari e causano gravi problemi ambientali, come la deforestazione e l'utilizzo di gran parte dei terreni coltivabili disponibili. Gli oli vegetali non edibili (jatropha, karanja, alga, alofita), così come l'olio usato o riciclato ed i grassi animali (sego, grasso di pollo, sottoprodotti dall'olio di pesce), sono noti come biomasse di seconda generazione, che evitano la competizione con i prodotti alimentari, riducono la velocità di deforestazione e possono essere ottenuti in terreni incolti non adatti per colture alimentari.

Il primo stadio nella produzione del biodiesel è l'estrazione dell'olio dalla biomassa mediante differenti tecniche: estrazione meccanica, estrazione con solvente (estrazione chimica) ed estrazione enzimatica. L'olio grezzo viene quindi trattato e convertito nel biocombustibile mediante una reazione di transesterificazione, come quella mostrata in *Fig. 2.1*.

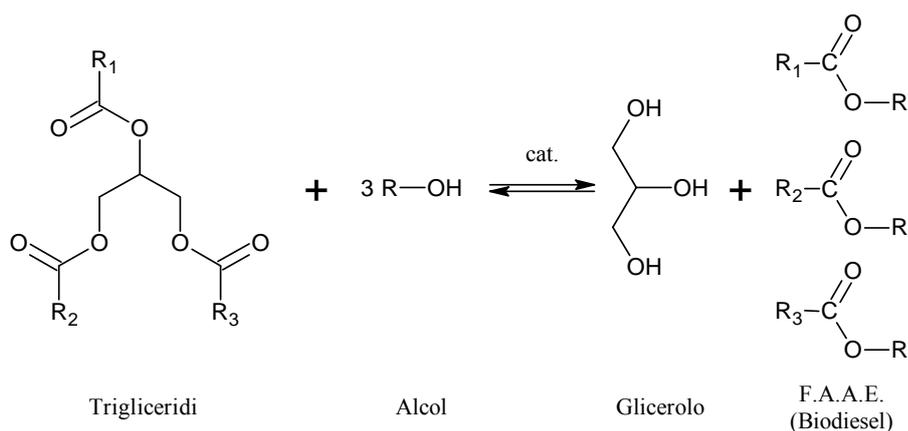
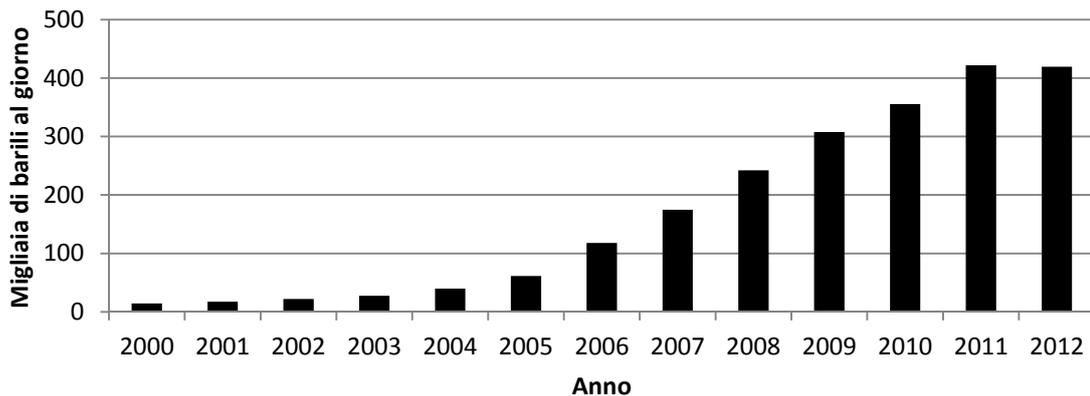


Fig. 2.1 Reazione di transesterificazione per la produzione del biodiesel.

Tale processo può essere catalizzato da basi (NaOH, KOH, CH₃ONa), acidi (H₂SO₄, HCl, H₃PO₄) o enzimi e consiste nella trasformazione dei trigliceridi con diversi tipi di alcol (MeOH, EtOH, PrOH, BuOH) nei corrispondenti esteri alchilici degli acidi grassi (F.A.A.E.), ottenendo glicerolo come coprodotto. Infine, il biodiesel grezzo così ottenuto

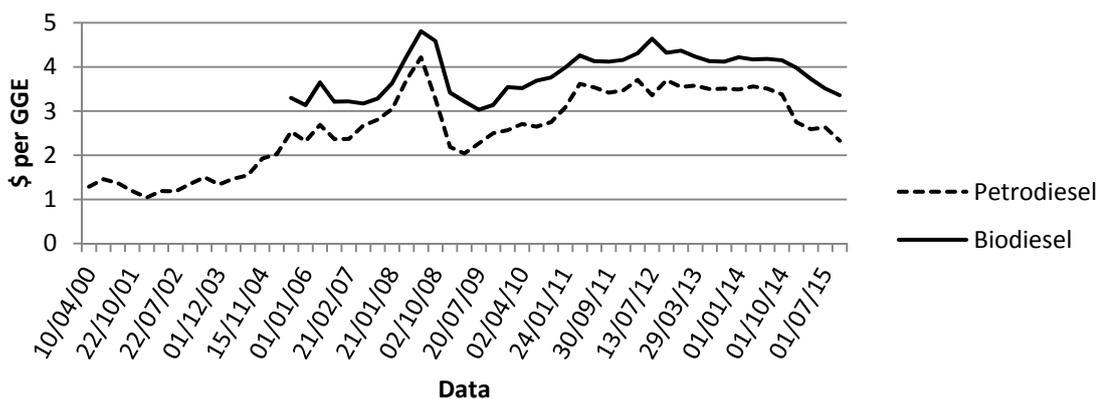
deve essere raffinato per ottenere le specifiche che soddisfano gli standard di qualità dettati dalle norme ASTM D6751 per gli Stati Uniti ed EN 14214 per l'Europa [5].

La produzione del biodiesel ha avuto un continuo incremento nell'ultimo decennio, come mostrato dal *Graf. 2.1*, grazie ai significativi progressi realizzati nell'ambito delle materie prime mediante l'utilizzo di biomasse di seconda generazione [6], e del processo industriale in termini di innovazione tecnologica degli impianti [7] e dei catalizzatori impiegati [8].



Graf. 2.1 Andamento della produzione mondiale di biodiesel [9].

Nonostante il processo di produzione del biodiesel abbia avuto numerosi miglioramenti, l'inconveniente principale resta il suo costo notevolmente più elevato rispetto al prezzo più conveniente del diesel derivante da fonti fossili (*Graf. 2.2*).



Graf. 2.2 Andamenti del prezzo del biodiesel e del prezzo del diesel derivato da petrolio [10].

I principali fattori che contribuiscono al costo del biodiesel sono il prezzo delle materie prime, che da solo rappresenta il 75% del costo totale di produzione, e la loro

trasformazione in biodiesel, cioè il costo del processo di transesterificazione e il recupero del glicerolo [5].

2.2 Il glicerolo e le sue applicazioni

Come accennato sopra, durante il processo di produzione del biodiesel si ottiene glicerolo grezzo come coprodotto principale con una resa pari al 10% in massa rispetto al biodiesel. Il glicerolo così ottenuto ha una purezza compresa tra il 40% e l'88% poiché nella miscela di reazione sono anche presenti acqua, sali, alcol non reagito, catalizzatore, acidi grassi e altre specie organiche, che rendono necessari dei costosi processi di raffinazione. Questi includono uno stadio di acidificazione per rimuovere gli acidi grassi, uno di evaporazione/distillazione sotto vuoto per separare acqua e alcol in eccesso, e ulteriori tecniche per la rimozione delle restanti impurezze, affinché venga raggiunto un grado di purezza vicino al 100% per poter essere utilizzato nelle sue diverse applicazioni industriali, le principali delle quali appartengono ai settori farmaceutico e della cura della persona [11].

Fino al 2004 la produzione del glicerolo è rimasta relativamente stabile, ma nell'ultimo decennio si sono osservati grandi cambiamenti nel suo mercato: la produzione è quasi raddoppiata, principalmente a causa dell'incremento nella produzione del biodiesel, ma la domanda è rimasta circa invariata. Tale incremento nella produzione del glicerolo ha portato alla disponibilità sul mercato di grandi quantità di glicerolo [12].

Storicamente, il prezzo del glicerolo è sempre stato variabile e imprevedibile, ma se prima dell'incremento nella produzione del biodiesel questa instabilità era governata principalmente dalla fluttuante domanda da parte dei mercati tradizionali, oggi deriva dalla natura incerta dell'offerta di glicerolo, che è completamente indipendente dalla domanda, ma che dipende da fattori politici, cioè incentivi fiscali e sovvenzioni per la produzione del biodiesel, e dal petrolio. Per questo motivo risulta difficile prevedere il prezzo di mercato del glicerolo, la cui fluttuazione ha un notevole impatto sul costo di produzione del biodiesel [13].

Di conseguenza, per rendere più competitivo il processo di produzione e abbassare i costi di mercato del biodiesel, una strategia intrapresa è stata quella di cercare di valorizzare il glicerolo coprodotto, principalmente sviluppando nuovi processi che impieghino il glicerolo come materia prima per l'ottenimento di prodotti chimici a maggiore valore aggiunto.

Da un punto di vista chimico, la presenza dei tre gruppi ossidrilici fa sì che il glicerolo possa essere convertito in un numero piuttosto elevato di composti, mediante diversi tipi di reazioni chimiche (Fig. 2.2). Il glicerolo viene attualmente considerato come uno dei più importanti building-block derivanti da biomasse per l'industria chimica [14].

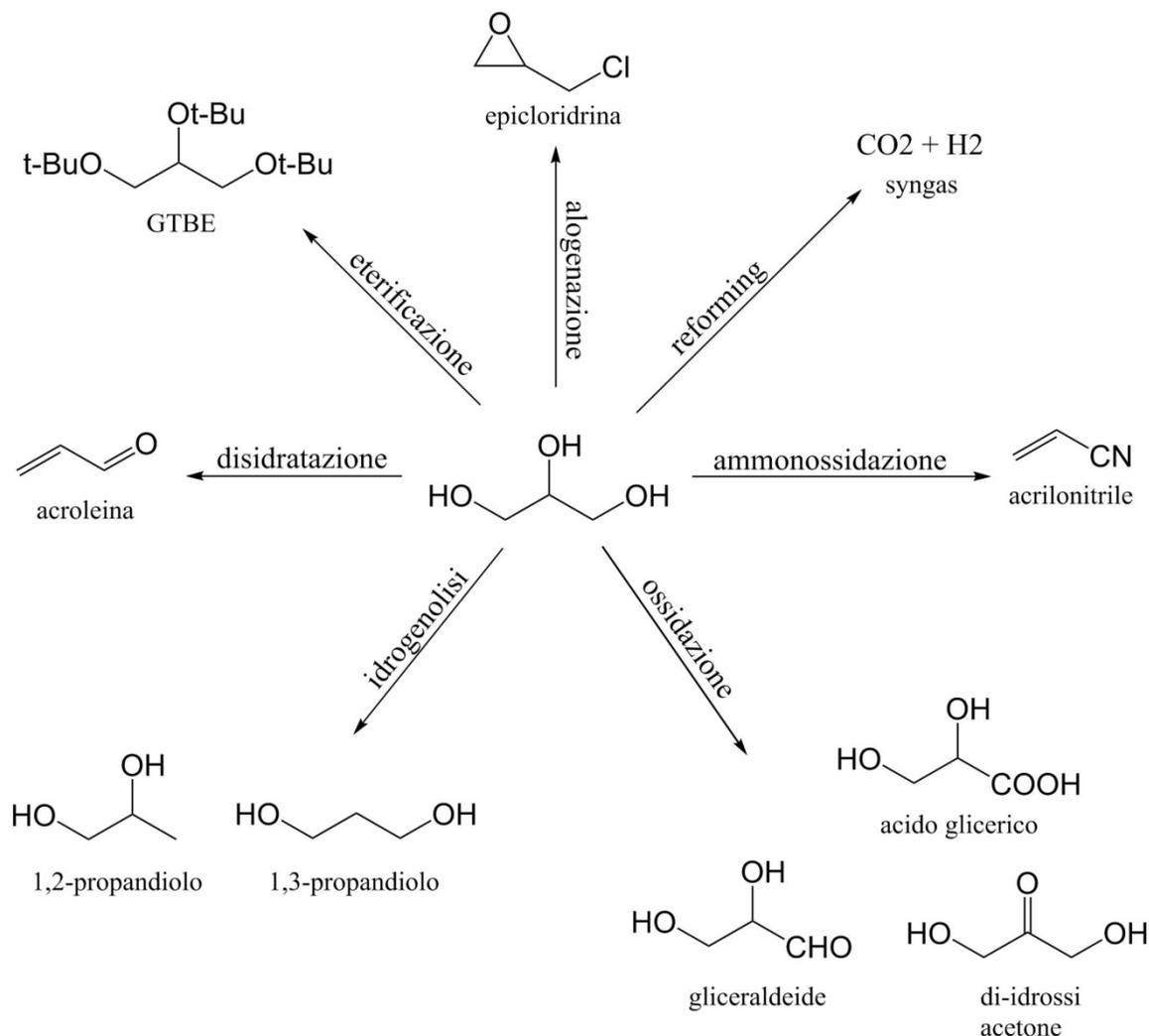


Fig. 2.2 Principali molecole derivanti dalla valorizzazione del glicerolo.

Una gran varietà di prodotti chimici può essere ottenuta usando glicerolo come materia prima, ma solo pochi processi sono stati commercializzati su larga scala. Uno di questi è l'alogenazione con acido cloridrico a epicloridrina, un importante intermedio per le resine epossidiche; questo processo è stato commercializzato su scala industriale da Solvay (processo Epicerol®) [15] e da Dow Chemical (processo GTE) [16]. Un altro processo commercializzato su larga scala è il reforming del glicerolo a syngas, che può essere utilizzato per la sintesi di metanolo (BioMCN) [17]. Un'altra tecnologia che utilizza glicerolo derivante dalla produzione del biodiesel è l'idrogenolisi a 1,2-

propandiolo, largamente utilizzato come monomero per resine poliestere; nel 2012 BASF e Oleon hanno inaugurato in Belgio il primo impianto per la produzione di 1,2-propandiolo da bio-glicerina [18], e il processo è stato commercializzato anche da altre società, come Archer Daniels Midland Company (ADM) [19] e Johnson Matthey Davy Technologies (JM Davy) [20], capaci di produrre 1,2-propandiolo con il grado di purezza desiderato per le successive applicazioni (Industrial Grade o USP Specification Grade). Un chiaro esempio di trasformazione del glicerolo in un prodotto chimico utile è dato dalla reazione di idrogenolisi selettiva a 1,2-propandiolo, grazie alla gran varietà di applicazioni pratiche di quest'ultimo (farmaci, prodotti per la cura della persona, antigelo, umettante per il tabacco, ecc.).

2.3 L'1,2-propandiolo e i suoi derivati

L'1,2-propandiolo (1,2-PDO), o glicole propilenico, è un diolo non tossico, biodegradabile, facilmente metabolizzato dal corpo umano e con una bassa capacità irritante anche ad alte concentrazioni. A temperatura ambiente si presenta come un liquido viscoso, trasparente, incolore, quasi inodore, altamente igroscopico, con una bassa tensione di vapore (0,017 kPa).

È facilmente miscibile con acqua, la cui temperatura di congelamento è notevolmente ridotta per l'abbassamento crioscopico quando miscelati, e altri solventi polari, come alcoli e acetone, mentre è insolubile o moderatamente solubile in molti solventi apolari, come etere di petrolio, benzene, idrocarburi aromatici e tetracloruro di carbonio.

Le proprietà chimiche dell'1,2-PDO sono determinate principalmente dai suoi gruppi ossidrilici e la maggior parte delle sue reazioni sono quelle tipiche degli alcoli. L'1,2-PDO subisce la reazione di condensazione con acidi carbossilici o alogenuri acidi a dare esteri e la reazione di policondensazione con diacidi a dare poliesteri; reagisce con isocianati a dare carbammati; reagisce con ossido di propilene per formare glicole dipropilenico, glicole tripropilenico e polioli polieteri; subisce anche diverse interessanti reazioni di ciclizzazione, come la reazione con aldeidi e chetoni per formare acetali e chetali ciclici, rispettivamente, e la disidratazione a dare eteri ciclici.

Attualmente la produzione industriale di 1,2-PDO è effettuata mediante la reazione di idrolisi diretta dell'ossido di propilene con acqua, mostrata in *Fig. 2.4*.

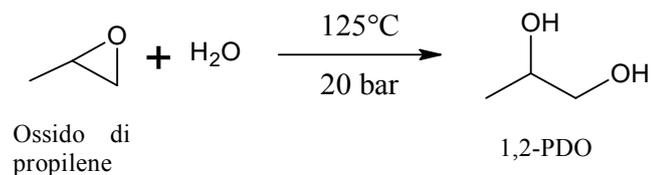
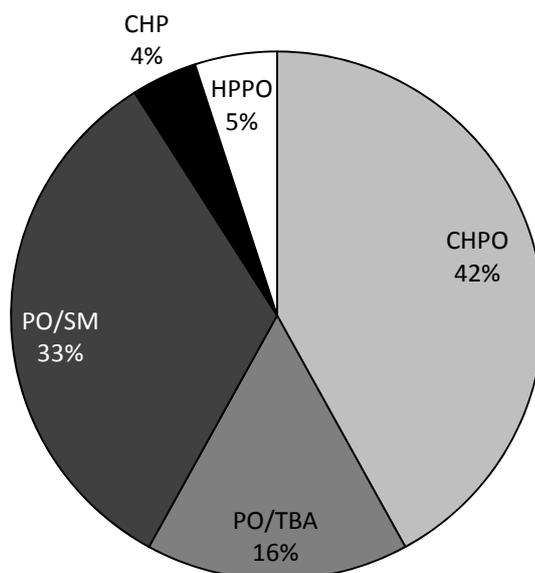


Fig. 2.4 Reazione d'idrolisi per la produzione di 1,2-propandiolo.

L'ossido di propilene è miscelato con acqua nel rapporto molare di 1:15 alla temperatura di 125°C e sotto una pressione di circa 20 bar. In queste condizioni si ottiene una miscela di 1,2-propandiolo, glicole dipropilenico e glicole tripropilenico con un rapporto di 100:10:1 [21].

L'ossido di propilene viene industrialmente prodotto mediante l'ossidazione del propilene attraverso differenti processi chimici (*Graf. 2.3*). Primo fra tutti in termini di volume di produzione è il processo cloridrina (CHPO), il quale richiede l'utilizzo di cloro, un reagente tossico e corrosivo, e di idrossido di calcio (o idrossido di sodio) e produce notevoli quantità di acque di scarico (salamoia) contenenti il sale clorurato [22].



Graf. 2.3 Tecnologie utilizzate per ottenere ossido di propilene (PO) da fonti fossili. CHPO: processo cloridrica (Dow); PO/SM: processo ossido di propilene/stirene monomero (LyondellBasel e Shell Company); PO/TBA: processo ossido di propilene/alcol t-butilico (LyondellBasel e Huntsman Corporation); CHP: processo idroperossido di cumene (Sumitomo Chemical Company); HPPO: processo perossido di idrogeno (Dow-BASF) [23].

Sono state studiate diverse vie alternative di sintesi di 1,2-PDO basate su risorse rinnovabili, tra cui la già accennata strategia che impiega glicerolo come materia di

partenza mediante il processo d'idrogenolisi selettiva. Il meccanismo dell'idrogenolisi varia in funzione del tipo di catalizzatore impiegato nella reazione, come mostrato in *Fig. 2.5*.

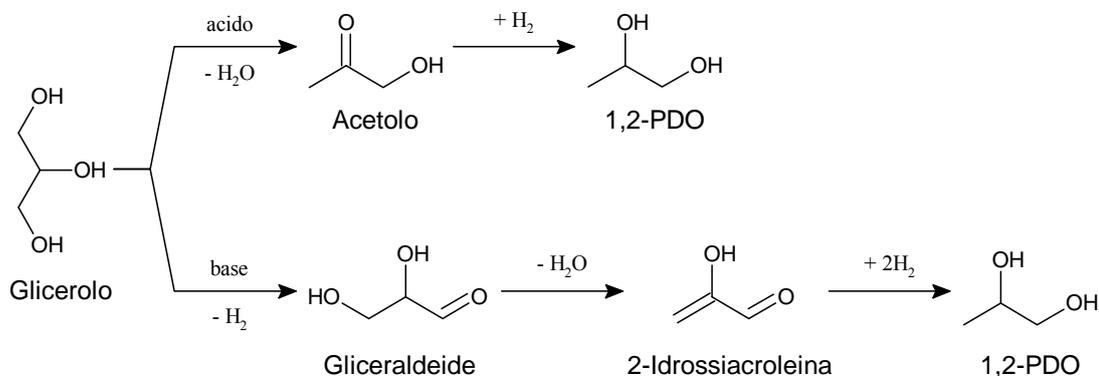


Fig. 2.5 Reazione d'idrogenolisi per la produzione di 1,2-propandiolo.

In condizioni acide il processo prevede la disidratazione del glicerolo nell'acetolo intermedio, seguita dall'idrogenazione dell'acetolo a 1,2-PDO. In soluzione basica si osserva invece la deidrogenazione del glicerolo a gliceraldeide, seguita dalla disidratazione della gliceraldeide a 2-idrossiacroleina e dall'idrogenazione della 2-idrossiacroleina a 1,2-PDO.

Il processo di idrogenolisi selettiva è stato studiato negli intervalli di temperatura e pressione di 120-260°C e 5-200 bar usando diversi tipi di catalizzatori: metalli nobili supportati (Rh, Ru, Pt e Pd su C, SiO₂ e Al₂O₃), metalli nobili su supporti neutri combinati con un acido (Ru/C + Amberlyst, Nb₂O₅ o H₃PW₁₂O₄₀/ZrO₂) o con una base (Ru/TiO₂ + LiOH, Ru/C o Pt/C + NaOH o CaO), metalli nobili supportati su solidi acidi (Ru/Cs_{2,5}H_{0,5}[PW₁₂O₄₀], Pt/SiO₂-Al₂O₃) o su solidi basici (Pt/MgO o Pt/idrotalcite), complessi acidi omogenei di metalli nobili ([Ru(OH)₂]₃(4'-fenil-2,2':6',2''-terpiridina)](OTf)₂ e Rh(CO)₂(acac) + H₂WO₄), metalli nobili supportati modificati con ossidi metallici (Rh-ReO_x/SiO₂ e Ir-ReO_x/SiO₂), metalli della prima serie di transizione supportati o bulk (CuO·Cr₂O₃, Cu-ZnO, Cu/SiO₂ o Cu/Al₂O₃, Cu-ZnO/Al₂O₃, Cu RANEY[®], Ni RANEY[®], Ni-Ce/carbone attivo, Ni-Pt/SiO₂, Co) [24].

– La propionaldeide

La propionaldeide, o propanale, si presenta come un liquido incolore e con un odore acre, ha una bassa temperatura di ebollizione (48°C), è irritante e altamente

infiammabile. È completamente miscibile con solventi organici come alcoli, etere e benzene, mentre la solubilità in acqua, con la quale forma miscele azeotropiche, diminuisce all'aumentare della temperatura. Mostra l'elevata reattività caratteristica delle aldeidi a basso peso molecolare, come la facilità ad essere ossidata e a polimerizzare, dovuta alla polarità del gruppo carbonilico e all'acidità degli atomi di α -idrogeno.

Industrialmente viene prodotta mediante il processo d'idroformilazione dell'etilene con syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$), noto come oxo sintesi, mostrato in *Fig. 2.6*.

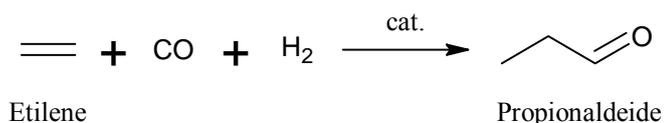


Fig. 2.6 Reazione d'idroformilazione per la produzione di propionaldeide.

La sintesi viene condotta in fase liquida nell'intervallo di temperatura $90\text{-}130^\circ\text{C}$ e a una pressione totale inferiore a $2,8\text{ MPa}$. Il processo d'idroformilazione a bassa pressione per la produzione di propionaldeide utilizza un complesso solubile di Rh (*Fig. 2.7*) come catalizzatore in presenza di un eccesso di trifenilfosfina, con il quale si ottiene una selettività maggiore del 90% nel prodotto desiderato.

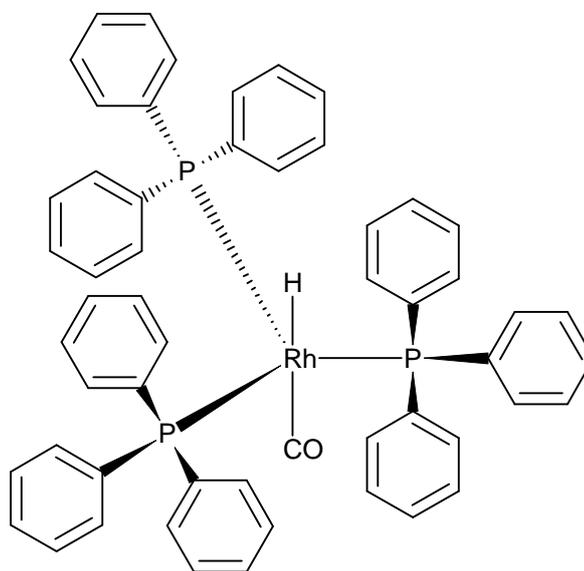


Fig. 2.7 Struttura del catalizzatore omogeneo a base di rodio, $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$.

A causa della sensibilità del sistema catalitico a base di rodio verso l'avvelenamento provocato da sostanze come acidi forti, zolfo e ossigeno, l'etilene e il syngas devono essere accuratamente purificati per mantenere l'attività catalitica [25].

– L'acido propionico

L'acido propionico è un liquido trasparente e incolore, con un odore leggermente pungente. È miscibile in tutte le proporzioni con molti solventi organici e acqua, con la quale forma miscele azeotropiche. La sua reattività differisce dagli omologhi acidi carbossilici a catena più corta a causa dell'effetto induttivo del gruppo metilico, tuttavia è ancora abbastanza reattivo e subisce tutte le reazioni tipiche degli acidi carbossilici: può formare sali, ammidi, alogenuri acidi, anidridi ed esteri.

L'acido propionico è prodotto quasi esclusivamente mediante tre differenti processi industriali:

- 1) La carbonilazione dell'etilene (BASF) con CO e H₂O in presenza di Ni(CO)₄, nota come processo Reppe, secondo l'equazione mostrata in Fig. 2.8.

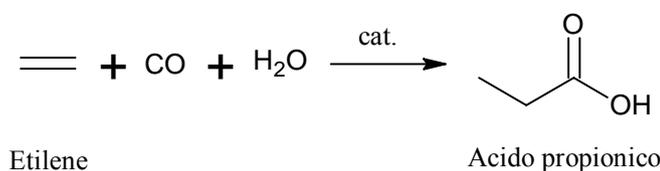


Fig. 2.8 Reazione di carbonilazione dell'etilene per la produzione di acido propionico.

La reazione avviene ad elevate pressioni (100-300 bar) e temperature (250-320°C) ed è caratterizzata da bassi costi delle materie prime, alte conversioni e rese e un workup semplice.

- 2) L'ossidazione della propionaldeide in fase liquida (Union Carbide ed Eastman Kodak) con O₂ o aria in condizioni molto blande, secondo l'equazione mostrata in Fig. 2.9

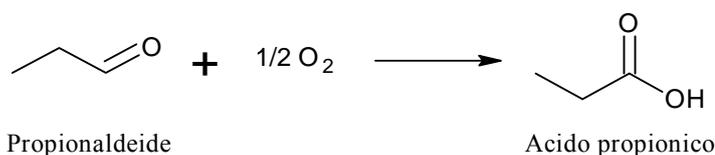


Fig. 2.9 Reazione di ossidazione della propionaldeide per la produzione di acido propionico.

La reazione viene condotta in presenza di catalizzatori redox alla temperatura di 40-50°C e fornisce un'elevata selettività.

- 3) L'ossidazione diretta di idrocarburi saturi (BP Chemicals, Hoechst-Celanese e Daicel), soprattutto nafta, con aria a 40-45 bar. Nel processo, principalmente usato per la produzione di acido acetico, si formano anche acido formico e una

miscela isomerica di acidi butirrici come coprodotti. La composizione della miscela di acidi formata può essere influenzata dalle condizioni di reazione, dal tipo di reattore, dalla materia prima e dal catalizzatore. Il processo presenta bassi costi delle materie prime, ma richiede un workup della miscela di prodotti relativamente complesso. Ciò che rende economicamente fattibile questo processo è il valore sul mercato dei differenti prodotti [26].

– L'acido metacrilico

L'acido metacrilico (MAA) a temperatura ambiente si presenta come un liquido moderatamente volatile (tensione di vapore a 20°C pari a 0,09 kPa), incolore e con un odore molto acre. È miscibile in molti solventi organici e completamente solubile in acqua, è corrosivo e polimerizza facilmente se esposto a luce, calore e ossigeno. Mostra la reattività tipica di entrambe le funzionalità vinilica e carbossilica (reazioni di Michael, reazioni di Diels-Alder, esterificazioni e polimerizzazioni). L'effetto elettron-attrattore del gruppo carbossilico polarizza il doppio legame e incrementa la sua reattività, che resta però minore rispetto a quella dell'acido acrilico a causa dell'effetto elettron-donatore e dell'ingombro sterico del gruppo metile.

Gli attuali processi di produzione dell'acido metacrilico si possono distinguere in base all'idrocarburo utilizzato come materia prima. In particolare, le vie di sintesi industrialmente adottate sono:

- 1) MAA da acetone cianidrica, che consiste nell'idrolisi del solfato di metacrilammide, ottenuto da acetone cianidrica.

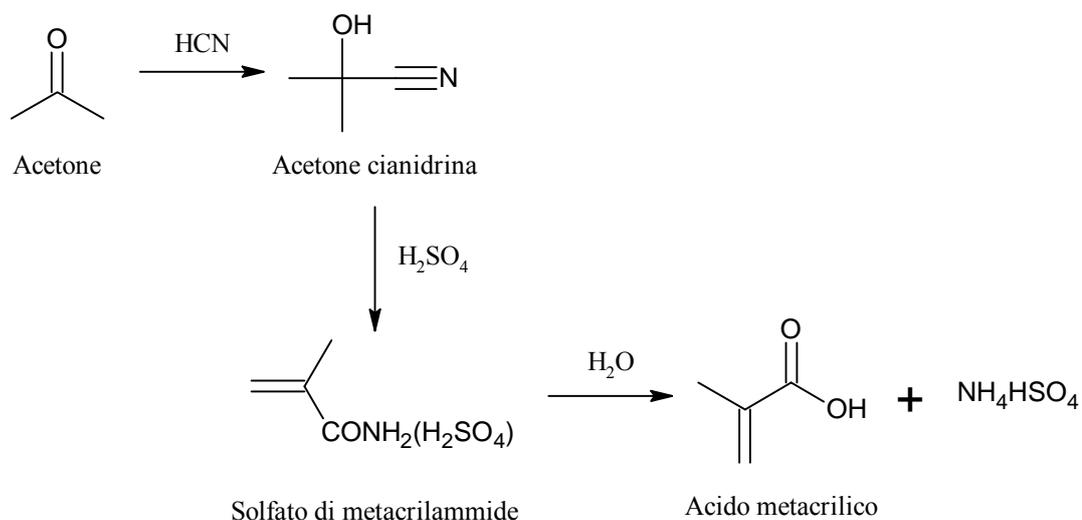


Fig. 2.10 Processo da acetone cianidrina per la produzione di MAA.

Il processo impiega un eccesso di acido solforico concentrato (1,4-1,8 mol per mole di cianidrica) poiché agisce sia come reagente sia come solvente per la reazione, e viene condotto alla temperatura di 80-110°C, fornendo una resa complessiva in acido metacrilico vicina al 90%.

Nel processo viene impiegato HCN, un reagente altamente tossico, e H₂SO₄ conc. che sono difficili da gestire. Inoltre viene prodotta una gran quantità di bisolfato d'ammonio come sottoprodotto, che viene processato come fertilizzante o decomposto termicamente per recuperare H₂SO₄. Nonostante ciò, è il processo più comunemente commercializzato per la sintesi dell'acido metacrilico.

2) MAA da isobutene, che consiste in due stadi di ossidazione catalitica.

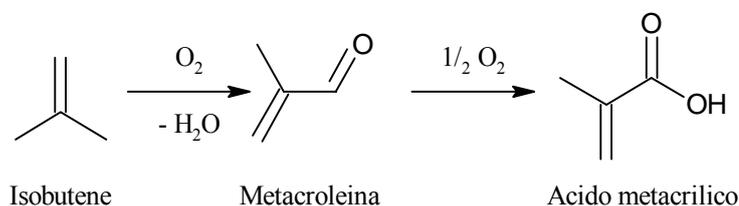


Fig. 2.11 Processo da isobutene per la produzione di MAA.

Il primo stadio di ossidazione impiega catalizzatori a base di ossidi metallici multicomponenti contenenti bismuto, molibdeno e molti altri metalli per incrementare l'attività e modificare la selettività. I catalizzatori del secondo stadio si basano su acido fosfomolibdico, solitamente contengono un metallo alcalino per controllare l'acidità, e possono essere presenti anche altri elementi come rame e vanadio. Il processo fornisce una resa complessiva in acido metacrilico di circa 65-70%.

3) MAA da etilene, che consiste nella condensazione della formaldeide con la propionaldeide per produrre metacroleina e nella sua seguente ossidazione catalitica in aria.

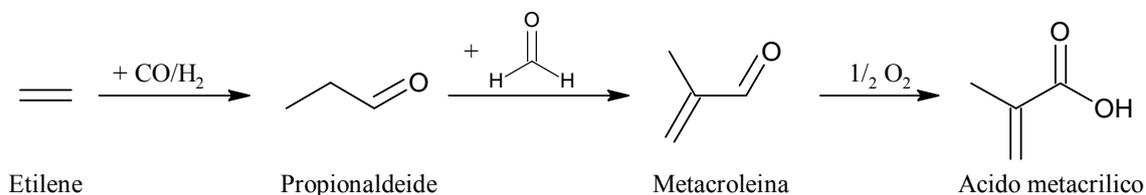


Fig. 2.12 Processo da etilene per la produzione di MAA.

Il processo fornisce la più alta resa complessiva in acido metacrilico (>98%).

L'applicazione più importante dell'acido metacrilico è come intermedio chiave nella sintesi di esteri metacrilati, il principale dei quali è il metilmetacrilato (MMA) ottenuto mediante esterificazione con metanolo. L'acido metacrilico e i suoi esteri sono usati come monomeri per la sintesi di diversi polimeri, il più rilevante dei quali è polimetilmetacrilato (PMMA), una materia plastica trasparente e resistente utilizzata in sostituzione del vetro in molte applicazioni [27].

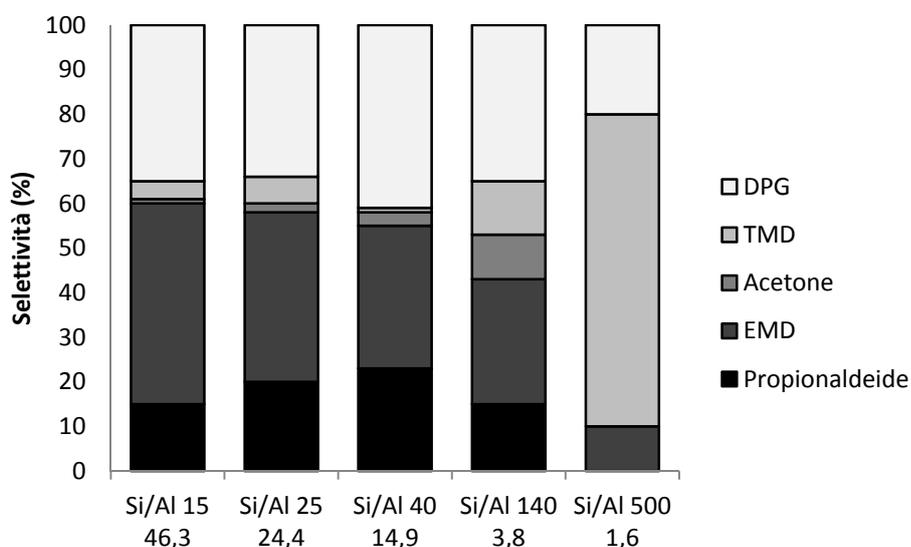
CAPITOLO 3

STATO DELL'ARTE

3.1 Sintesi di propionaldeide da 1,2-propandiolo

Nonostante i numerosi studi condotti sul processo disidratativo dei dioli con differenti sistemi acidi [28] [29], pochi lavori in letteratura si sono concentrati sulla trasformazione di 1,2-PDO a propionaldeide.

La disidratazione dell'1,2-PDO è stata studiata sia in fase liquida che in fase gas. Per quanto riguarda gli studi condotti in fase liquida, T.D. Courtney et al. [30] riportano l'utilizzo di zeoliti MFI (ZSM-5) con differenti concentrazioni di siti acidi (rapporti Si/Al tra 15 e 500) come catalizzatori, come mostrato nel *Graf. 3.1*.



Graf. 3.1. Risultati delle prove catalitiche condotte in fase liquida su zeoliti MFI con differenti rapporti Si/Al come catalizzatori. EMD: 2-etil-4-metil-1,3-diossolano; TMD: 2,2,4-trimetil-1,3-diossolano; DPG: glicole dipropilenico [30].

I risultati ottenuti mostrano che una maggiore concentrazione di siti acidi porta a una conversione più elevata, ma comunque bassa (solo 7,4% su MFI 15). In particolare le zeoliti MFI 15, MFI 25 e MFI 40 mostrano una selettività più elevata verso la disidratazione del gruppo ossidrile secondario a dare propionaldeide, mentre nel caso delle zeoliti MFI 140 e MFI 500 viene favorita la disidratazione del gruppo

ossidrilico primario a dare acetone. Il grafico mostra inoltre un'elevata selettività negli acetali ciclici (2-etil-4-metil-1,3-diossolano e 2,2,4-trimetil-1,3-diossolano), formati per condensazione dei prodotti di disidratazione con l'1,2-PDO non convertito. Gli autori hanno concluso che a causa del difficile controllo della reazione di formazione dell'acetale ciclico in presenza di un eccesso di 1,2-PDO, il processo in fase liquida deve essere condotto in condizioni di elevata diluizione o basso tempo di residenza mediante quenching o separazione [30], risultando quindi difficilmente scalabile.

Visti i risultati deludenti e le difficoltà evidenziate negli studi condotti in fase liquida, risultano più abbondanti in letteratura gli studi condotti sulla disidratazione in fase gas.

Di seguito vengono riportate le principali tipologie di catalizzatori acidi impiegate nello studio della reazione di disidratazione dell'1,2-PDO in fase vapore.

– Eteropoliacidi supportati

Mori et al. [31] hanno studiato differenti eteropoliacidi (HPA) con struttura di tipo Keggin supportati su SiO₂, e in particolare il H₄SiW₁₂O₄₀, come mostrato in *Tab. 3.1*.

Catalizzatore	SA (m ² /g)	Conversione (%)	Selettività (mol%)			
			Propionaldeide	Acetone	Diossolano	Altri
Q10-PMo-30	240	9,1	8,2	0	63,4	0,8
Q10-PW-30	225	90,5	39,2	1,4	49,2	3,7
Q10-SiW-10	242	84,3	36,5	4,3	54,0	3,7
Q10-SiW-20	227	97,9	53,1	2,2	36,5	5,2
Q10-SiW-30	221	98,4	67,5	0,9	22,7	5,5
Q10-SiW-40	180	96,4	54,3	2,0	34,8	5,9
Q6-SiW-30	309	90,4	42,1	1,3	43,1	4,9
Q3-SiW-30	327	22,1	3,2	1,1	80,6	2,2

Tab. 3.1 Risultati delle prove catalitiche condotte su differenti HPA supportati su SiO₂ a 200°C [31].

Tra i tre eteropoliacidi (fosfomolibdico PMo, fosfotungstico PW e silicotungstico SiW) supportati su SiO₂ (Q10) studiati, il SiW ha mostrato i maggiori valori di conversione e selettività in propionaldeide. Il motivo della più alta attività catalitica del SiW rispetto agli altri due HPA risiede nella sua maggiore stabilità all'idrolisi (SiW>PW>PMo) verso l'acqua formata durante la reazione di disidratazione di 1,2-PDO.

I risultati degli studi condotti supportando differenti quantità di SiW (10, 20, 30 e 40% in peso) su SiO₂ e supportando il SiW su SiO₂ con differenti dimensioni dei mesopori (3, 6 e 10 nm) hanno evidenziato che l'attività catalitica è più elevata con una quantità di SiW pari al 30% in peso supportata su SiO₂ con pori del diametro di 10 nm (Q10-SiW-30). L'eccessiva quantità di SiW su SiO₂ quando aumenta la percentuale di eteropoliacido o diminuisce il volume dei pori causa la parziale occlusione di alcuni mesopori, riducendo la superficie attiva disponibile per la disidratazione di 1,2-PDO. Questa bassa attività porta a una bassa selettività in propionaldeide, poiché reagisce con 1,2-PDO non convertito per dare il diossolano. Ulteriori studi sono stati condotti sul Q10-SiW-30 variando concentrazione di 1,2-PDO, temperatura, tempo di contatto e gas di trasporto al fine di inibirne la disattivazione, causata dalla formazione di coke sulla superficie.

– Zeoliti

Zhang et al. [32] hanno riportato uno studio della disidratazione di 1,2-PDO su diverse zeoliti con differenti acidità e strutture porose, come mostrato in *Tab. 3.2*.

Catalizzatore	Rapporto SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Conversione (%)	Selettività (wt%)			
			Propionaldeide	Acetone	Diossolano	Altri
Ferrierite	20	98,9	77,8	4,1	6,8	11,3
Ferrierite	55	81,7	64,9	2,5	10,3	22,2
ZSM-23	68	100	93,8	2,6	0,4	3,2
Theta-1	63	100	93,4	2,2	0,2	4,2
ZSM-5	50	99,2	88,1	2,3	2,3	7,3
ZSM-5	280	90,4	70,6	1,9	7,4	20,1
Mordenite	3,3	95,3	64,3	9,3	4,2	22,2
Zeolite Y	60	96,9	70,9	3,8	12,7	12,6

Tab. 3.2 Risultati delle prove catalitiche condotte su differenti zeoliti a 300°C [32].

Le migliori selettività in propionaldeide sono state ottenute con i catalizzatori Theta-1 e ZSM-23, che hanno un rapporto SiO₂/Al₂O₃ pari a 63 e 68, rispettivamente. L'effetto del rapporto SiO₂/Al₂O₃, che determina il numero dei siti acidi, è stato studiato per le zeoliti ferrierite e ZSM-5. Entrambe le zeoliti hanno mostrato che i catalizzatori con un minor rapporto SiO₂/Al₂O₃, e quindi maggiore densità di siti acidi, sono più attivi per la conversione dell'1,2-PDO e più selettivi per la propionaldeide.

Ulteriori studi sono stati condotti sulle zeoliti variando temperatura, tempo di contatto, pressione parziale di 1,2-PDO e aggiungendo vapore nell'alimentazione, che ha dimostrato di poter ridurre la disattivazione causata dalla formazione di coke.

– **Ossidi metallici supportati**

Sun et al. [33] hanno studiato la disidratazione di 1,2-PDO su diversi ossidi metallici acidi supportati, e in particolare sul WO₃, come mostrato in *Tab. 3.3*.

Catalizzatore	Conversione (%)	Selettività (%)			
		Propionaldeide	Acetone	Diossolano	Altri
7,1%Cr ₂ O ₃ /Q10	4,3	4,1	5,6	4,7	62,9
8,6%V ₂ O ₅ /Q10	12,5	17,7	7,2	14,2	33,9
14,3MoO ₃ /Q10	41,5	43,7	5,3	18,3	16,9
9,3WO ₃ /Q10	99,2	92,1	0,8	2,4	2,9
9,3%WO ₃ /Al ₂ O ₃	74,9	31,9	5,4	34,6	3,6
9,3%WO ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	95,2	72,1	3,3	12,3	2,1
9,3%WO ₃ /ZrO ₂	88,9	70,9	5,4	10,7	3,2
9,3%WO ₃ /TiO ₂	84,1	82	2,4	4,6	3
18,2%WO ₃ /Q6	99,9	91,3	1,1	1,8	1,8
18,2%WO ₃ /Q10	99,9	93,5	0,9	1,2	3
18,2%WO ₃ /Q15	98,5	88,1	2,2	3,3	2,4

Tab. 3.3 Risultati delle prove catalitiche condotte su differenti ossidi metallici a 250°C [33].

Tra i quattro ossidi metallici (Cr₂O₃, V₂O₅, MoO₃ e WO₃) supportati su SiO₂ (Q10) studiati, il WO₃ ha mostrato la maggiore attività catalitica rispetto agli altri catalizzatori che forniscono una bassa conversione di 1,2-PDO.

I risultati degli studi condotti sul WO₃ supportato su differenti materiali e supportando il WO₃ su SiO₂ con differenti dimensioni dei mesopori (6, 10 e 15 nm) hanno mostrato le più alte conversione di 1,2-PDO e selettività in propionaldeide con WO₃ supportato su SiO₂ con pori del diametro di 10 nm (9,3%WO₃/Q10 e 18,2%WO₃/Q10). La maggiore attività catalitica ottenuta quando il WO₃ viene supportato su Q10, è probabilmente dovuta al suo appropriato diametro dei pori e alla sua elevata area superficiale che fornisce una buona dispersione dell'ossido metallico.

Per il WO₃ su SiO₂ (Q10) è stato studiato l'effetto della quantità di ossido metallico sul supporto e della temperatura di calcinazione, che influenzano il numero dei siti acidi. Quest'ultimo, in particolare, aumenta all'aumentare della quantità di WO₃ e diminuisce all'aumentare della temperatura di calcinazione; le selettività più elevate sono state ottenute supportando dal 9,3 al 24% in peso di WO₃ e sul 18,2%WO₃/Q10 calcinato a 320°C.

Ulteriori studi sono stati condotti sul 18,2%WO₃/Q10 variando concentrazione di 1,2-PDO, temperatura e tempo di contatto al fine di ottimizzare l'attività catalitica.

3.2 Influenza dell'acidità del catalizzatore sulla disidratazione dell'1,2-PDO

Negli studi sopracitati è stato evidenziato come la presenza dei siti acidi influenzi la reattività dell'1,2-PDO e la selettività verso i prodotti.

Tao et al. [34] hanno condotto uno studio sull'influenza dell'acidità, focalizzando l'attenzione sulla forza dei siti acidi. I catalizzatori investigati sono stati classificati in quattro gruppi secondo la loro forza acida espressa dalla funzione di acidità di Hammett (H_0). Di seguito vengono elencati i risultati ottenuti dalle prove catalitiche:

- Gruppo-1 ($H_0 \geq +7,2$): catalizzatori basici, come CeO_2 e MgO , mostrano oltre a una scarsa conversione dell'1,2-PDO, anche una notevole selettività nella formazione di acetone;
- Gruppo-2 ($-3,0 \leq H_0 \leq +6,8$): catalizzatori acidi deboli e medio forti, come ZrO_2 e Nb_2O_5 , mostrano basse rese in propionaldeide, dovute a una bassa conversione dell'1,2-PDO o una bassa selettività in propionaldeide per elevate conversioni di reagente;
- Gruppo-3 ($-8,2 \leq H_0 \leq -3,0$): catalizzatori acidi forti, come la zeolite HZSM-5 e WO_3/ZrO_2 , mostrano le selettività più elevate nella formazione di propionaldeide, con valori maggiori del 70%, però presentano anche un'elevata quantità di depositi carboniosi, che causa una riduzione dell'attività catalitica nel tempo;
- Gruppo-4 ($H_0 \leq -8,2$): catalizzatori acidi molto forti, come $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, mostrano una minore selettività in propionaldeide e una maggiore formazione di prodotti pesanti rispetto ai catalizzatori del gruppo-3.

Dai risultati si deduce che una maggiore forza acida favorisce sia la formazione di depositi carboniosi sia la disidratazione dell'1,2-PDO a dare propionaldeide, che diminuisce quando la forza acida è troppo elevata.

Gli autori hanno inoltre dimostrato che le prestazioni dei catalizzatori solidi acidi oltre che dalla forza possono essere influenzate anche dalla natura dei siti acidi (Brønsted o Lewis). Infatti l' Al_2O_3 , che può essere visto come un tipico acido di Lewis, pur rientrando tra i catalizzatori del gruppo-3, fornisce una scarsa selettività in propionaldeide. Mentre la zeolite HZSM-5, tipico acido di Brønsted, così come quei catalizzatori che presentano entrambi i tipi di sito acido, come il WO_3/ZrO_2 , fornisce le più elevate selettività verso la formazione di propionaldeide.

Dagli studi di letteratura è quindi emerso che la disidratazione dell'1,2-PDO a propionaldeide richiede siti acidi forti, preferibilmente di tipo Brønsted.

3.3 Sintesi di acido propionico da propionaldeide

L'ossidazione parziale delle aldeidi ai corrispondenti acidi carbossilici è un processo noto da molto tempo, di cui si ritrovano diversi brevetti nei quali vengono impiegati sali di metalli multivalenti, come cobalto e manganese, in presenza di aria o gas contenenti ossigeno come agenti ossidanti [35] [36].

I primi studi sul processo ossidativo della propionaldeide sono stati condotti in fase liquida in presenza di aria. Langdon e Schwoegler [37] hanno riportato uno studio con differenti quantità dei sali propionato di manganese e propionato di cobalto come catalizzatori, come mostrato in *Tab. 3.5*.

Catalizzatore	Concentrazione (p.p.m.)	Conversione (%)	Resa (%)
Propionato di manganese	25	54,6	72,5
	50	60,0	80,0
	100	60,0	79,0
	500	55,2	74,3
Propionato di cobalto	25	39,0	63,0
	50	42,0	71,0
	100	41,6	70,0
	500	41,6	68,0

Tab. 3.5 Risultati delle prove catalitiche in funzione della concentrazione di catalizzatore condotte su propionato di manganese e propionato di cobalto [37].

Tra i due sali quello di manganese ha mostrato un'attività superiore, raggiungendo un massimo della conversione a una concentrazione pari a 50-100 p.p.m. di metallo. Ulteriori investigazioni effettuate sull'effetto di piccole quantità di acqua hanno mostrato un aumento della conversione del 25% circa impiegando il 4-6% di acqua, come mostrato in *Tab. 3.5*.

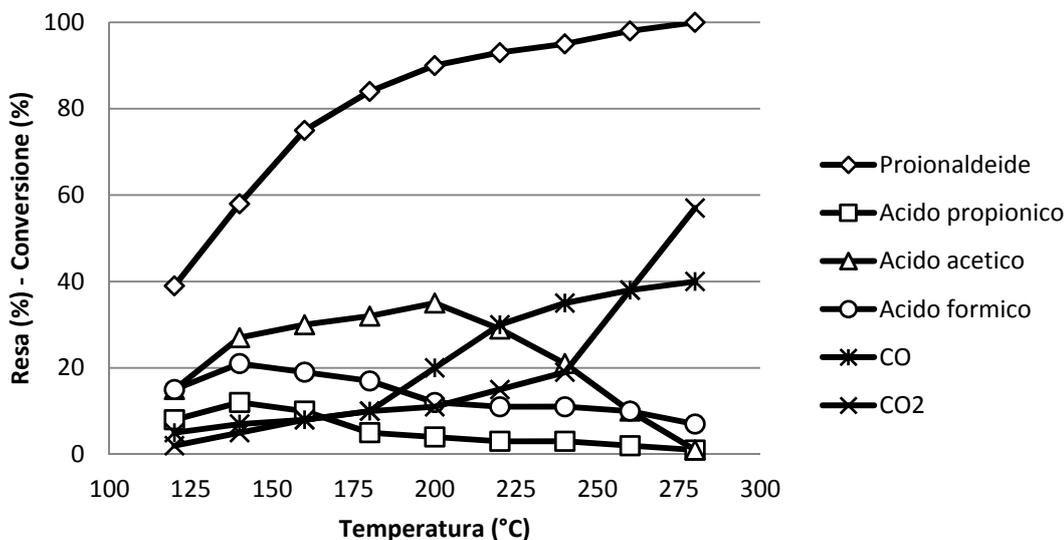
Quantità di acqua (%)	Conversione (%)	Resa (%)
4	74,4	82
6	77	87
10	38,8	77,5

Tab. 3.5 Risultati delle prove catalitiche condotte con 50 ppm di propionato di manganese in funzione della concentrazione d'acqua [37].

In letteratura si trovano però anche alcuni studi più recenti che si sono incentrati su tale processo in fase gassosa.

Suprun et al. [38] hanno studiato l'ossidazione parziale della propionaldeide in fase gassosa in presenza di vapor d'acqua su un catalizzatore a base di ossido di vanadio

supportato su titanina, VO_x/TiO_2 , in un intervallo di temperature tra 120 e 280°C, come mostrato nel Graf. 3.2.



Graf. 3.2 Risultati delle prove catalitiche in funzione della temperatura di reazione condotte su VO_x/TiO_2 in presenza di vapor d'acqua (15% in volume) [38].

Dai risultati mostrati è possibile notare che all'aumentare della temperatura aumenta la resa in CO_x , mentre a temperature intorno a 140°C si osserva un massimo nella resa in acido propionico, che comunque risulta notevolmente inferiore rispetto a quella degli altri due acidi carbossilici formati. Questa distribuzione dei prodotti è stata attribuita dagli autori alla tendenza della propionaldeide a subire la scissione ossidativa del legame C-C piuttosto che a ossidarsi selettivamente ad acido propionico.

Ulteriori studi sono stati condotti sul VO_x/TiO_2 per investigare l'influenza della concentrazione di vapor d'acqua sull'ossidazione della propionaldeide.

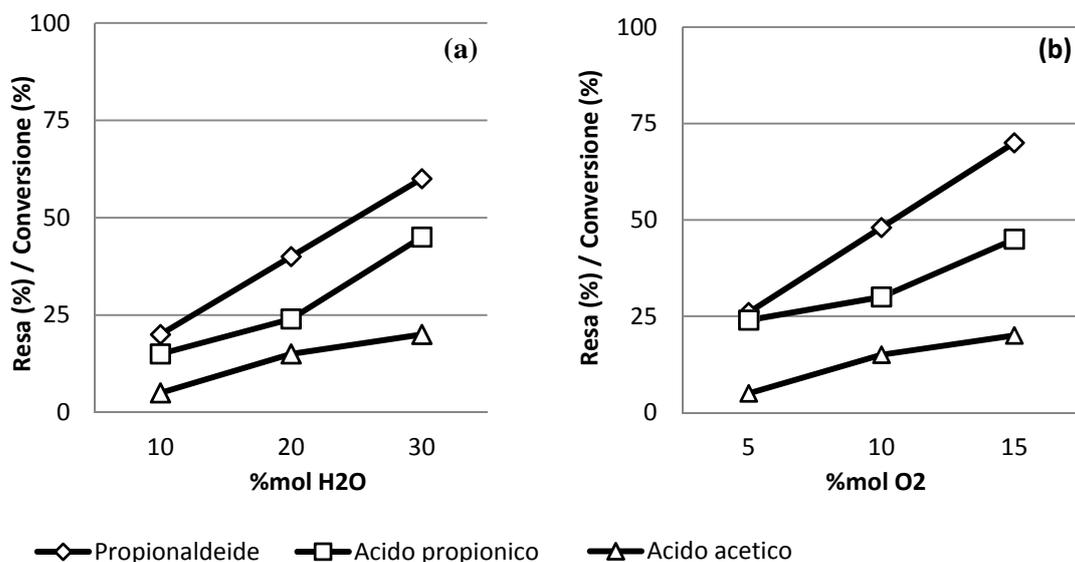
Condizioni	Selettività (%)				
	Acido propionico	Acido acetico	Acido formico	CO	CO ₂
Senza acqua	7	35,7	23,1	15,9	18,4
2,5%vol. H ₂ O	11	36,9	24	14	9,7
15%vol. H ₂ O	18,4	38,6	29,7	7	6,3

Tab. 3.4 Risultati delle prove catalitiche funzione della concentrazione di vapor d'acqua condotte su VO_x/TiO_2 a 140°C [38].

I risultati hanno mostrato che la presenza di acqua nell'alimentazione porta a un aumento della selettività negli acidi carbossilici, soprattutto per l'acido propionico, e a una diminuzione della formazione di CO_x .

Altri studi sono stati condotti da Švachula et al. [3] su un catalizzatore a base di un ossido misto di molibdeno e vanadio (Mo-V-O_x). In particolare, è stata indagata l'influenza

delle quantità di vapor d'acqua e di ossigeno nell'alimentazione, come mostrato nel *Graf. 3.2*.



Graf. 3.3 Risultati delle prove catalitiche condotte su Mo-V-O_x a 270°C in funzione (a) della concentrazione di vapor d'acqua e (b) della concentrazione di ossigeno [3].

I risultati degli studi condotti sul catalizzatore a base di Mo-V-O_x hanno mostrato che un aumento delle concentrazioni di vapor d'acqua e di ossigeno influisce positivamente sulla conversione della propionaldeide e sulla resa in acido propionico.

3.4 Ruolo dell'acqua e dell'ossigeno sull'ossidazione della propionaldeide

Negli studi sopracitati è stato evidenziato come la presenza e la quantità del vapor d'acqua e dell'ossigeno nell'alimentazione influenzino la reattività della propionaldeide e la selettività verso i prodotti.

L'effetto dell'acqua sulle prestazioni catalitiche e sulla distribuzione dei prodotti viene generalmente attribuito alla sua capacità di facilitare il desorbimento degli acidi carbossilici dalla superficie del catalizzatore, evitando la loro seguente ossidazione totale a dare CO_x [38] [3].

Švachula et al. [3] hanno constatato che l'effetto positivo dell'elevata concentrazione di ossigeno è in accordo con i risultati ottenuti nell'ossidazione dell'acroleina ad acido acrilico sullo stesso catalizzatore. In analogia con i risultati dell'ossidazione dell'acroleina hanno assunto che lo stadio cineticamente determinante del processo di ossidazione della propionaldeide è la riossidazione del catalizzatore mediante l'ossigeno della fase gassosa. Questa riossidazione avviene in diversi stadi consecutivi:

- 1) adsorbimento su un particolare sito del catalizzatore dell'ossigeno molecolare dalla fase gassosa;
- 2) dissociazione della molecola di ossigeno adsorbita mediante interazione con un altro sito;
- 3) incorporazione dell'ossigeno atomico adsorbito in una lacuna.

La formazione dell'acido dall'aldeide adsorbita avviene mediante la generazione di un complesso acetalico sulla superficie con la partecipazione dell'ossigeno strutturale del catalizzatore. Il seguente desorbimento dell'acido crea una lacuna poiché questo porta via con sé l'atomo di ossigeno del catalizzatore.

3.5 Catalizzatori

– Il pirofosfato di vanadile (VPP)

I catalizzatori a base di fosfati di vanadio (VPO) sono stati ampiamente studiati nelle reazioni di ossidazione selettiva di butano, isobutene, propano ed etano ai corrispondenti acidi. I VPO, come il pirofosfato $(VO)_2P_2O_7$, possono essere sintetizzati mediante disidratazione di un precursore come il vanadil fosfato emidrato $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$. Le proprietà dei VPO (fase cristallina, rapporto P/V superficiale) sono notevolmente influenzate dal metodo di preparazione, in particolare dall'alcol impiegato durante la preparazione e dal trattamento termico. È generalmente accettato che la struttura della fase attiva è un fattore molto importante nell'ossidazione catalitica condotta su questi ossidi. Tra i VPO il pirofosfato di vanadile (VPP) è utilizzato nel processo di ossidazione selettiva del *n*-butano ad anidride maleica, grazie al fatto che è la fase attiva con il miglior compromesso tra conversione del *n*-butano e selettività in anidride maleica [1] [39].

Le proprietà redox del VPP sono ascrivibili alla capacità del V di instaurare un ciclo redox tra i differenti stati di ossidazione V^{4+} e V^{5+} . Inoltre, la presenza di gruppi P-OH sulla sua superficie, che sono prevalentemente siti acidi di Brønsted, conferisce proprietà acide al catalizzatore, che presenta quindi una natura bifunzionale, acida e redox [1].

Queste proprietà acide hanno suscitato interesse nella sua applicazione come catalizzatore per la disidratazione del glicerolo ad acroleina, rivelandosi molto attivo [40]. Infine in un precedente lavoro di tesi svolto nei nostri laboratori il VPP si è rivelato in grado di promuovere la trasformazione one-pot del glicerolo ad acido

acrilico, che necessita di siti acidi di Brønsted per lo stadio di disidratazione e siti redox per quello seguente di ossidazione.

– **I bronzi di tungsteno con struttura esagonale (HTB)**

I bronzi di tungsteno con struttura esagonale (HTB) sono una classe di composti con formula generale $A_nW_x^{5+}W_{(1-x)}^{6+}O_3$ dove A è un catione come Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} o NH_4^+ , n dipende dalla dimensione del catione e può essere massimo 0,33 con cationi di grandi dimensioni (come Cs^+) e 1 con cationi più piccoli (come Na^+). La struttura degli HTB consiste di ottaedri in cui un atomo di W centrale coordina sei atomi di O; questi ottaedri WO_6 condividono i loro vertici a formare canali triangolari, nei quali si possono inserire i cationi di piccole dimensioni, ed esagonali, che possono ospitare anche cationi più grandi [1].

Gli HTB presentano proprietà acide che possono essere attribuite principalmente agli ioni H^+ presenti nei canali esagonali, e ai gruppi W-OH sulla superficie dell'ossido, siti acidi di Brønsted. Inoltre, è stato dimostrato che possono essere drogati con elementi che sostituiscono parzialmente il W, come V e Mo che conferiscono proprietà redox al sistema. Le proprietà, sia acide che redox, degli ossidi misti di tungsteno drogati dipendono dai rapporti atomici tra gli elementi che li costituiscono [2] [4].

Grazie alla loro natura bifunzionale gli HTB drogati con elementi redox sono stati studiati per l'ossididratazione del glicerolo ad acido acrilico. Il primo studio è stato condotto sul sistema W-V-O al variare della quantità di V e ha dimostrato che il rapporto $V/(W+V)$ ottimale è 0,12-0,21 [4]. Studi successivi condotti sugli ossidi misti di W-Mo-V con differenti rapporti atomici degli elementi hanno dimostrato che questi operano in modo sinergico sul processo catalitico: le selettività in acido acrilico erano superiori sia rispetto ai sistemi a base di W-Mo-O che a quelli a base di W-V-O [2].

CAPITOLO 4

PARTE SPERIMENTALE

4.1 Sintesi dei catalizzatori

Il sistema a base di V-P-O utilizzato è un catalizzatore commerciale sviluppato dalla DuPont per processi che lavorano con letti fluidi, costituito da un nucleo di pirofosfato di vanadile (VPP), $(VO)_2P_2O_7$, incapsulato in un guscio di SiO_2 porosa.

I catalizzatori a base di W-V-O e W-Mo-V-O, con struttura HTB, sono stati sintetizzati dal gruppo di ricerca del Prof. J.M. López Nieto dell'*Instituto de Tecnología Química* dell'Università Politecnica di Valencia.

Di seguito si riportano le procedure di sintesi reperite in letteratura.

Il precursore del catalizzatore, $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$, preparato su scala commerciale in un mezzo organico contenente *iso*-butanolo e alcol benzilico, è stato sottoposto a uno stadio di micronizzazione a 1-2 μm , seguito da spray-drying con acido polisilicico per formare un guscio di SiO_2 porosa. Il precursore così ottenuto è quindi stato calcinato a $390^\circ C$ nella zona di rigenerazione di un reattore dimostrativo, fornendo la forma attiva del catalizzatore, $(VO)_2P_2O_7$, contenente il 5-20% di SiO_2 [41].

Il catalizzatore a base di W-V-O è stato sintetizzato mediante processo idrotermale compiuto sul gel ottenuto dalle soluzioni acquose dei precursori di W e V, rispettivamente $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot H_2O$ (Sigma Aldrich, $> 85\%wt$ di WO_3) e $VOSO_4$ (Sigma Aldrich, $\geq 99,99\% wt$), in rapporto W/V pari a 1:0.3 insieme a una soluzione di HCl tale da avere un pH pari a 1. Il gel così ottenuto è stato posto all'interno di un'autoclave in acciaio inox rivestita in Teflon e riscaldata a $175^\circ C$ per 48 ore a pressione autogena. Dopo tale periodo, il solido presente dentro l'autoclave è stato prelevato mediante filtrazione, lavato e asciugato a $100^\circ C$ per tutta la notte, dopo la quale è stato compiuto un trattamento termico a $600^\circ C$ per 2 ore in flusso di N_2 [4].

Il catalizzatore a base di W-Mo-V-O è stato sintetizzato mediante trattamento idrotermale del gel ottenuto da una soluzione dei precursori $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot H_2O$ (Sigma Aldrich, $> 85\%wt$ di WO_3), $VOSO_4$ (Sigma Aldrich, $\geq 99,99\% wt$) e

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (GR per analisi, MERCK), con un rapporto molare W/Mo/V pari a 1:0,5:0,1, insieme a una soluzione di HCl tale da avere pH pari a 1. Il gel così ottenuto ha avuto il medesimo trattamento del catalizzatore a base di W-V-O [2].

4.2 Caratterizzazione dei catalizzatori

La struttura è stata determinata mediante diffrazione a raggi X (XRD) dei campioni in polvere, usando un diffrattometro PANalytical X'Pert PRO con radiazioni CuK_α e rivelatore X'Celerator in geometria Bragg-Brentano.

L'area superficiale e la porosità sono state determinate mediante adsorbimento di N_2 liquido da parte dei campioni, dopo degasaggio sotto vuoto a 250°C , utilizzando un sistema Micromeritics ASAP 2020. I dati sono stati trattati in accordo con il metodo BET.

La determinazione dell'acidità dei catalizzatori a base di W-V-O e W-V-Mo-O è stata effettuata presso l'*Instituto de Tecnología Química* dell'Università Politecnica di Valencia. Di seguito si riporta la procedura analitica reperita in letteratura.

Sono stati condotti esperimenti di desorbimento con ammoniaca in programmata di temperatura (NH_3 -TPD) utilizzando un apparato TPD/2900 da Micromeritics. Un campione del peso di 0,30 g è stato pretrattato con una corrente di He a 450°C per 1 h. L'ammoniaca è stata chemiadsorbita mediante impulsi a 100°C fino al raggiungimento dell'equilibrio. Successivamente, il campione è stato flussato con He per 15 min, prima di aumentare la temperatura fino a 500°C con una corrente di elio di 100 mL/min ed utilizzando una velocità di riscaldamento di $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Il desorbimento dell'ammoniaca è stato monitorato con un rivelatore a conducibilità termica (TCD) e uno spettrometro di massa considerando la massa caratteristica del NH_3 di 15 u.m.a. [4] [2].

4.3 Prove di reattività

Le prove catalitiche sono state condotte utilizzando un impianto da laboratorio, il cui schema è riportato in *Fig. 4.1*, che può essere suddiviso in tre sezioni: zona di alimentazione, zona di reazione e sistema di analisi.

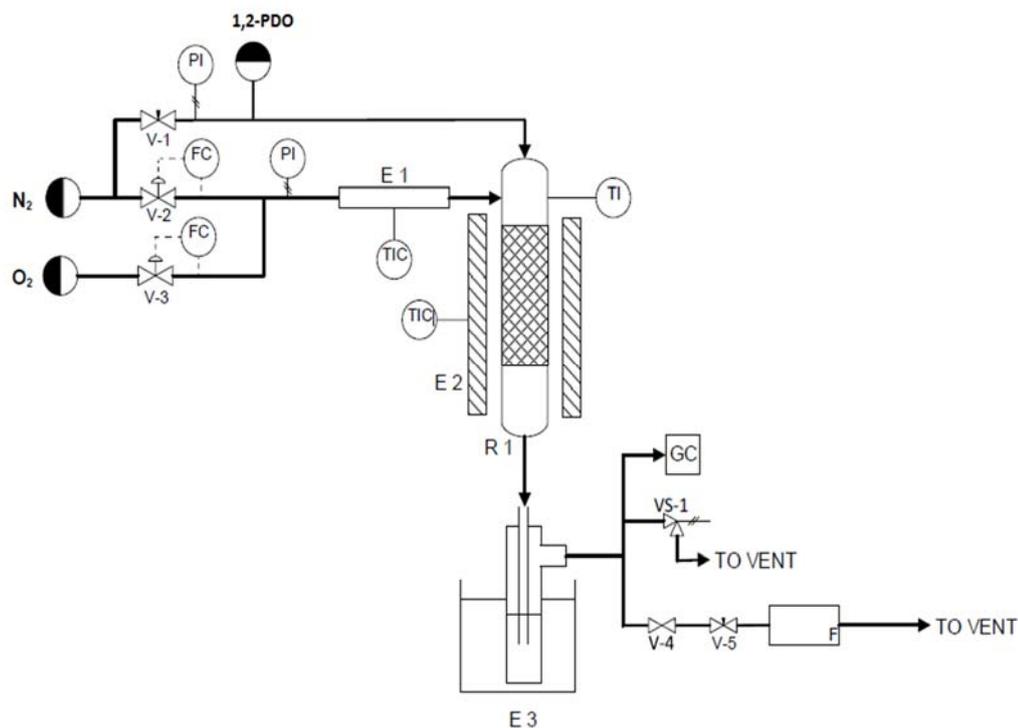


Fig. 4.1 Schema dell'impianto utilizzato per le prove catalitiche.

– Zona di alimentazione

L'alimentazione utilizzata è in parte liquida e in parte gassosa a temperatura ambiente. Quella liquida, costituita da soluzioni acquose del reagente, viene iniettata in linea tramite una pompa per siringhe a portata variabile, e trascinata all'interno del reattore, nel quale vaporizza, mediante un flusso di N₂ regolato da una valvola a spillo (V-1). Quella gassosa, costituita da O₂ e dalla restante parte di N₂, viene preriscaldata mediante una fascia termoelettrica (E-1) e quindi inviata in testa al reattore. Le portate dei due gas vengono controllate mediante due mass-flow meter (FC) collegati a una centralina e misurati mediante un flussimetro a bolle (F).

– Zona di reazione

Il reattore (R-1) è costituito da un tubo in quarzo, nel quale è presente un setto poroso dove viene posto il catalizzatore. Il reattore viene inserito all'interno di un forno verticale (E-2) a un'altezza tale da porre il letto catalitico nella zona isoterma. La temperatura del forno viene impostata in modo da mantenere il letto catalitico alla temperatura desiderata, letta mediante una termocoppia posta all'interno del reattore e a diretto contatto con il letto catalitico.

L'uscita del reattore è collegata a due gorgogliatori in serie contenenti acqua distillata e posti in un bagno di ghiaccio (E-3), così da favorire la separazione delle specie condensabili dalle incondensabili. Parte degli incondensabili uscente dai gorgogliatori viene inviata al GC con rivelatore TCD, mentre la restante al flussimetro e quindi al vent. L'intero sistema opera a pressioni leggermente superiori a quella atmosferica, in modo da garantire che tutti i gas vengano inviati al GC. La leggera sovrappressione viene generata mediante il set di valvole V-4 e V-5 poste a valle del reattore.

– Sistema di analisi

L'analisi dei prodotti di reazione viene effettuata sia on-line per la determinazione della composizione della miscela gassosa uscente dal reattore, sia off-line per l'analisi del condensato presente all'interno dei gorgogliatori. Entrambe le analisi vengono eseguite mediante gascromatografia utilizzando uno strumento HP-5890 series II, con Ar come gas carrier.

Il campionamento dei gas per l'analisi on-line viene compiuto con l'ausilio di un loop gestito da valvole pneumatiche automatizzate. L'analisi on-line viene effettuata utilizzando due colonne in parallelo, una Silica Plot per separare CO₂ ed etilene dalla miscela di gas rimanente e una Molecular Sieve per separare N₂, O₂ e CO. Gli eluiti vengono inviati al sistema di rivelazione di tipo TCD, nel quale viene sfruttata la differente conducibilità termica del gas carrier derivante dalla presenza degli eluiti.

Il campione di condensato per l'analisi off-line viene preparato aggiungendovi una quantità nota di standard interno (acido valerico), e quindi iniettato all'interno della camera di vaporizzazione del GC mediante una microsiringa ed eluito in colonna grazie al gas carrier. La colonna utilizzata per l'analisi è una semicapillare ZB-FFAP (glicole polietilenico trattato con acido nitrotetralico) che permette di separare alcoli, aldeidi e acidi carbossilici. Gli eluiti vengono rivelati mediante un detector a ionizzazione di fiamma (FID), il quale sfrutta la corrente ionica che si genera quando l'eluito viene ionizzato mediante una fiamma.

La quantificazione delle specie prodotte viene effettuata mediante l'utilizzo di fattori di risposta ottenuti dalle rette di taratura. Queste sono state costruite analizzando quantità note dei composti prodotti, identificati mediante analisi dei gas uscenti dal reattore utilizzando un gascromatografo Agilent Technologies 6890N accoppiato a uno spettrometro di massa Agilent Technologies 5973 Inert.

In particolare sono state effettuate le tarature delle seguenti specie:

- CO;
- CO₂;
- Etilene;
- Acetaldeide;
- Propionaldeide;
- Acroleina;
- Metacroleina;
- Acetone;
- Metanolo;
- Etanolo;
- 1-propanolo;
- Alcol allilico;
- 1,2-propandiolo;
- Acido acetico;
- Acido propionico;
- Acido acrilico;
- Acido metacrilico.

Le condizioni di reazione sono elencate in ogni figura. Il Time Factor (T.F.), calcolato come il rapporto tra la massa di catalizzatore (g) e il flusso totale di gas (mL/min, misurato a temperatura ambiente), è stato variato caricando quantità differenti di catalizzatore e mantenendo costante il flusso totale. Le frazioni molari dei reagenti sono state variate cambiando la concentrazione dell'alimentazione e le portate dei due gas. I risultati catalitici sono stati ottenuti dopo 60 minuti di reazione poiché il processo si stabilizza in pochi minuti.

4.4 Elaborazione dati

L'elaborazione dei risultati ottenuti dalle analisi gascromatografiche è stata condotta con lo scopo di quantificare le specie prodotte e quindi di determinare conversione dei reagenti, rese e selettività nei prodotti e bilancio al carbonio.

La quantità in moli dei composti uscenti, $\text{moli}_i^{\text{out}}$, è data da:

$$\text{moli}_i^{\text{out}} = \frac{\text{Area}_i}{\text{F.R.}_i} \quad \text{per le specie incondensabili}$$

$$\text{moli}_i^{\text{out}} = \frac{\text{Area}_i \times \text{moli}_{\text{S.I.}}}{\text{F.R.}_i \times \text{Area}_{\text{S.I.}}} \quad \text{per le specie condensate nei gorgogliatori}$$

Dove Area_i e F.R._i sono rispettivamente l'area del picco cromatografico della specie i -esima e il suo fattore di risposta determinato mediante la retta di taratura; $\text{moli}_{\text{S.I.}}$ e $\text{Area}_{\text{S.I.}}$ sono rispettivamente la quantità in moli e l'area del picco cromatografico dello standard interno aggiunto al campione.

Poiché le specie ottenute hanno un numero differente di atomi di C, le moli delle specie vengono riportate in moli di C:

$$\text{moli } C_i^{\text{out}} = \text{moli}_i^{\text{out}} \times n^\circ C_i$$

I valori di conversione dell'1,2-PDO $X_{1,2\text{-PDO}}$, resa delle singole specie Y_i , e selettività delle stesse, S_i , e il bilancio al carbonio sono calcolati mediante le seguenti formule:

$$X_{1,2\text{-PDO}} = \frac{\text{moli } C_{1,2\text{-PDO}}^{\text{in}} - \text{moli } C_{1,2\text{-PDO}}^{\text{out}}}{\text{moli } C_{1,2\text{-PDO}}^{\text{in}}} \times 100$$

$$Y_i = \frac{\text{moli } C_i^{\text{out}}}{\text{moli } C_{1,2\text{-PDO}}^{\text{in}}} \times 100$$

$$S_i = \frac{Y_i}{X_{1,2\text{-PDO}}} \times 100$$

$$\text{Bilancio al C} = \frac{\sum_i Y_i}{X_{1,2\text{-PDO}}} \times 100$$

Dove $\text{moli } C_{1,2\text{-PDO}}^{\text{in}}$ è il numero di moli in ingresso di 1,2-PDO, calcolato misurando la variazione di peso della siringa utilizzata per l'iniezione della soluzione alimentata.

È inoltre necessario calcolare la quantità di eventuali prodotti pesanti, cioè tutti quei prodotti altobollenti o che non sono eluiti durante l'analisi gascromatografica, o che si sono depositati sulla superficie del catalizzatore o sulle pareti del reattore.

Essi vengono determinati per differenza dalla somma delle selettività:

$$S_{\text{pesanti}} = 100 - \sum_i S_i$$

Oltre ai prodotti di cui è stata costruita la retta di taratura, durante la reazione vengono ottenuti altri prodotti in quantità troppo basse da poter essere identificati e determinati singolarmente. Per tenere conto di questi sottoprodotti, denominati "altri", il loro numero

di moli è stato calcolato utilizzando come fattore di risposta e numero di atomi di carbonio rispettivamente la media dei fattori di risposta e la media degli atomi di carbonio delle specie note.

CAPITOLO 5

RISULTATI E DISCUSSIONE

5.1 Caratterizzazione dei catalizzatori

Le principali caratteristiche dei catalizzatori sono riassunte in *Tab. 4.1*.

Campione	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{pori} (cm ³ g ⁻¹)	NH ₃ -TPD ^[a] (μmol _{NH3} g ⁻¹)
(VO) ₂ P ₂ O ₇ (VPP)	38.2	0.145	90
W ₁ V _{0,3} ^[b] (W-V-O)	23.9	0.091	76,3 ^[c]
W ₁ Mo _{0,5} V _{0,1} ^[b] (W-Mo-V-O)	42.6	0.167	129,0 ^[d]

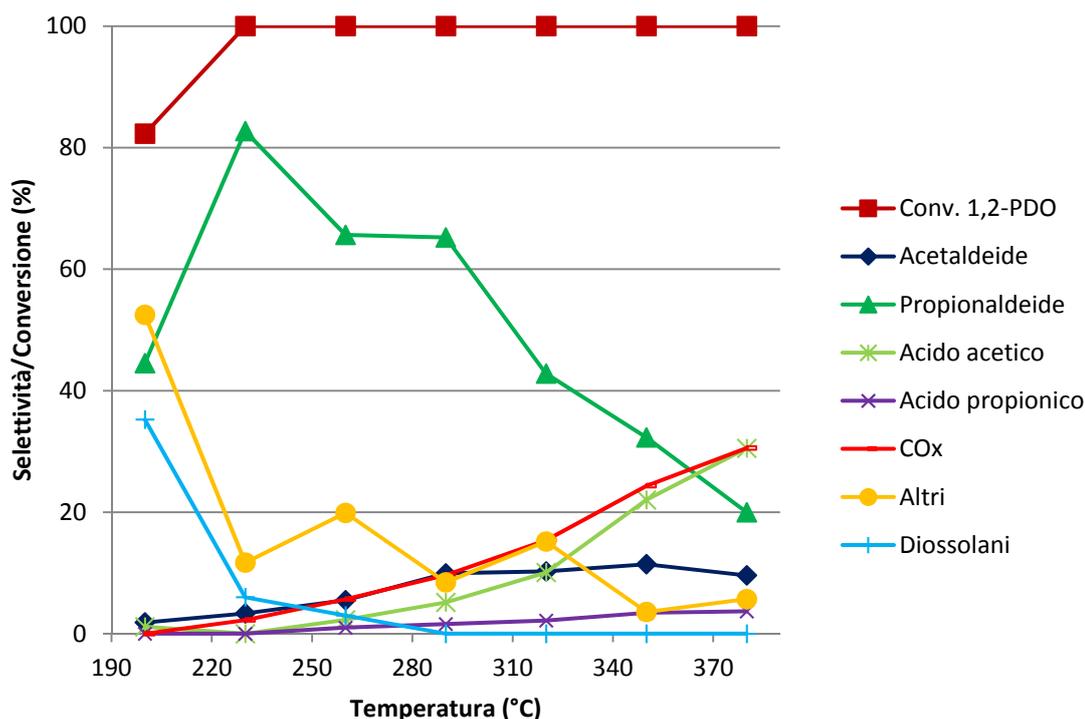
Tab. 4.1 Caratteristiche dei catalizzatori VPP, W-V-O e W-Mo-V-O.

[a] NH₃-TPD = desorbimento di ammoniaca in programmata di temperatura; quantità di NH₃ adsorbita in μmol_{NH3} g⁻¹. [b] Rapporti atomici nel gel di sintesi; W unitario. [c] Campione riportato come WV-3 nel rif. [4]. [d] Campione riportato come WMoV-3 nel rif. [2].

5.2 Prove di reattività su VPP

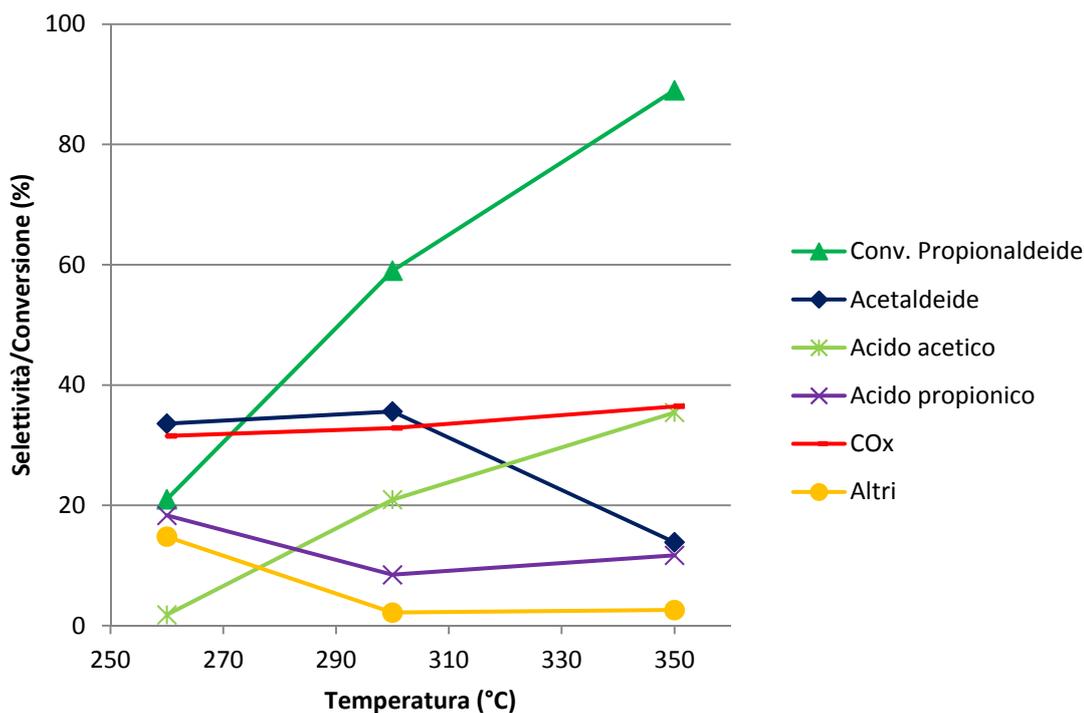
– Studio in funzione della temperatura di reazione

Come accennato nel Capitolo 1, durante un precedente lavoro di tesi svolto nello stesso laboratorio è stato condotto uno studio sulla trasformazione dell'1,2-PDO ad acido propionico impiegando il pirofosfato di vanadile (VPP). Nel *Graf. 5.1* vengono riportati i risultati delle prove catalitiche condotte in funzione della temperatura di reazione.



Graf. 5.1 Reattività di 1,2-PDO su VPP in funzione della temperatura.
 Condizioni di reazione: 1,2-PDO/O₂/H₂O/N₂ = 2/4/40/54 mol%; time factor \cong 0,01 g*min/mL.
 Altri = prodotti con selettività <6% (alcol allilico, 1-propanolo, acetone, acroleina, acido acrilico) e composti pesanti.

Come si nota dal *Graf. 5.1* il sistema presenta un'elevata attività: la conversione dell'1,2-PDO raggiunge la completezza già a 230 °C. Le migliori prestazioni in acido propionico si ottengono a 380°C, seppur con una bassa selettività del 4%; la selettività in propionaldeide presenta un massimo a 230°C. La successiva diminuzione nella selettività in propionaldeide può essere dovuta a reazioni secondarie. Infatti all'aumentare della temperatura si ha un aumento delle selettività in acido acetico e prodotti di ossidazione completa (CO e CO₂). A 200°C si osserva una maggiore selettività in diossolani, derivanti dalla condensazione tra l'1,2-PDO non convertito e la propionaldeide formata. La bassa selettività in acido propionico suggerisce che la propionaldeide subisca reazioni di degradazione ossidativa più veloci rispetto alla sua ossidazione selettiva nel prodotto d'interesse. Per verificare quest'ipotesi è stato condotto uno studio di temperatura alimentando direttamente propionaldeide (*Graf. 5.2*).

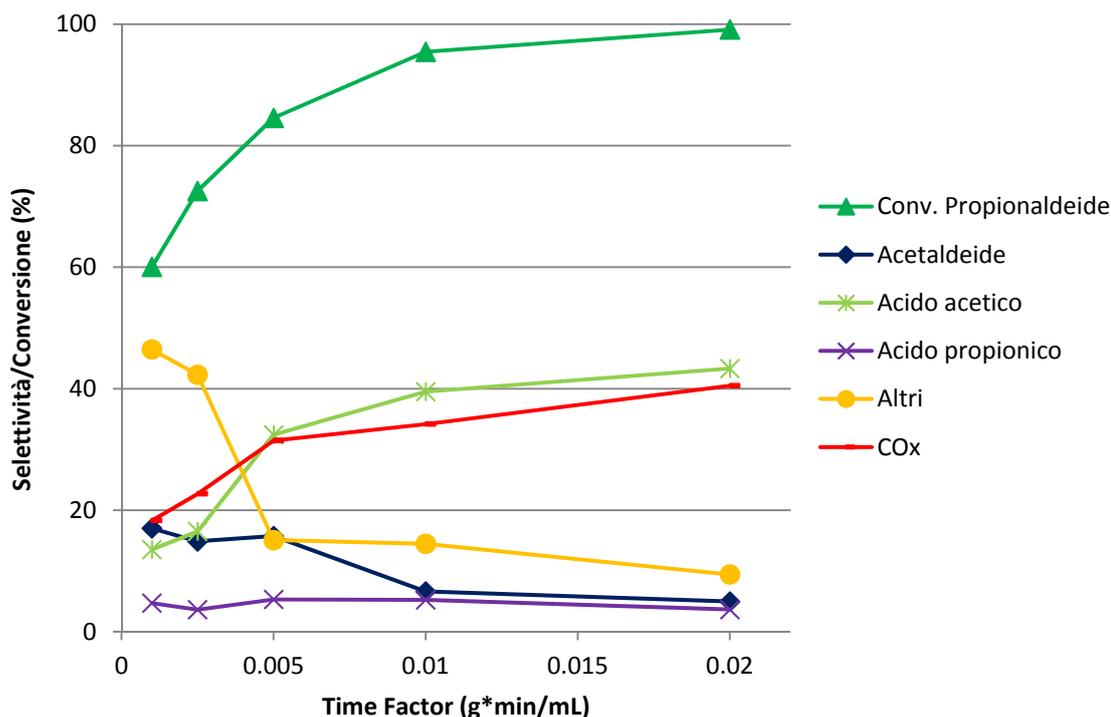


Graf. 5.2 Reattività di PAL su VPP in funzione della temperatura.
 Condizioni di reazione: PAL/O₂/H₂O/N₂= 2/4/40/54 mol%; time factor \cong 0,01 g*min/mL.
 Altri= prodotti con selettività <4% (acetone, acroleina, acido acrilico) e composti pesanti.

Come si nota dal *Graf. 5.2* il sistema è meno attivo nella conversione della propionaldeide rispetto a quella dell'1,2-PDO: la conversione della propionaldeide non è quantitativa nell'intervallo di temperature indagato. All'aumentare della temperatura si ha una diminuzione della selettività in acido propionico e in acetaldeide e un aumento della selettività in acido acetico, mentre i COx restano costanti. Poiché anche alimentando direttamente propionaldeide questi ultimi sono stati ottenuti in rese elevate, ci si è chiesti se la loro formazione all'aumentare della temperatura sia attribuibile non solo alla degradazione ossidativa della propionaldeide, ma anche a quella dell'acido propionico. Per verificare quest'ipotesi sono stati condotti degli studi in funzione del tempo di contatto, che hanno permesso di chiarire lo schema di reazione.

– Studio in funzione del tempo di contatto

Lo studio in funzione del time factor (cioè del tempo di contatto) è stato condotto sia alimentando propionaldeide (*Graf. 5.3*), sia alimentando 1,2-PDO (*Graf. 5.4*).

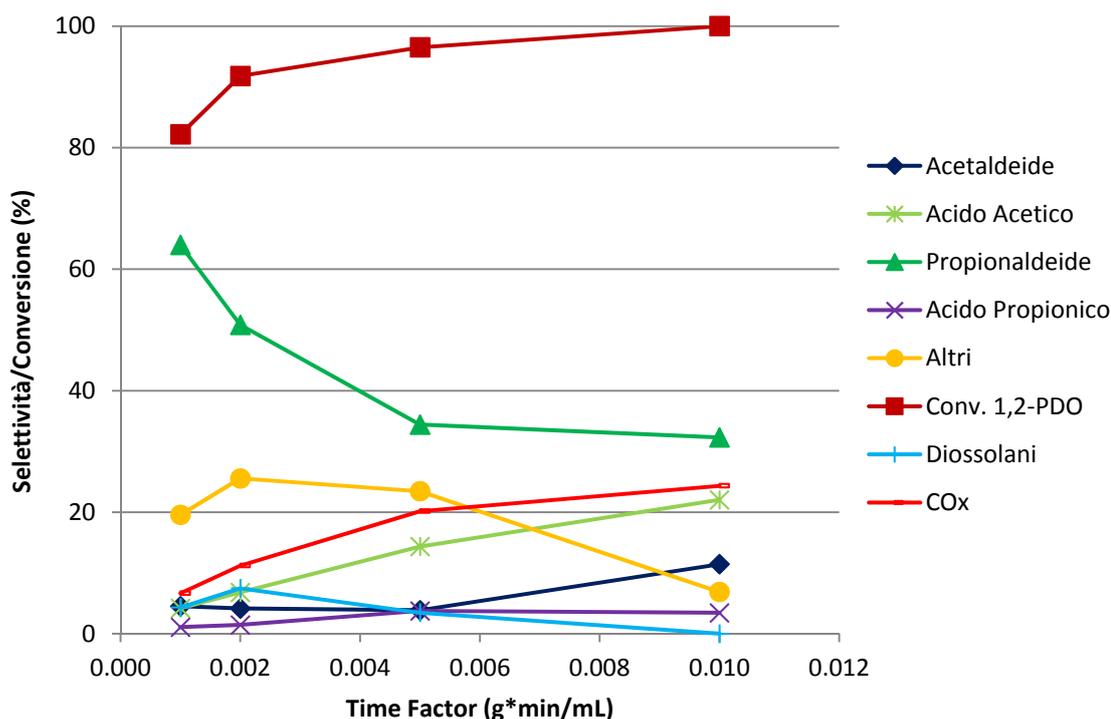


Graf. 5.3 Reattività di PAL su VPP in funzione del tempo di contatto.

Condizioni di reazione: PAL/O₂/H₂O/N₂= 1/4/40/55 mol%; T= 350°C.

Altri= prodotti con selettività <10% (acetone, acroleina, metacroleina, metanolo, etanolo, acido acrilico, 2-metil-2-pentenale) e composti pesanti.

Dal Graf. 5.3 si nota che i prodotti la cui selettività estrapolata a conversione nulla è maggiore di zero sono acido propionico, acetaldeide e prodotti pesanti; questo significa che l'aldeide subisce reazioni dirette di ossidazione all'acido, ma anche di degradazione ossidativa ad acetaldeide (con coproduzione di CO_x), e di formazione di residui carboniosi che probabilmente si formano in conseguenza dell'interazione tra l'aldeide stessa e i siti acidi del catalizzatore. In altre parole, l'acidità del catalizzatore, caratteristica necessaria per lo stadio di disidratazione del diolo ad aldeide, è anche una delle cause della bassa selettività ad acido propionico. E' tuttavia curioso notare che tale caratteristica non sembrava essere particolarmente indesiderata nel caso della trasformazione diretta di glicerolo ad acido acrilico. La selettività in acido propionico aumenta leggermente nell'intervallo di tempo di contatto investigato, ma resta sempre inferiore al 5%. La selettività in acetaldeide resta circa costante fino a 0,005 g*min/mL, poi per tempi di contatto maggiori diminuisce. L'acido acetico e i prodotti di ossidazione totale (CO_x) mostrano un continuo incremento con il tempo di contatto, perché sono prodotti successivi di trasformazione dell'acetaldeide. Andamento simile hanno i prodotti pesanti, anch'essi sono quindi soggetti a reazioni consecutive di combustione.

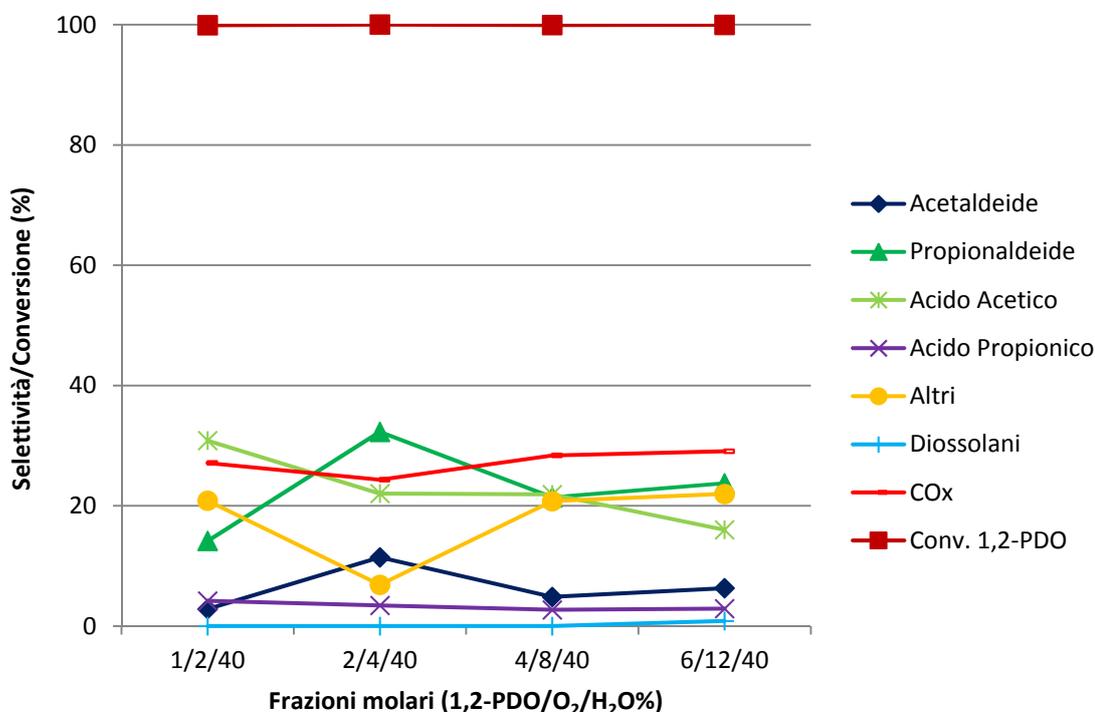


Graf. 5.4 Reattività di 1,2-PDO su VPP in funzione del tempo di contatto.
 Condizioni di reazione: 1,2-PDO/O₂/H₂O/N₂= 2/4/40/54 mol%; T= 350°C.
 Altri= prodotti con selettività <7% (acetone, acroleina, metacroleina, metanolo, etanolo, alcol allilico, acido acrilico, acido metacrilico) e composti pesanti.

Graf. 5.4 si nota che la selettività in acido propionico mostra un leggero incremento in tutto l'intervallo di tempi di contatto investigato. La selettività in acetaldeide è costante fino a 0,005 g*min/mL; per tempi di contatto maggiori mostra un incremento. L'acido acetico e i COx mostrano un continuo incremento nell'intervallo indagato; i diossolani invece mostrano una diminuzione all'aumentare del tempo di contatto. Inoltre, le selettività in acetaldeide e COx estrapolate a conversione nulla sono maggiori di zero. Questi risultati suggeriscono che anche l'1,2-PDO possa subire, anche se in misura minore, una reazione di degradazione ossidativa ad acetaldeide parallela alla disidratazione a propionaldeide. Per verificare quest'ipotesi sono stati condotti degli studi in funzione della composizione dell'alimentazione, che permettono di valutare se c'è o meno un effetto della concentrazione di reagente sulla selettività delle reazioni coinvolte. Infatti, aumentando la concentrazione del reagente, in assenza di reazioni parallele (es. due reazioni consecutive) le selettività dipendono dalla conversione e non dalla concentrazione iniziale del reagente.

– Studio in funzione della composizione dell'alimentazione

Nei *Graf. 5.5* vengono riportati i risultati delle prove catalitiche condotte variando la composizione dell'alimentazione. Nelle prove condotte il rapporto delle frazioni molari di ossigeno e 1,2-PDO è stato mantenuto pari a 2.



Graf. 5.5 Reattività di 1,2-PDO su VPP in funzione della composizione dell'alimentazione.

Condizioni di reazione: $T = 350^{\circ}\text{C}$; $N_2 = 57\text{-}48\text{-}42$ mol%; time factor $\cong 0,01$ g*min/mL.

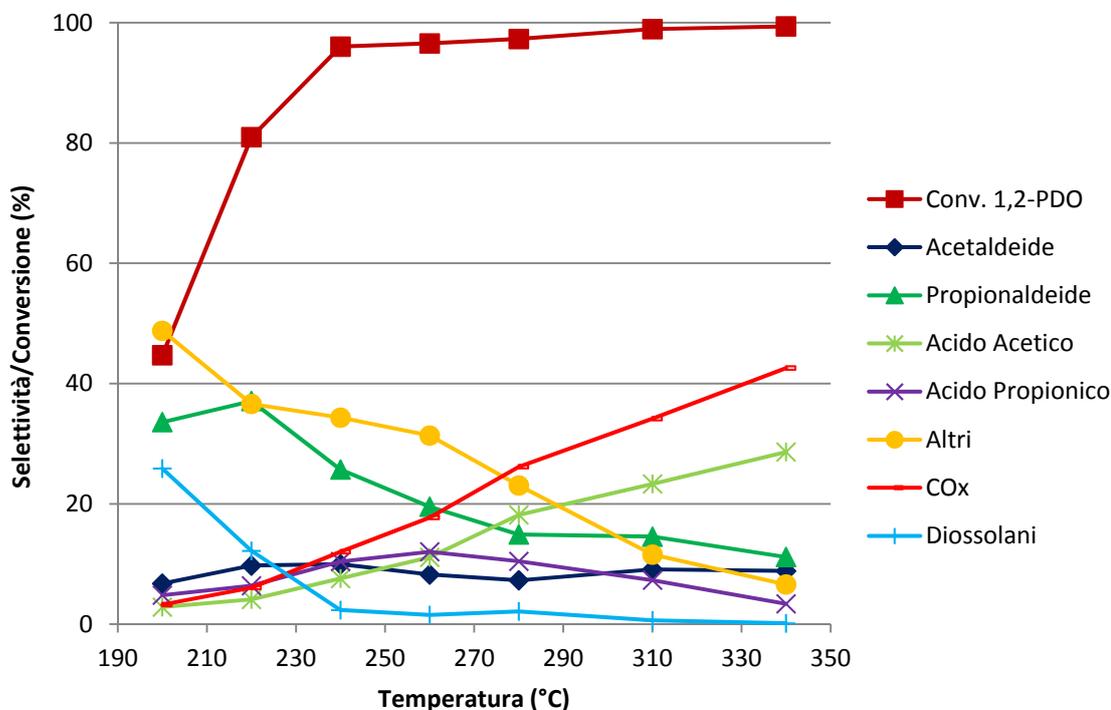
Altri = prodotti con selettività <7% (acetone, acroleina, metacrolina, metanolo, etanolo, 1-propanolo, alcol allilico, acido acrilico, acido metacrilico) e composti pesanti.

Dai risultati riportati nel *Graf. 5.5* si osserva che le selettività in propionaldeide e in acetaldeide presentano circa lo stesso andamento: inizialmente aumentano, la propionaldeide più rapidamente dell'acetaldeide, quindi diminuiscono, e infine si stabilizzano. La selettività in acido acetico, derivante da una rapida ossidazione dell'acetaldeide, mostra una leggera diminuzione all'aumentare della concentrazione di reagente; le selettività in acido propionico e in tutti gli altri prodotti non cambiano sensibilmente. La diminuzione della selettività in acido acetico, unita all'aumento della selettività in propionaldeide, suggeriscono che la formazione dell'acetaldeide, oltre a derivare dalla propionaldeide sia parallela anche alla disidratazione dell'1,2-PDO, e che la reazione di disidratazione a propionaldeide sia più favorita ad elevate concentrazioni.

5.3 Prove di reattività su W-V-O

– Studio in funzione della temperatura di reazione

Nel *Graf. 5.6* vengono riportati i risultati delle prove catalitiche in funzione della temperatura di reazione alimentando 1,2-PDO.



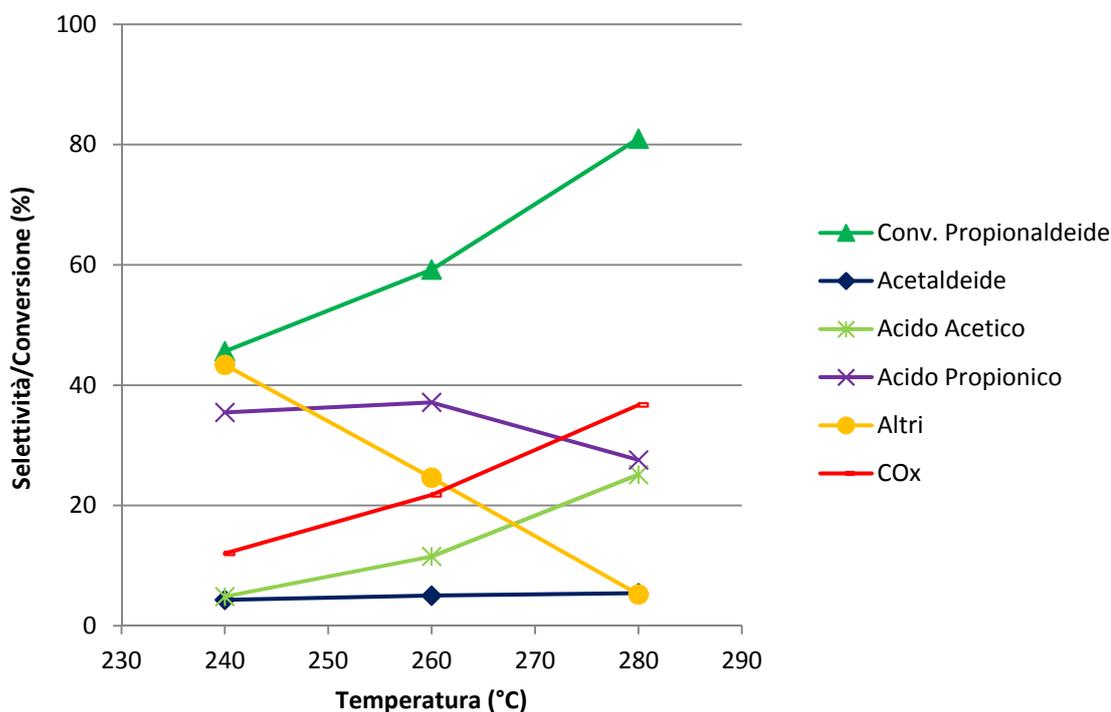
Graf. 5.6 Reattività di 1,2-PDO su W-V-O in funzione della temperatura.

Condizioni di reazione: 1,2-PDO/O₂/H₂O/N₂ = 2/4/40/54 mol%; time factor \cong 0,01 g*min/mL.

Altri = prodotti con selettività <9% (acetone, acroleina, metacroleina, 1-propanolo, alcol allilico, acido acrilico, acido metacrilico, 2-metil-2-pentenale) e composti pesanti.

Come si nota dal *Graf. 5.6* il sistema presenta una minore attività rispetto al VPP (*Graf. 5.1*): la conversione dell'1,2-PDO diventa quantitativa sopra i 300°C. Anche con questo sistema la selettività in propionaldeide presenta un massimo (220°C); invece, le migliori prestazioni in acido propionico si ottengono a 260°C, con una selettività del 12%. Le successive diminuzioni delle selettività in propionaldeide e acido propionico possono essere attribuite a reazioni di ossidazione consecutive. Infatti, anche in questo caso, all'aumentare della temperatura si ha un aumento delle rese in acido acetico e CO_x. La resa in diossolani mostra lo stesso trend del *Graf. 5.1*. La bassa selettività sia in acido propionico sia in propionaldeide può essere spiegata o poiché viene prodotta poca propionaldeide nel primo stadio di reazione, oppure perché la propionaldeide viene consumata da reazioni di ossidazione non selettive a dare i sottoprodotti. Per capire quale

delle due ipotesi è quella corretta è stato condotto uno studio di temperatura alimentando direttamente propionaldeide (*Graf. 5.7*).



Graf. 5.7 Reattività di PAL su W-V-O in funzione della temperatura.

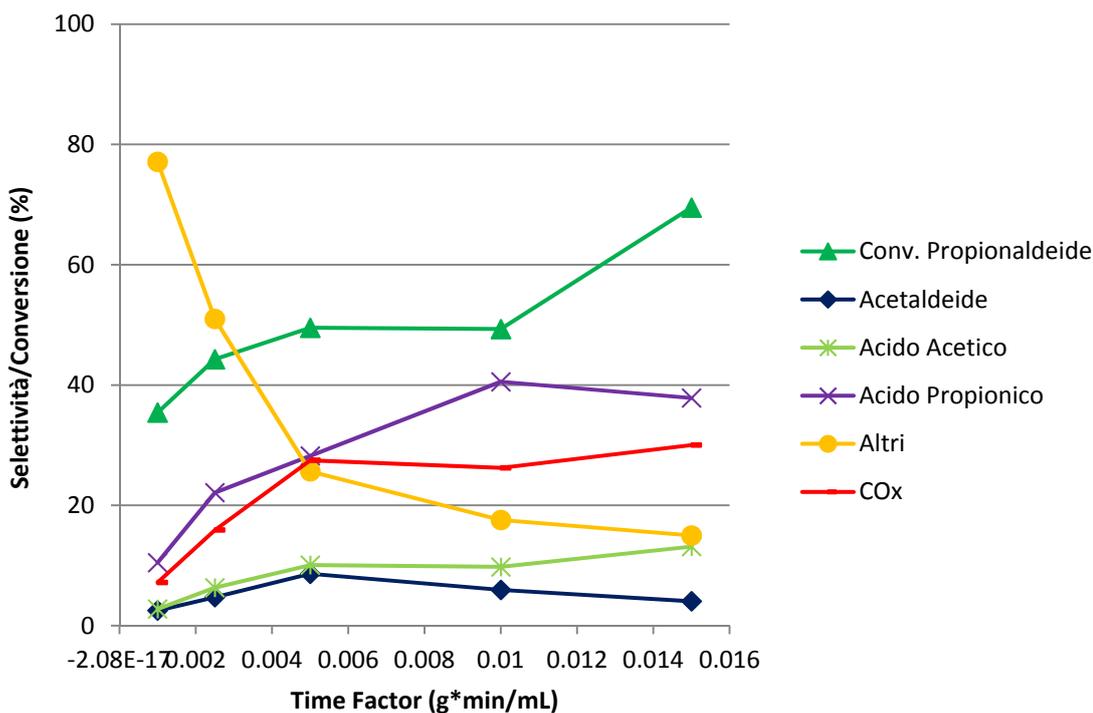
Condizioni di reazione: PAL/O₂/H₂O/N₂= 2/4/40/54 mol%; time factor≅ 0,01 g*min/mL.

Altri= prodotti con selettività <5% (acroleina, metacroleina, alcol allilico, acido acrilico, 2-metil-2-pentenale, etilene) e composti pesanti.

Come si nota dal *Graf. 5.7*, anche il W-V-O, come il VPP, è meno attivo nella conversione della propionaldeide rispetto a quella dell'1,2-PDO: la conversione della propionaldeide non è quantitativa nell'intervallo di temperature indagato. La selettività in acido propionico costante diminuisce ad elevate temperature; invece, le selettività in acido acetico e prodotti di combustione mostrano un notevole incremento all'aumentare della temperatura. Inoltre, si nota che a basse temperature si ottiene un'elevata selettività in prodotti pesanti. Questi risultati suggeriscono che la propionaldeide oltre a subire ossidazione selettiva al corrispondente acido, subisca anche reazioni dirette di degradazione ossidativa ad acetaldeide, che viene ossidata ad acido acetico. Per verificare quest'ipotesi sono stati condotti degli studi in funzione delle del tempo di contatto.

– Studio in funzione del tempo di contatto

Nel *Graf. 5.8* vengono riportati i risultati delle prove catalitiche in funzione del tempo di contatto alimentando propionaldeide.



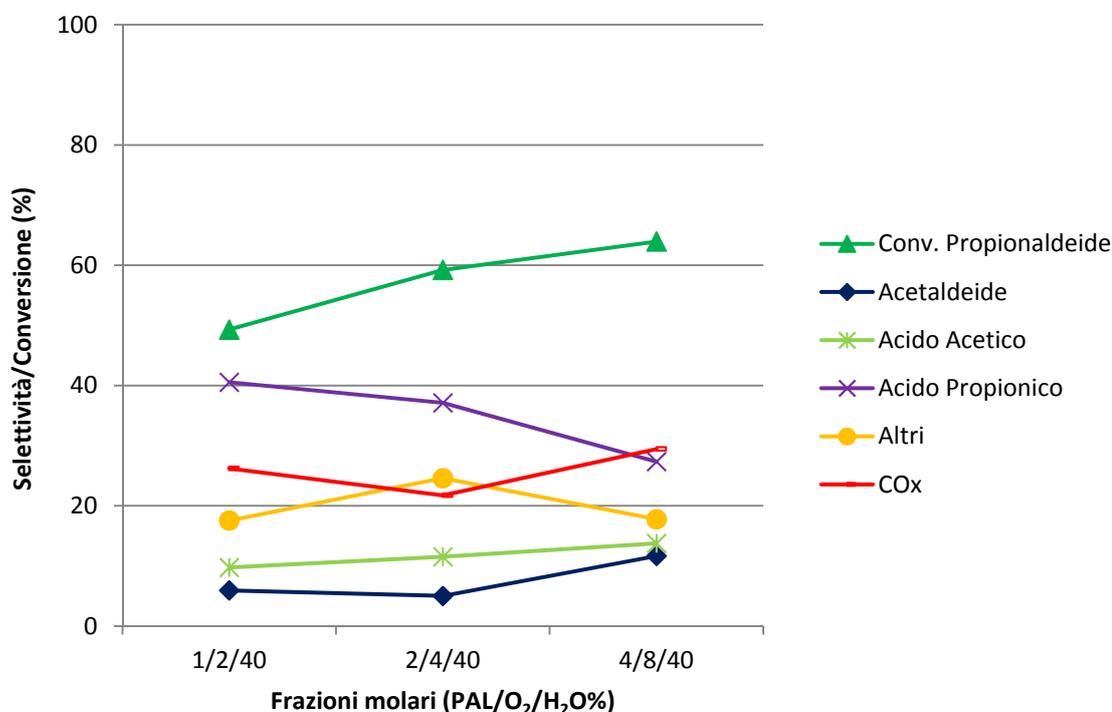
Graf. 5.8 Reattività di PAL su W-V-O in funzione del tempo di contatto.
 Condizioni di reazione: $T= 240^{\circ}\text{C}$; $\text{PAL}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2= 2/4/40/54$ mol%.

Altri= prodotti con selettività <7% (acroleina, metacroleina, alcol allilico, acido acrilico, 2-metil-2-pentenale, etilene) e composti pesanti.

Dal Graf. 5.8 si nota che per bassi tempi di contatto si ha una notevole formazione di residui carboniosi (composti pesanti), derivanti probabilmente dall'interazione tra la propionaldeide e i siti acidi del catalizzatore. Inoltre, come per il VPP, anche in questo caso i prodotti la cui selettività estrapolata a conversione nulla è maggiore di zero sono acido propionico, acetaldeide e composti pesanti. All'aumentare del tempo di contatto si ha un incremento delle selettività in acido propionico e CO_x , e una diminuzione della selettività in composti pesanti, che subiscono probabilmente reazioni consecutive di combustione. La selettività in acetaldeide diminuisce per tempi di contatto superiori a $0,005 \text{ g}\cdot\text{min}/\text{mL}$, in favore della formazione di acido acetico. Ancora una volta questi risultati indicano che la propionaldeide subisce reazioni dirette di ossidazione ad acido propionico, di degradazione ossidativa ad acetaldeide, e di formazione di residui carboniosi. Tuttavia, il confronto con il Graf. 5.3, evidenzia che questo catalizzatore rispetto al VPP è meno attivo ma più selettivo nella trasformazione della propionaldeide ad acido propionico, poiché produce maggiori quantità di acido e quantità inferiori di prodotti di combustione e di degradazione ossidativa. Come ulteriore conferma che la propionaldeide subisca diverse reazioni parallele sono stati condotti degli studi in funzione della composizione dell'alimentazione.

– Studio in funzione della composizione dell'alimentazione

Nel *Graf. 5.9* vengono riportati i risultati delle prove catalitiche condotte variando la composizione dell'alimentazione. Nelle prove condotte il rapporto delle frazioni molari di ossigeno e propionaldeide è stato mantenuto pari a 2.



Graf. 5.9 Reattività di PAL su W-V-O in funzione della composizione dell'alimentazione.

Condizioni di reazione: $T = 260^{\circ}\text{C}$; $N_2 = 57\text{-}54\text{-}48$ mol%; time factor $\cong 0,01$ g*min/mL.

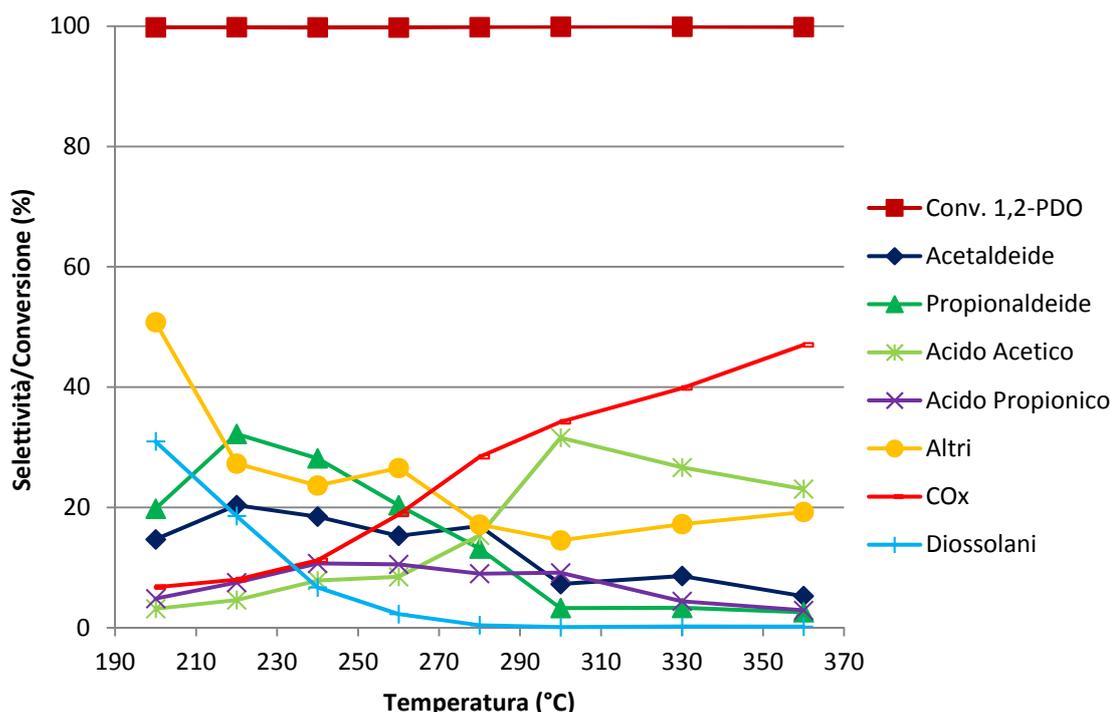
Altri = prodotti con selettività <10% (acroleina, metacroleina, alcol allilico, acido acrilico, 2-metil-2-pentenale, etilene) e composti pesanti.

Dai risultati riportati nel *Graf. 5.9* si osserva che l'incremento delle concentrazioni dei reagenti porta a un leggero aumento delle selettività nei sottoprodotti, al quale corrisponde una diminuzione della selettività in acido propionico. Questi trend confermano che la propionaldeide subisce reazioni di ossidazione non selettive parallele all'ossidazione ad acido propionico, e suggeriscono che l'ossidazione selettiva ad acido sia più favorita a basse concentrazioni.

5.4 Prove di reattività su W-Mo-V-O

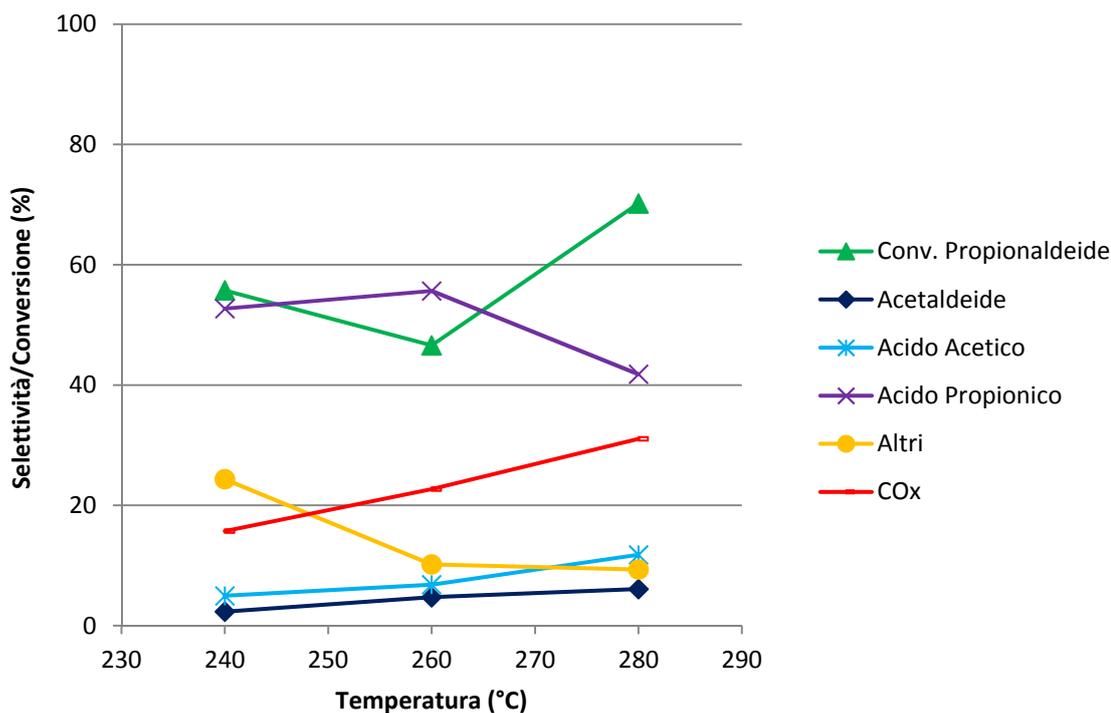
– Studio in funzione della temperatura di reazione

I risultati delle prove catalitiche in funzione della temperatura di reazione alimentando 1,2-PDO sono riportati nei *Graf. 5.10*.



Graf. 5.10 Reattività di 1,2-PDO su W-Mo-V-O in funzione della temperatura.
 Condizioni di reazione: 1,2-PDO/O₂/H₂O/N₂ = 2/4/40/54 mol%; time factor \cong 0,01 g*min/mL.
 Altri = prodotti con selettività <11% (acetone, acroleina, metacroleina, metanolo, 1-propanolo, alcol allilico, acido acrilico, acido metacrilico, 2-metil-2-pentenale) e composti pesanti.

I risultati riportati nel Graf. 5.11 mostrano che il W-Mo-V-O è più attivo per la trasformazione dell'1,2-PDO rispetto agli altri due sistemi impiegati (Graf. 5.1 e 5.6): la conversione dell'1,2-PDO è quantitativa già alla minore temperatura indagata (200°C). Questo sistema mostra gli stessi trend per le selettività in propionaldeide e acido propionico ottenuti con il W-V-O. La selettività in acetaldeide, invece di incrementare con l'aumento di temperatura come visto precedentemente, presenta lo stesso andamento della propionaldeide: la selettività in acetaldeide ha un massimo a 220°C, poi all'aumentare della temperatura decresce. La selettività in acido acetico aumenta fino a 310°C, poi per temperature superiori diminuisce probabilmente a causa di reazioni di ossidazione consecutive. I diossolani e i prodotti di combustione mostrano gli stessi trend delle prove condotte con VPP e con W-V-O. Questi risultati suggeriscono che, anche in questo caso, la reazione di formazione dell'acetaldeide possa essere parallela a quella di formazione della propionaldeide. Per verificare quest'ipotesi è stato condotto uno studio di temperatura alimentando direttamente propionaldeide (Graf. 5.11).

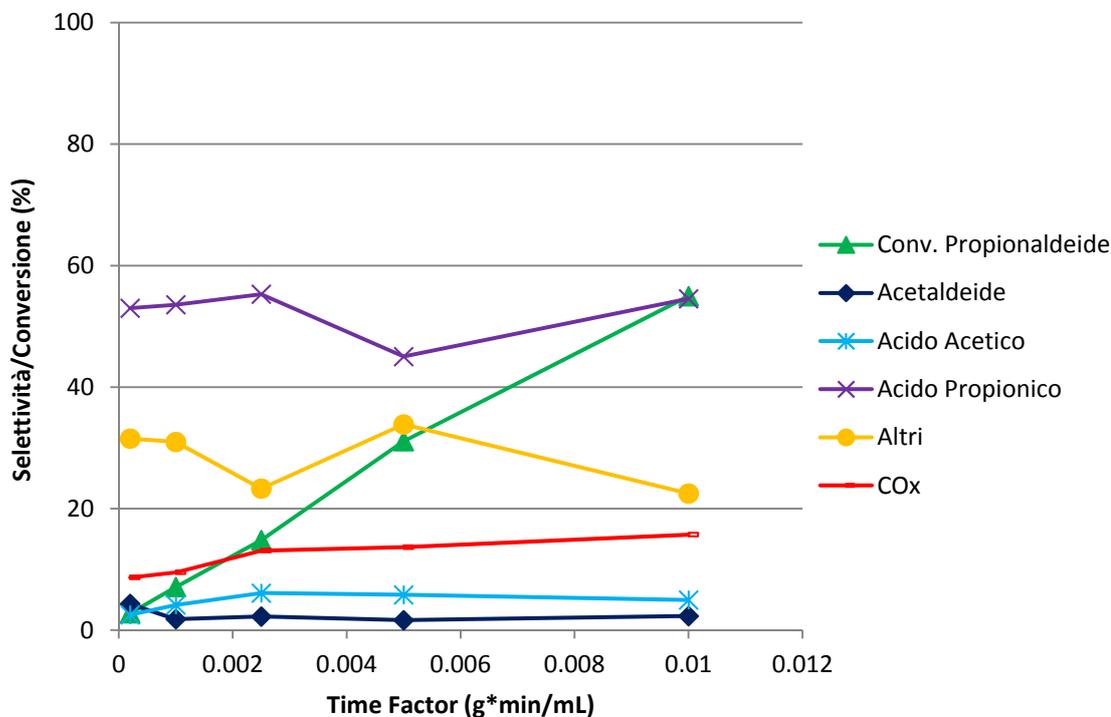


Graf. 5.11 Reattività di PAL su W-Mo-V-O in funzione della temperatura.
 Condizioni di reazione: PAL/O₂/H₂O/N₂ = 2/4/40/54 mol%; time factor \cong 0,01 g*min/mL.
 Altri = prodotti con selettività <3% (acetone, acroleina, metacroleina, 1-propanolo, alcol allilico, acido acrilico, acido metacrilico, 2-metil-2-pentenale) e composti pesanti.

Come si nota dal *Graf. 5.11*, anche il W-Mo-V-O è meno attivo nella conversione della propionaldeide rispetto a quella dell'1,2-PDO: la conversione della propionaldeide non è quantitativa nell'intervallo di temperature indagato. All'aumentare della temperatura la selettività in acido propionico diminuisce, mentre aumenta la selettività nei prodotti di combustione (CO_x), e in misura minore anche in acetaldeide e acido acetico. Dal confronto con il *Graf. 5.10* si nota che le selettività in acetaldeide e acido acetico sono notevolmente inferiori rispetto allo studio condotto alimentando 1,2-PDO. Il confronto con il *Graf. 5.7* evidenzia che il W-Mo-V-O all'aumentare della temperatura dà una minore formazione di acido acetico e prodotti di combustione rispetto al W-V-O. Questi risultati confermano che l'acetaldeide deriva principalmente da reazioni di degradazione ossidativa dell'1,2-PDO, e indicano che si forma solo in modo limitato da reazioni consecutive della propionaldeide. Come ulteriore conferma di quest'ipotesi è stato condotto uno studio in funzione della tempo di contatto.

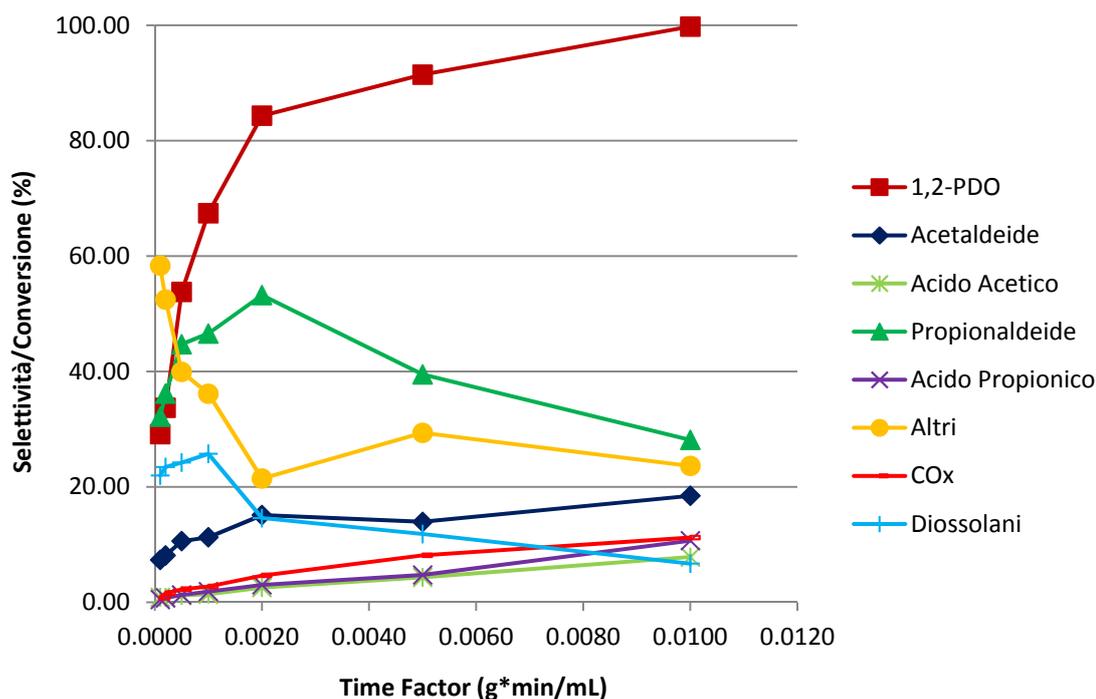
– Studio in funzione del tempo di contatto

Lo studio in funzione del tempo di contatto è stato condotto sia alimentando propionaldeide (Graf. 5.12), sia alimentando 1,2-PDO (Graf. 5.13).



Graf. 5.12 Reattività di PAL su W-Mo-V-O in funzione della tempo di contatto.
Condizioni di reazione: PAL/O₂/H₂O/N₂= 2/4/40/54 mol%; time factor \cong 0,01 g*min/mL.
Altri= prodotti con selettività <10% (acroleina, metacroleina, alcol allilico, acido acrilico, 2-metil-2-pentenale, etilene) e composti pesanti.

Come si nota dal Graf. 5.12, rispetto alle prove condotte con VPP e W-V-O, la selettività in acido propionico è elevata già a bassa conversione di propionaldeide. Anche con il W-Mo-V-O le selettività in acetaldeide e composti pesanti estrapolate a conversione nulla sono maggiori di zero; inoltre, rispetto al Graf. 5.8, si nota che anche la selettività in prodotti di combustione è maggiore di zero a conversione nulla. Questi risultati suggeriscono che la formazione dei sottoprodotti nella reazione one-pot su W-Mo-V-O sia principalmente dovuta a reazioni di degradazione ossidativa che subisce l'1,2-PDO.

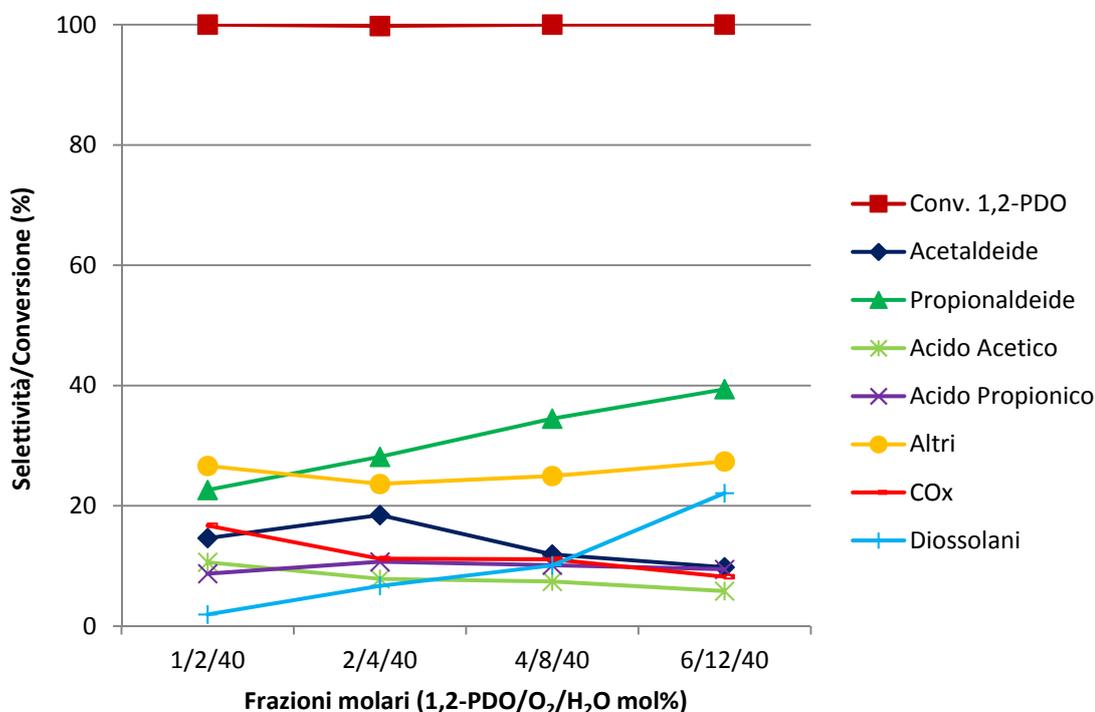


Graf. 5.13 Reattività di 1,2-PDO su W-Mo-V-O in funzione del time factor.
 Condizioni di reazione: $T = 240^{\circ}\text{C}$; 1,2-PDO/ O_2 / H_2O / $\text{N}_2 = 2/4/40/54$ mol%.
 Altri = prodotti con selettività <9% (acetone, acroleina, metacroleina, metanolo, etanolo, alcol allilico, acido acrilico, acido metacrilico) e composti pesanti.

Dal Graf. 5.13 si nota che la selettività in acetaldeide è maggiore di quella ottenuta alimentando propionaldeide; inoltre la sua selettività estrapolata a conversione nulla è maggiore di zero. Questo risultato indica che anche l'1,2-PDO subisce una reazione diretta di degradazione ossidativa ad acetaldeide. Altri prodotti formati da reazioni dirette che subisce l'1,2-PDO, oltre alla propionaldeide, sono i diossolani e i composti pesanti. L'andamento della selettività in diossolani dipende dalla conversione dell'1,2-propandiolo e dalla selettività in propionaldeide: l'elevato valore iniziale è dovuto alla presenza di elevate quantità di propionaldeide, che reagisce con l'eccesso di 1,2-propandiolo non convertito; la successiva diminuzione invece è dovuta all'aumento della conversione del propandiolo, che quindi non è più disponibile per la condensazione con la propionaldeide. Il confronto con il Graf. 5.14 evidenzia che il propandiolo è una molecola più reattiva della propionaldeide; questo spiega perché con questo catalizzatore la selettività in propionaldeide rimane relativamente elevata anche in condizioni di elevata conversione del diolo e quella in acido propionico è invece sempre bassa. Per avere un'ulteriore conferma che la reazione di degradazione ossidativa dell'1,2-PDO ad acetaldeide sia parallela alla sua disidratazione a propionaldeide sono stati condotti degli studi in funzione della composizione dell'alimentazione.

– **Studio in funzione della composizione dell'alimentazione**

Nei *Graf. 5.13* vengono riportati i risultati delle prove catalitiche in funzione della composizione dell'alimentazione, condotte mantenendo il rapporto delle frazioni molari di ossigeno e 1,2-PDO pari a 2.



Graf. 5.13 Reattività di 1,2-PDO su W-Mo-V-O in funzione della composizione dell'alimentazione.
 Condizioni di reazione: $T = 240^{\circ}\text{C}$; $N_2 = 57\text{-}54\text{-}48\text{-}42$ mol%; $\text{time factor} \cong 0,01$ g*min/mL.
 Altri = prodotti con selettività <9% (acetone, acroleina, metacrolina, metanolo, etanolo, 1-propanolo, alcol allilico, acido acrilico, acido metacrilico) e composti pesanti.

I risultati riportati nel *Graf. 5.13* mostrano che incrementando le concentrazioni dei reagenti, le selettività in propionaldeide e acetaldeide hanno andamenti inversi: aumenta la formazione di propionaldeide, mentre diminuisce quella di acetaldeide. Questi risultati indicano che un aumento della frazione molare di 1,2-PDO favorisce principalmente la reazione di disidratazione a propionaldeide. Tuttavia, il contemporaneo aumento della frazione molare di ossigeno sembra non favorire la sua ossidazione ad acido propionico, la cui selettività non cambia al variare della composizione dell'alimentazione. Se lo stadio più lento della trasformazione one-pot non fosse l'ossidazione della propionaldeide, ci si aspetterebbe che un aumento della resa in propionaldeide comporti anche un aumento della resa in acido propionico. Poiché ciò non avviene, è ipotizzabile che lo stadio cineticamente determinante del processo possa essere l'ossidazione dell'aldeide al corrispondente acido. Infatti, all'aumentare delle concentrazioni si nota un

aumento della selettività in diossolani, dovuto all'incremento della formazione di propionaldeide che non viene ossidata ma reagisce con l'1,2-PDO presente in elevata concentrazione.

CAPITOLO 6

CONCLUSIONI

Il rapido esaurimento delle risorse di combustibile fossile e le problematiche connesse ai cambiamenti climatici hanno portato a sviluppare l'utilizzo di energia da fonti alternative al petrolio e ai suoi derivati. Tra queste, il biodiesel è stato riconosciuto da molti Stati come una delle soluzioni più promettenti; infatti, la sua produzione ha avuto un continuo incremento nell'ultimo decennio. Il processo di produzione del biodiesel coproduce 1 Kg di glicerolo grezzo ogni 10 Kg di biodiesel prodotto. Questo coprodotto è considerato una molecola piattaforma per l'ottenimento di prodotti chimici di maggiore valore, come l'1,2-PDO. La messa a punto di processi che impieghino quest'ultimo consentirebbe di ampliare il numero di prodotti chimici ottenibili da bio-glicerolo. Uno di questi processi potrebbe essere la sintesi one-pot di acido propionico da 1,2-PDO. Questo processo richiede catalizzatori bifunzionali, acidi e redox; in questo lavoro di tesi sono state studiate le caratteristiche generali della trasformazione one-pot di 1,2-PDO ad acido propionico impiegando dei catalizzatori che hanno mostrato buone prestazioni nell'analoga reazione di disidratazione-ossidazione del glicerolo ad acido acrilico.

Gli studi condotti hanno consentito di dedurre gli aspetti principali dello schema della trasformazione one-pot dell'1,2-propandiolo ad acido propionico.

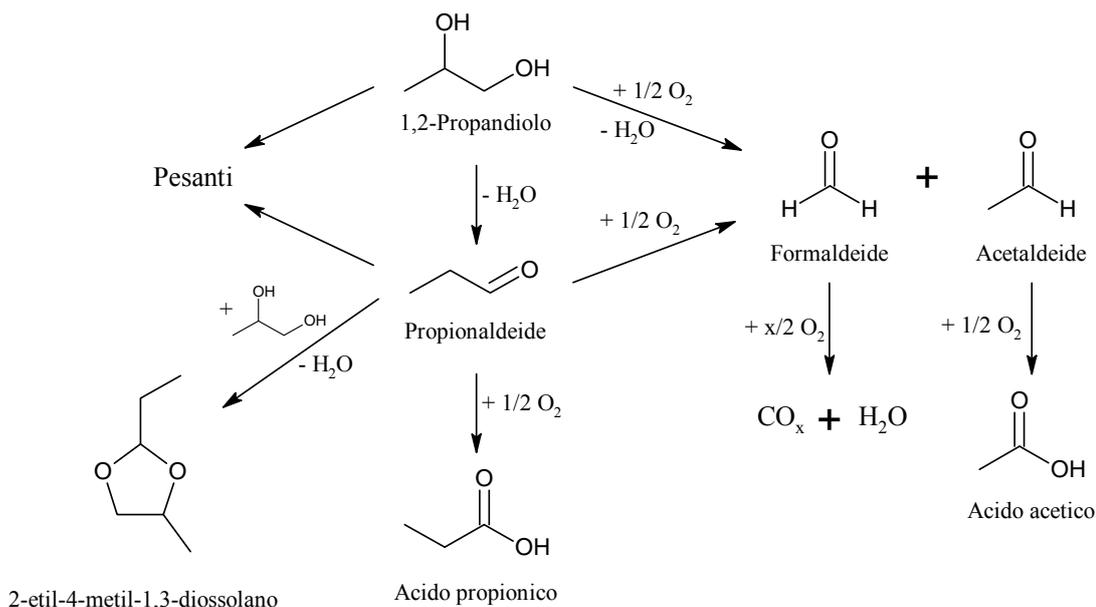


Fig. 6.1 Schema ipotizzato per la formazione dei prodotti nella reazione one-pot di trasformazione di 1,2-PDO ad acido propionico.

La formazione di acetaldeide presuppone la coproduzione di formaldeide, che tuttavia non è stata riscontrata tra i prodotti di reazione. Questo è probabilmente dovuto al fatto che viene ossidata a CO_x.

Il VPP si è rivelato un catalizzatore molto attivo nella conversione dell'1,2-PDO, ma poco selettivo in acido propionico; la massima selettività in acido propionico ottenuta era del 4% a 380°C. Gli ossidi misti di W-V-O e W-Mo-V-O hanno mostrato prestazioni confrontabili tra di loro nella reazione one-pot, e superiori e differenti rispetto a quelle ottenute impiegando il VPP: anche gli HTB sono molto attivi nella conversione dell'1,2-PDO, ma meno selettivi nello stadio di disidratazione a propionaldeide e più selettivi in quello di ossidazione ad acido propionico rispetto al VPP. La massima selettività in acido propionico ottenuta con gli HTB era del 11-12% a 260°C. Purtroppo, i catalizzatori provati non possiedono la combinazione ottimale di proprietà acide e redox necessarie per ottenere elevate rese in acido propionico. Il problema principale è costituito dalle scarse proprietà ossidanti, che portano a un accumulo di propionaldeide, che reagisce con il propandiolo a dare diossolani, e inoltre dà luogo alla formazione di altri sottoprodotti. È perciò necessario incrementare le proprietà ossidanti del catalizzatore, in modo da accelerare la trasformazione dell'aldeide ad acido propionico, ed evitare quindi che le proprietà acide del catalizzatore, necessarie per compiere il primo stadio di disidratazione del diolo, siano causa di reazioni parassite di trasformazione dell'aldeide stessa.

CAPITOLO 7

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Chierogato, J. M. López Nieto e F. Cavani, *Coordination Chemistry Reviews*, n. 301-302, p. 3-23, 2015.
- [2] A. Chierogato, M. D. Soriano, E. García-González, G. Puglia, F. Basile, P. Concepción, C. Bandinelli, J. M. López Nieto e F. Cavani, *ChemSusChem*, n. 8, p. 398 – 406, 2015.
- [3] J. Švachula, J. Tichý e J. Machek, *Catalysis Letters*, n. 3, pp. 257-262, 1989.
- [4] M. D. Soriano, P. Concepción, J. M. López Nieto, F. Cavani, S. Guidetti e C. Trevisanut, *Green Chemistry*, n. 13, p. 2954–2962, 2011.
- [5] A. E. Atabani, A. S. Silitonga, I. A. Badruddin, T. M. Mahlia, H. H. Masjuki e S. Mekhilef, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n. 16, pp. 2070-2093, 2012.
- [6] M. M. Bhuiya, M. G. Rasul, M. M. Khan, N. Ashwath e A. K. Azad, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n. 55, p. 1109–1128, 2016.
- [7] P. P. Oh, H. L. Lau, J. Chen, M. F. Chong e Y. M. Choo, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n. 16, p. 5131–5145, 2012.
- [8] M. R. Avhad e J. M. Marchetti, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n. 50, p. 696–718, 2015.
- [9] U.S. Energy Information Administration, [Online]. Available: <http://www.eia.gov>. [Consultato il giorno 10 02 2016].
- [10] Clean Cities, 21 12 2015. [Online]. Available: <http://www.afdc.energy.gov>. [Consultato il giorno 10 02 2016].
- [11] C. A. Quispe, C. J. Coronado e J. A. Carvalho, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n. 27, p. 475–493, 2013.
- [12] Z. Gholami, A. Z. Abdullah e K.-T. Lee, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n. 39, p. 327–341, 2014.
- [13] R. Ciriminna, C. Della Pina, M. Rossi e M. Pagliaro, *European Journal of Lipid Science and Technology*, n. 116, p. 1432–1439, 2014.

- [14] S. Bagheri, N. M. Julkapli e W. A. Yehye, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n. 41, p. 113–127, 2015.
- [15] Solvay, «Solvay,» [Online]. Available: <http://www.solvay.com>. [Consultato il giorno 15 02 2016].
- [16] Dow Chemical Company, [Online]. Available: <http://www.dow.com>. [Consultato il giorno 15 02 2016].
- [17] BioMCN, [Online]. Available: <http://www.biomcn.eu>. [Consultato il giorno 15 02 2016].
- [18] BASF, [Online]. Available: <http://www.basf.com>. [Consultato il giorno 15 02 2016].
- [19] Archer Daniels Midland Company (ADM), [Online]. Available: <http://www.adm.com>. [Consultato il giorno 15 02 2016].
- [20] Johnson Matthey Davy Technologies (JM Davy), [Online]. Available: <http://www.davyprotech.com>. [Consultato il giorno 15 02 2016].
- [21] C. J. Sullivan, «Propanediols,» in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. 30, 2000, pp. 233-241.
- [22] F. Cavani, G. Centi, S. Perathoner e F. Trifirò, «Synthesis of Propene Oxide: A Successful Example of Sustainable Industrial Chemistry,» in *Sustainable Industrial Processes*, 2009, pp. 319-365.
- [23] A. Marinas, P. Bruijninx, J. Ftouni, F. J. Urbano e C. Pinel, *Catalysis Today*, n. 239, pp. 31-37, 2015.
- [24] Y. Nakagawa e K. Tomishige, *Catalysis Science & Technology*, n. 1, p. 179–190, 2011.
- [25] A. J. Papa, «Propanal,» in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. 30, 2011, pp. 227-232.
- [26] U.-R. Samel, W. Kohler, A. Gamer, U. Keuser, S.-T. Yang, Y. Jin, M. Lin e Z. Wang, «Propionic Acid and Derivatives,» in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2014, pp. 1-20.
- [27] W. J. Bauer, «Methacrylic Acid and Derivatives,» in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. 23, 2011, pp. 1-12.
- [28] B. Török, I. Bucsi, T. Beregszászi, I. Kapocsi e Á. Molnár, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, n. 107, pp. 305-311, 1996.
- [29] I. Bucsi, Á. Molnár, M. Bartók e G. Olah, *Tetrahedron*, vol. 50, n. 27, pp. 8195-8202, 1994.
- [30] T. D. Courtney, V. Nikolakis, G. Mpourmpakis, J. G. Chen e D. G. Vlachos, *Applied*

- Catalysis A: General*, n. 449, p. 59– 68, 2012.
- [31] K. Mori, Y. Yamada e S. Sato, *Applied Catalysis A: General*, n. 366, p. 304–308, 2009.
- [32] D. Zhang, S. A. Barri e D. Chadwick, *Applied Catalysis A: General*, n. 400, p. 148–155, 2011.
- [33] D. Sun, Y. Yamada e S. Sato, *Applied Catalysis A: General*, n. 487, p. 234–241, 2014.
- [34] L.-Z. Tao, S.-H. Chai, H.-P. Wang, B. Yan, Y. Liang e B.-Q. Xu, *Catalysis Today*, n. 234, p. 237–244, 2014.
- [35] G. H. Whitfield e E. Kemp. United States Brevetto 3,103,535, 10 Settembre 1963.
- [36] K. Sennewald, W. Vogt, H. Erpenbach e H. Glaser. United States Brevetto 3,655,747, 11 Aprile 1972.
- [37] W. K. Langdon e E. J. Schwogle, *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 43, n. 4, pp. 1011-1012, 1950.
- [38] W. Y. Suprun, D. Kießling, T. Machold e H. Papp, *Chemical Engineering & Technology*, vol. 29, n. 11, p. 1376–1380, 2006.
- [39] X. Feng, Y. Yao, Q. Su, L. Zhao, W. Jiang, W. Ji e C.-T. Au, *Applied Catalysis B: Environmental*, n. 164, p. 31–39, 2015.
- [40] F. Wang, J.-L. Dubois e W. Ueda, *Journal of Catalysis*, n. 268, p. 260–267, 2009.
- [41] N. F. Dummer, W. Weng, C. Kiely, A. F. Carley, J. K. Bartley, C. J. Kiely e G. J. Hutchings, *Applied Catalysis A: General*, n. 376, p. 47–55, 2010.