

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 di nuovi processi di sintesi di
anidride maleica in fase gas**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Giovanna Balestra

RELATORE

Prof. Fabrizio Cavani

CORRELATORE

Prof. Carlo Lucarelli

Dott. Francesco Puzzo

Sessione III

Anno Accademico 2014-2015

Abstract

Oggi il mercato mondiale dell'anidride maleica (AM) è in continua espansione grazie ad un numero sempre crescente di applicazioni finali e sviluppo di nuove tecnologie industriali. La AM viene impiegata nella produzione di resine poliestere insature e resine alchidiche e nella produzione di *chemicals* a più alto valore aggiunto. Il processo di sintesi è tutt'ora basato sull'ossidazione selettiva del benzene e del *n*-butano. Con l'aumento delle emissioni di gas serra, legate all'impiego di materie di origine fossile e la loro continua diminuzione, si stanno studiando nuovi processi basati su materie derivanti da fonti rinnovabili. Tra i vari processi studiati vi è quello per la sintesi di AM, i quali utilizzano come molecola di partenza il furfurale, 5-idrossimetilfurfurale e 1-butanol; tutte queste presentano però il problema di un costo superiore rispetto alle molecole tutt'ora usate. Ad oggi una delle molecole ottenibili da fonti rinnovabili avente un costo competitivo alle materie derivanti da fonti fossili è il bio-etanolo. Essendo nota la possibilità di trasformare l'etanolo in composti a 4 atomi di carbonio (C₄) come 1-butanol (reazione di Guerbet) e in 1,3-butadiene (processo Lebedev) su ossidi misti Mg/Si e la loro trasformazione in AM, è dunque possibile ipotizzare un processo operante in fase gas che accoppi entrambi i processi. Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di effettuare uno studio su sistemi catalitici mediante differenti approcci impiantistici. Il primo ha previsto l'impiego di un sistema detto "a cascata" nel quale è stato accoppiato il sistema misto a base di Mg/Si/O, per la trasformazione dell'etanolo a C₄, e il pirofosfato di vanadile (VPP), per l'ossidazione selettiva di quest'ultimi in AM. Il secondo approccio ha previsto l'impiego di un unico sistema multifunzionale in grado di catalizzare tutti gli step necessari. In quest'ultimo caso, i sistemi studiati sono stati il Mg₂P₂O₇ ed un sistema costituito da VPP DuPont sul quale è stato depositato MgO. I catalizzatori sono stati caratterizzati mediante diffrazione a raggi X, spettroscopia Raman e analisi dell'area superficiale mediante metodo BET, mentre i test catalitici sono stati condotti su un impianto di laboratorio con un reattore assimilabile ad un modello di tipo PFR.

Sommario

1. Introduzione	1
1.1 Anidride maleica.....	1
1.2 Produzione industriale.....	4
1.2.1 Benzene.....	5
1.2.2 N-butano	6
1.3 Produzione industriale da biomasse.....	12
1.3.1 1-Butanolo.....	15
1.3.2 Etanolo	23
2. Scopo del lavoro.....	29
2.1 Pirofosfato di vanadile (VPP).....	30
2.2 MgO-SiO ₂	37
3. Parte sperimentale	41
3.1 Catalizzatori.....	41
3.1.1 VPP DuPont	41
3.1.2 Mg/Si/O	41
3.1.3 Mg ₂ P ₂ O ₇	42
3.1.4 Sistemi misti.....	43
3.2 Prove di reattività.....	43
3.2.1 Impianto	43
3.2.2 Sistema di analisi.....	46
3.2.3 Elaborazione dei dati	48
3.3 Caratterizzazione del catalizzatore	49
3.3.1 Spettroscopia Raman	49
3.3.2 Diffrattometria a raggi X (XRD).....	50
3.3.3 Analisi di area superficiale specifica (BET)	50
4.1 Test preliminare	51
4.2 Studio del sistema “a cascata”	52
4.2.1 MS2_L.....	52
4.2.2 VPP DuPont	54
4.2.3 Sistema “a cascata”	56

4.3 Studio sistema multifunzionale.....	59
4.3.1 GB2_C700.....	60
4.3.2 Sistema “gerarchico”	62
6.Bibliografia	71

1. Introduzione

1.1 Anidride maleica

“Il mercato globale dell’anidride maleica, per applicazione, è stato valutato \$ 3032,5 milioni nel 2014 ed è destinato ad arrivare a \$ 4286,1 milioni entro il 2019 con un CAGR del 7,2%”⁽¹⁾.

Con un CAGR, *compound annual growth rate*, del 7,2% nel periodo di previsione sopra considerato, il mercato mondiale di anidride maleica (AM, figura 1.1) è proiettato verso una crescita ancora più rapida di quella documentata negli ultimi anni. Il motivo di tale incremento sarà, tra qualche anno, da ricercarsi nel numero sempre maggiore di applicazioni finali e tecnologie industriali disponibili. Tali tecnologie saranno sempre più improntate sull’utilizzo di risorse rinnovabili e sul rispetto dell’ambiente; punti fondamentali per un’evoluzione industriale sempre più sostenibile.

Studi di mercato riferiscono che, per il decennio 2010-2020, il consumo globale di AM sarà inferiore alla capacità globale di produzione e, con particolare riferimento alla Cina (principale consumatore e produttore di AM mondiale), la produzione di AM è destinata ad aumentare proporzionalmente al suo utilizzo. Dopo la Cina, i principali consumatori e produttori di AM sono Nord America ed Europa Occidentale⁽²⁾.

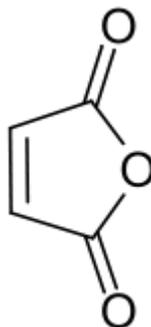


figura 1.1 Struttura chimica anidride maleica.

Introduzione

L'anidride maleica (AM) è l'anidride acida dell'acido maleico e la sua formula chimica è $C_4H_2O_3$. Si tratta di un composto organico organizzato in una struttura ciclica che a temperatura ambiente si presenta come un solido cristallino bianco dall'odore acre (figura 1). Le sue principali proprietà chimico-fisiche sono elencate nella tabella 1.1.

Proprietà	Valore
Peso molecolare (g/mol)	98.057
Temperatura di fusione (°C)	52.56
Temperatura di ebollizione (°C)	202
Densità (g/cm ³)	1.314
Viscosità a 70°C (mPa·s)	1.53
Pressione di vapore a 70°C (mmHg)	6.2
Temperatura di autoaccensione (°C)	447
Limiti di esplosività inferiore-superiore (% vol)	1.4-7.1
Calore di combustione (Kcal/mol)	333.9
Calore di formazione, solido (Kcal/mol)	112.2
Calore di fusione (Kcal/mol)	3.26
Calore di vaporizzazione (Kcal/mol)	13.1
Solubilità in xylene a 30°C (g/L)	163.2
Solubilità in acqua a 30°C (g/L)	572
Solubilità in acetone a 30°C (g/L)	227
Solubilità in benzene a 30°C (g/L)	439.4
Limiti di esposizione (ppm)	PEL: 0.25 REL: 0.25 TLV: 0.1

tabella 1.1 Principali caratteristiche chimico-fisiche dell'AM.

L'AM è una molecola versatile che ben si presta a tutte quelle applicazioni che richiedono un certo numero di proprietà e funzionalità specifiche. I tre siti attivi presenti (due gruppi carbossilici C=O e un doppio legame C=C), la rendono una molecola polifunzionale e quindi anche un'eccellente molecola piattaforma.

Ben oltre la metà della domanda globale di anidride maleica ⁽³⁾ (figura 1.2) viene utilizzata per la produzione di resine poliesteri insature (URP).

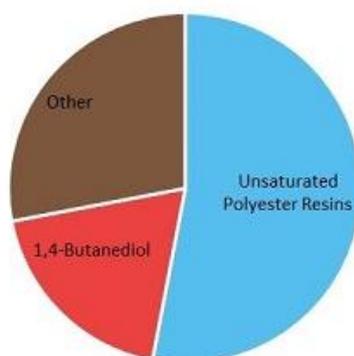


figura 1.2 Consumo mondiale di AM nell'anno 2014 ⁽¹⁾.

Le UPR, *unsaturated polyester resins*, possiedono formulazione variabile ma, in generale, sono costituite da un diacido (o anidride) aromatico o alifatico, e un glicole come 1,2-propandiolo. L'aggiunta di diacidi o anidridi insature, come l'anidride maleica, permette di inserire all'interno della catena delle insaturazioni che, mediante processi di polimerizzazione a catena con monomeri quali lo stirene, permettono di generare delle reticolazioni inter ed intra catena, portando così alla produzione delle UPR. L'esatta formulazione di un poliestere insaturo viene compiuta sulla base dell'impegno cui è destinato il prodotto finito come ad esempio per materiali vetrosi rinforzati è prevista l'aggiunta di fibre di vetro ⁽⁴⁾. L'AM trova anche applicazione come agente reticolante nella produzione di resine alchidiche modificate, utilizzate come leganti nell'industria delle vernici. Altri prodotti finiti sono: tecnopolimeri (ad esempio AM-stirene e AM-acido acrilico), additivi per oli lubrificanti, pesticidi ed erbicidi selettivi.

L'anidride maleica è il classico reagente Diels-Alder; fu per uno studio condotto sulla reazione tra anidride maleica e 1,4-butadiene che Diels e Alder ricevettero nel 1950 il premio Nobel per la chimica. Essendo un efficace dienofilo, l'AM rappresenta quindi anche un intermedio chiave nella sintesi di altre molecole di rilevanza industriale. La condensazione con butadiene porta all'ottenimento all'anidride cis-1,2,3,6-tetraidrotalica che, per successiva idrogenatazione, porta all'anidride esaidrotalica. Quest'ultima, insieme alla metil-esaidrotalica, ottenuta per reazione Diels-Alder tra butadiene ed isoprene, vengono largamente usate come agenti vulcanizzanti e indurenti per resine epossidiche. Altri esempi di *specialty chemicals* ottenibili dalla AM sono l'acido maleico e acido fumarico (figura 1.3), ottenuti per idrolisi del gruppo anidridico,

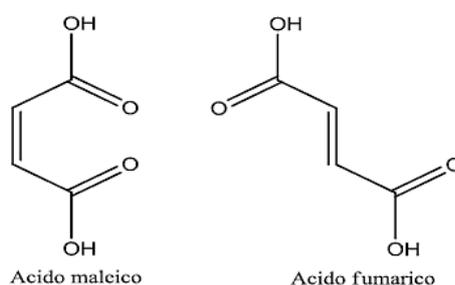


figura1. 3 struttura dell' acido maleico e dell'acido fumarico.

e applicati entrambi come additivi regolatori dell'acidità nell'industria alimentare; l'acido fumarico è impiegato anche in campo medico nella cura della psoriasi e come intermedio per la sintesi dell'acido tartarico. Negli ultimi decenni si è avuto un rapido

sviluppo di processi in grado di fornire 1,4-butandiolo (BDO) insieme con γ -butirrolattone (GBL) e tetraidrofurano (THF) a partire da anidride maleica (figura 1.4).

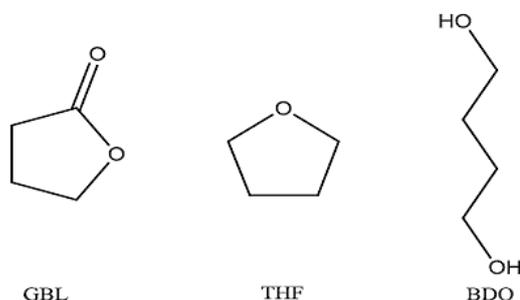


figura1.4 struttura del γ -butirrolattone, tetraidrofurano e 1,4-butandiolo.

Quest'ultima infatti può essere idrogenata selettivamente ad anidride succinica, che per idratazione porta all'ottenimento dell'acido succinico che può essere convertito in una miscela dei tre composti. La tecnologia Kvaerner offre la possibilità di ottenere un rapporto tra i componenti della miscela variabile a seconda delle necessità del produttore. Tale processo è stato per la prima volta applicato nel 1998 con l'entrata in funzione di due impianti per la produzione industriale di BDO aventi capacità combinata di 50 kt/yr⁽⁵⁾. Nell'industria dei *fine chemicals* l'anidride maleica è utilizzata per la produzione di acido aspartico, punto di partenza per l'aspartame.

L'anidride maleica può in generale causare irritazione di occhi, pelle e mucose del tratto respiratorio; è buona norma pertanto evitare il contatto con la pelle indossando guanti di gomma così come munirsi di respiratori appositi quando si usa AM sotto forma di polvere.

L'AM reagisce esotermicamente con acqua o vapore, è un combustibile quando esposta a calore o a fiamme e può reagire vigorosamente a contatto con ossidanti.

1.2 Produzione industriale

La produzione di AM a livello industriale è storicamente basata su due processi di ossidazione: il primo a partire da benzene, ancora oggi utilizzato in paesi asiatici come la Cina, mentre il secondo, a partire da n-butano, divenuto il principale processo nei paesi occidentali.

1.2.1 Benzene

La reazione di ossidazione selettiva del benzene (figura 1.5) è stato il primo processo di sintesi dell'AM ad essere sviluppato su larga scala; essa viene condotta in fase gas ad una temperatura di 400-450°C in reattori a letto fisso a fascio tubiero utilizzando un catalizzatore a base di ossidi misti di V_2O_5 e MoO_3 supportati su un materiale inerte come silice o allumina, così da permettere una migliore rimozione del calore.

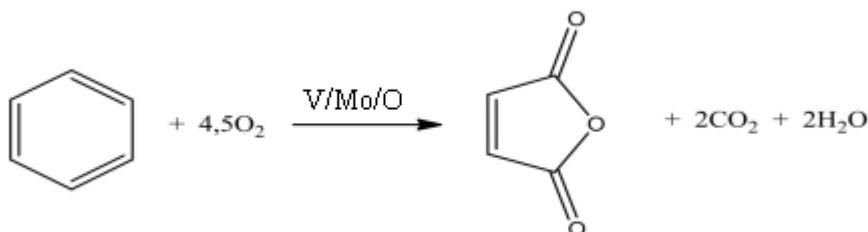


figura 1.5 Reazione di ossidazione selettiva del benzene ad AM.

Questa reazione di ossidazione, così come le reazioni di ossidazione totale, è fortemente esotermica, infatti durante il processo la quantità di calore prodotta è di circa 27MJ per tonnellata di benzene convertito, che corrisponde a quasi 10 tonnellate di vapore saturo. Tali quantità di calore sviluppato portano alla formazione di hot-spot termici sulla superficie del catalizzatore che intaccano il processo in termini di selettività. È dunque necessario, per questo motivo, un sistema di raffreddamento che sia in grado di rimuovere enormi quantità di calore. E' utilizzato un sistema costituito da una miscela di sali fusi circolante attorno ai tubi del reattore, che a sua volta viene raffreddata con acqua in un secondo scambiatore di calore.

In figura 1.6 viene mostrato l'impianto di produzione industriale di anidride maleica da benzene: la miscela gassosa entra dentro il reattore (a) il quale è mantenuto alla temperatura desiderata mediante lo scambiatore (b) che opera con sali fusi. La miscela gassosa uscente viene condensata ed inviata in colonne di assorbimento (d) (e), dove i vari prodotti vengono solubilizzati in acqua, mentre il benzene non reagito viene inviato al ricircolo o al sistema di incenerimento. Dalle colonne viene ottenuta una soluzione di acido maleico, di cui una parte viene inviata all'impianto per la produzione di acido fumarico, mentre la restante viene inviata all'interno di una colonna di distillazione sottovuoto(f). La miscela binaria AM/acqua genera un azeotropo, per cui è necessario utilizzare un terzo componente che permetta di portare a termine tutta la fase di

disidratazione e purificazione. In questo caso è stato scelto di utilizzare l'o-xilene. L'AM grezza viene inviata infine ai vari processi di finissaggio che portano all'ottenimento di AM pura.

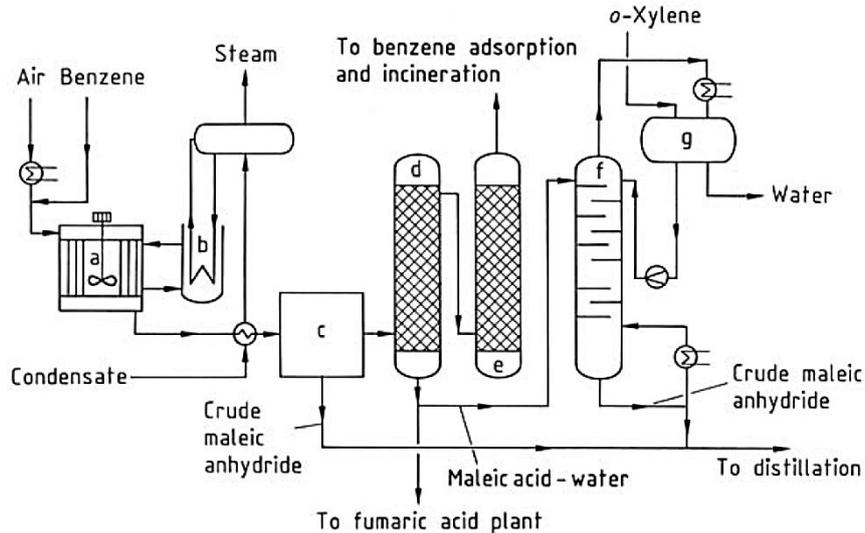


figura 1.6. Impianto di produzione di AM da benzene.

Il principale vantaggio di questo processo è rappresentato dalla quasi totale conversione del benzene (si arriva al 96% e il benzene non reagito è recuperato attraverso un sistema di adsorbimento e riutilizzato, in modo da rientrare nel limite di legge di 5 g/m³ per i gas di scarico), insieme ad una selettività in AM pari al 73%.

1.2.2 N-butano

A partire dagli anni '70 il n-butano ha velocemente sostituito il benzene come reagente nella reazione di sintesi dell'anidride maleica ed oggi circa l'80% della quantità totale di AM prodotta è formata a partire dall'alcano ⁽²⁾.

La reazione di ossidazione selettiva di n-butano (figura 1.7) avviene in fase gas ad una temperatura di 400°C utilizzando come catalizzatore il pirofosfato di vanadile (VO)₂P₂O₇. Questo sistema catalitico è risultato essere altamente selettivo per il processo di ossidazione parziale ad AM ed è costituito da ossidi misti di fosforo e vanadio (IV).

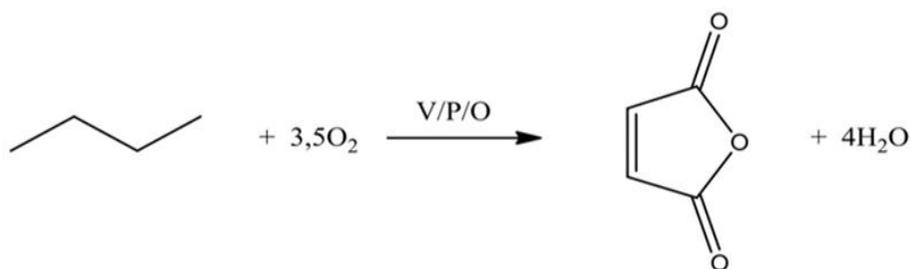


figura1.7 Reazione di ossidazione selettiva di n-butano ad AM.

Sono stati studiati e sviluppati notevoli processi industriali per la produzione di AM da n-butano, essi si differenziano fondamentalmente per tipologia di configurazione reattoristica implementata e per la modalità di recupero della AM prodotta. Per quanto riguarda la parte reattoristica, sono state sviluppate le configurazioni con: *reattore a letto fisso*, *reattore a letto fluido* e *reattore a letto trascinato*. Sono stati messi in atto anche studi che riguardassero l'utilizzo di reattori a membrana, ma tale tecnologia non è stata ancora sviluppata a livello industriale. Mentre, per quanto riguarda la modalità di recupero dell'AM grezza, nel tempo si sono avuti indistintamente esempi di recupero *acquoso* e *non acquoso*, ovvero mediante solventi diversi dall'acqua (tabella 1.2).

Processo	Tipo di reattore	Recupero del prodotto
ALMA	letto fluido	Anidro
Lonza	letto fisso	anidro e acquoso
Mitsubishi Chem.	letto fluido	Acquoso
Scientific Design	letto fisso	Acquoso
Monsanto	letto fisso	Anidro
Du Pont	letto trasportato (CFBR)	Acquoso
Sohio-UCB	letto fluido	Acquoso

tabella 1.2 Tecnologie industriali per la produzione di AM.

La configurazione a *letto fisso* offre la possibilità di ottenere elevate conversioni per peso di catalizzatore, ma parallelamente, in presenza di reazioni fortemente esotermiche come in questo caso, è pure incline alla formazione di profili di temperatura sia assiali che radiali, i quali possono generare hot spots che incidono sia sulla durata che sulla selettività del sistema catalitico ⁽⁶⁾.

Il catalizzatore è generalmente caricato sotto forma di pellets cilindrici in un reattore multi tubolare costituito da tubi tipicamente di lunghezza 3 o 6.5 m e diametro compreso tra i 21-25 mm. L'alimentazione è costituita da una miscela gassosa in cui, per evitare la

Introduzione

formazione di miscele infiammabili, la concentrazione di n-butano non può superare l'1.8% v/v⁽⁶⁾ (figura 1.8).

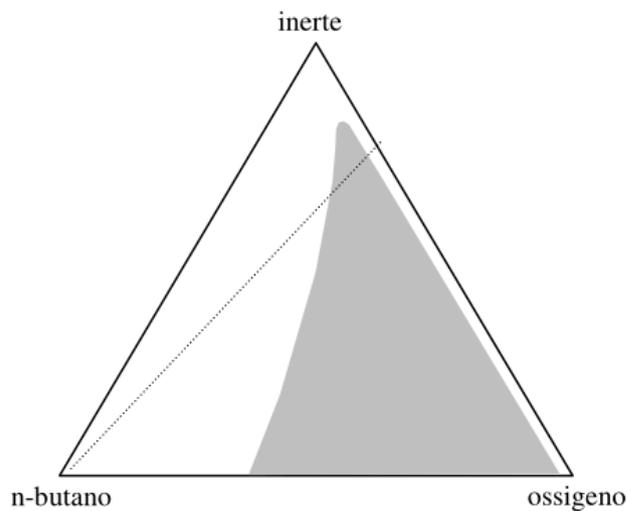


figura1. 8 Campana di infiammabilità.

E' tuttavia possibile incrementare la concentrazione del reagente, migliorando l'efficienza del sistema di smaltimento del calore. Il recupero di AM dalla miscela di reazione può avvenire per adsorbimento in acqua o in solvente organico. Il recupero in ambiente acquoso prevede la dissoluzione di AM e successiva idrolisi ad acido maleico; quest'ultimo viene disidratato ad una temperatura inferiore ai 130°C per minimizzare l'isomerizzazione ad acido furamico e la soluzione inviata ad una colonna di distillazione come visto precedentemente nell'impianto da benzene. Il recupero con solvente organico invece, in genere o-xilene, permette un recupero dell'anidride maleica del 98%. Alcuni esempi di tecnologia a letto fisso si osservano per esempio nel processo Huntsman (formalmente Monsanto), essi hanno sviluppato con successo un sistema integrato di produzione di AM successivamente convertita in 1,4-butandiolo, e la Scientific Design che su piccola scala ottiene elevate rese utilizzando un design brevettato "Series Reactor" e un sistema di recupero del prodotto finale in continuo⁽³⁾. Uno schema di impianto industriale per la sintesi di AM da n-butano mediante reattore a letto fisso viene mostrato nella figura 1.9.

Il *letto fluido* offre diversi vantaggi rispetto al letto fisso; l'ottimale dissipazione del calore prodotto durante la reazione, permette di operare con un profilo termico uniforme, quindi riduzione degli hot spots sulla superficie del catalizzatore e minimizzazione della formazione di sottoprodotti. Tale configurazione permette di incrementare la produttività

grazie alla possibilità di operare con una più alta concentrazione di n-butano nell'alimentazione. E' infatti possibile operare all'interno della campana di infiammabilità, fino al 4% v/v ⁽⁶⁾, grazie all'efficace barriera che il letto fluido rappresenta nei confronti della propagazione di onde esplosive innescate dall'accensione della miscela di reazione. Questo tipo di tecnologia prevede una maggiore complessità dell'apparato reattoristico e specifiche caratteristiche meccaniche richieste per il catalizzatore impiegato. Quest'ultimo è infatti continuamente sottoposto a fenomeni di abrasione ed erosione che possono sfociare in una rottura delle particelle e quindi nel trascinamento del letto catalitico.

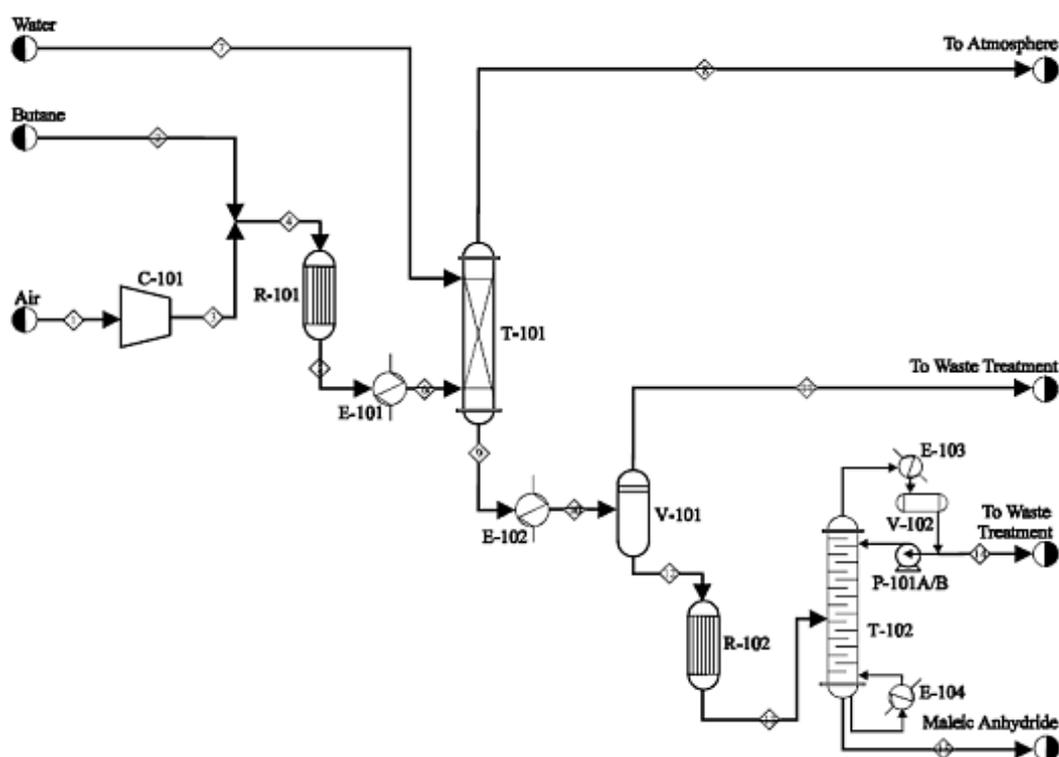


figura1.4 Impianto di produzione industriale di AM da n-butano in un reattore a letto fisso. Legenda: C-101 compressore d'aria, E-101/102 scambiatore di calore, E-103 condensatore, E-104 reboiler, P-101A/B pompa di riflusso, R-102 reattore a letto fisso, R-102 reattore disidratazione acido maleico, T-101 torre di assorbimento, T-102 colonna di distillazione, V-101 flash e V-102 riflusso ⁽⁶⁾.

Uno degli esempi di letto fluido industrialmente più riusciti è il processo ALMA (Alusuisse Italia-Lummus Crest). Il catalizzatore utilizzato è in forma di microsferi non supportate ottenute attraverso la tecnica dello *spray drying* con l'aggiunta di piccole quantità di additivi per migliorare le proprietà meccaniche. L'alimentazione presenta una concentrazione di n-butano pari al 4% molare in aria. La miscela di reazione in uscita dal reattore subisce prima la separazione del catalizzatore poi, dopo essere stata raffreddata a 200°C, viene filtrata per rimuovere le particelle più fini. Il recupero di AM grezza avviene

Introduzione

mediante l'utilizzo di un solvente organico non aromatico (estere ciclico alifatico), in modo da non far condensare l'acqua, mentre i composti organici gassosi (*light ends*) e il butano non convertito vengono bruciati in un inceneritore con conseguente produzione di vapore. Le prestazioni indicano una conversione di n-butano dell'80-85% e resa in AM superiore al 50%.

Esiste, come anticipato, anche l'eventualità di un reattore a *letto trascinato*, solitamente indicato come CFBR (circulating fluid bed reactor); studi condotti su questa particolare tipologia reattoristica parlano di un efficiente sistema di raffreddamento, buone proprietà di contatto gas-solido, basso rischio di infiammabilità e una maggiore concentrazione del prodotto finale nella miscela di reazione. Con un sistema a letto trascinato infatti si può scegliere di alimentare una concentrazione di n-butano molto più alta rispetto a quanto visto con il letto fisso e il letto fluido, arrivando ad un 10-20% v/v⁽⁶⁾. Si sottolinea inoltre che in questo caso i principali svantaggi sono dovuti alla complessità delle apparecchiature coinvolte e alla fabbricazione di un adeguato sistema catalitico. Fernández et al. hanno documentato come rispetto al convenzionale letto fluido, che garantisce una buona combinazione tra conversione del n-butano e selettività in AM, il letto trascinato, sebbene determini una maggiore produttività in un intervallo di operatività più ampio, fornisca prestazioni inferiori. I risultati in questo caso ottenuti vanno comunque valutati tenendo della difficoltà nel simulare in laboratorio un reattore CFB⁽⁶⁾. Questa tecnologia è stata di fatto commercializzata congiuntamente da Monsanto e DuPont (figura 1.10) per la produzione di THF, ma attualmente non è più in attività. L'impianto presenta due reattori: nel primo, dove si trova il catalizzatore attivo (nella forma ossidata), avviene la reazione di ossidazione del n-butano con produzione di AM, mentre nel secondo avviene mediante ossigeno atmosferico il processo di rigenerazione (ri-ossidazione) del catalizzatore spento, che viene poi reintrodotta nel primo reattore assieme al n-butano. Il recupero di AM avviene facendo gorgogliare la corrente gassosa uscente dal primo reattore in acqua; l'acido maleico acquoso così ottenuto è poi ridotto a THF nel reattore di idrogenazione. Le prestazioni indicano una conversione di n-butano del 50%, resa e selettività in AM rispettivamente del 37,5% e del 75%.

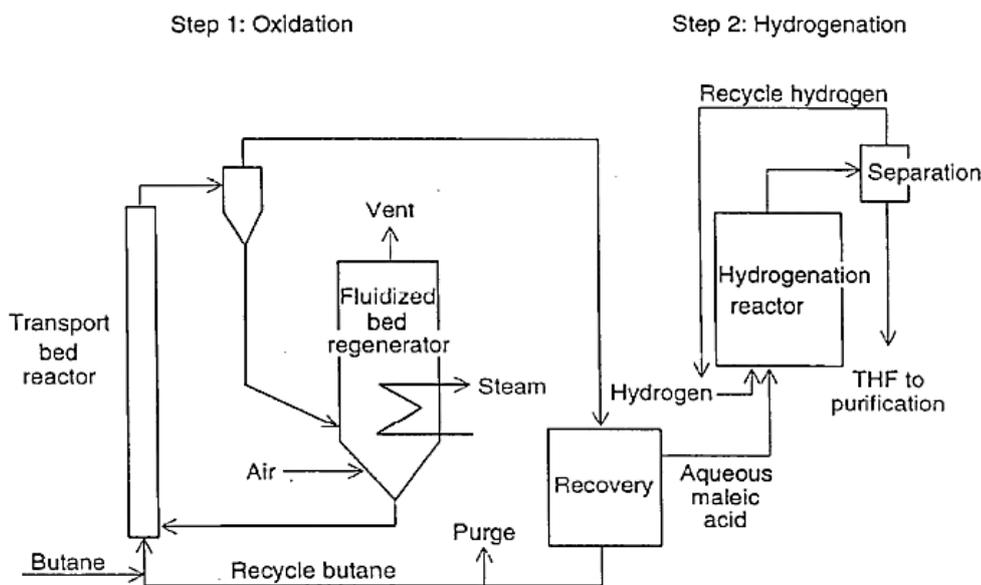


figura 1.10 Flow sheet semplificato dell'impianto Monsanto-Dupont.

Gli aspetti che hanno imposto il processo come alternativa necessaria al benzene sono riportati, insieme con alcune problematiche comuni alle reazioni di ossidazione selettiva di alcani, in tabella 1.3.

Vantaggi	
1	il n-butano è più economico (<i>n</i> -butano: 750 €/ton ; benzene: 1000 €/ton);
2	il n-butano non è tossico, mentre il benzene un accertato cancerogeno;
3	economia atomica: il fattore E per il n-butano (C_4/C_4) è 1, per il benzene C_6/C_4 ;
4	da n-butano non si formano sottoprodotti pesanti;
5	da n-butano la reazione è meno esotermica (-1260 KJ/mol invece di -1875 KJ/mol);
Svantaggi	
1	Elevate quantità dei prodotti di ossidazione totale; la conversione del n-butano non può superare l'80%; CO e CO ₂ ;
2	Necessità di un'efficace rimozione del calore prodotto per evitare run-away;
3	col n-butano evitare formazione di miscele infiammabili;

tabella 1.3 Confronto tra benzene e n-butano.

La sintesi da n-butano si è definitivamente affermata in seguito alla scoperta del sistema catalitico pirofosfato di vanadile (VPP) in quanto estremamente efficace e selettivo (si guardi la sezione dedicata al catalizzatore nella parte sperimentale); questo infatti rappresenta uno tra i più importanti esempi di catalizzatore industriale perché usato per la sintesi di composti chimici di base a partire da un alcani.

1.3 Produzione industriale da biomasse

Il processo industriale di sintesi della AM è utilizzato da molti anni, ma nonostante questo, attualmente vi è un notevole interesse per lo sviluppo di nuove vie sintetiche a partire da reagenti alternativi al n-butano.

Nell'ottica di ridurre l'utilizzo di derivati fossili, si è promosso negli ultimi anni lo studio di produzioni industriali a partire da reagenti ottenuti da materie prime rinnovabili, in particolar modo da biomasse. Le biomasse comprendono materiali lignocellulosici, residui di attività agricole e forestali, scarti di industrie alimentari, alghe marine e rifiuti urbani. Tra tutte, quelle di origine lignocellulosica, e in particolar modo quelle di seconda generazione, corrispondono a prodotti derivanti dalla coltivazione di piante e arbusti in luoghi non a scopo alimentare. Questi materiali sono costituiti principalmente da tre tipologie di biopolimeri: cellulosa, emicellulosa e lignina. Mentre l'ultima rappresenta un polimero fenolico più difficile da lavorare, cellulosa ed emicellulosa sono polisaccaridi dai quali è possibile ottenere importanti molecole piattaforma. I processi attraverso cui le biomasse vengono convertite in prodotti chimici finali dal più alto valore aggiunto prevedono tre diversi approcci:

- degradazione con processi termochimici e successiva trasformazione in chemicals;
- depolimerizzazione con idrolisi e successiva trasformazione in chemicals;
- trasformazione diretta in chemicals.

Da cellulosa ed emicellulosa derivano bio-materiali (carta, supporti plastici per catalizzatori e materiali compositi porosi), molecole piattaforma (acido succinico, etanolo e acido lattico) e bio-energia (gas fuels e bio-oli). Da lignina si ottengono invece, principalmente bio-chemicals (vanillina e derivati aromatici) ⁽⁷⁾.

Con l'obiettivo di sviluppare un processo per la produzione di anidride maleica a partire da molecole derivanti da fonti rinnovabili, sono stati condotti differenti studi sull'utilizzo di 5-idrossimetilfurfurale (HFM), furano, furfurale e 1-butanolo (figura 1.11). I primi tre vengono ottenuti da processi chimici di disidratazione e ossidazione di zuccheri pentosi ed esosi ⁽⁸⁾, mentre l'ultimo viene ottenuto da un processo di tipo fermentativo, sempre di zuccheri.

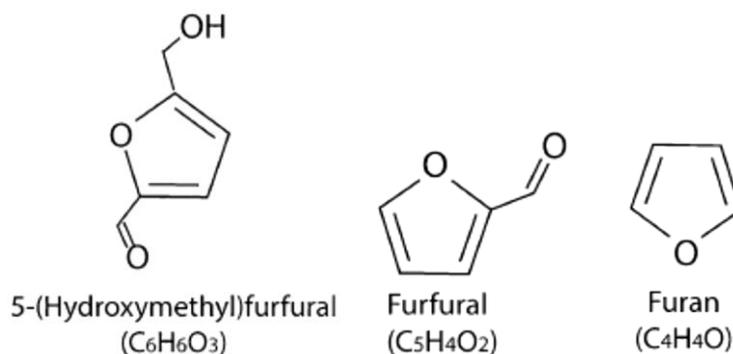


figura 1.11 struttura del 5-idrossimetilfurfurale, furfurale e furano.

Du et al. sono riusciti nell'ossidazione selettiva in fase liquida dell'HMF a AM (52% di resa) conducendo la sintesi in acetonitrile con O₂ molecolare e VO(acac)₂ come catalizzatore⁽⁹⁾. Dai risultati riportati si evince il ruolo centrale svolto dal solvente: i risultati migliori sono stati registrati con l'acetonitrile e l'acido acetico che hanno dato entrambi una resa in AM del 50%, quelli peggiori con il DMF (N,N-dimetilformammide) e il TFT (α,α,α -trifluorotoluene), che hanno dato una resa in AM soltanto del 7%. Si sottolinea poi l'importanza della temperatura che incide fortemente sulla distribuzione dei prodotti finali: a 70°C la conversione dell'HMF è vicina al 50%, mentre portando la temperatura da 90°C a 130°C la resa in AM diminuisce dal 52% al 20% e la resa in DFF (2,5-diformilfurano) aumenta dal 14% al 52%. Si sono indagati, nelle medesime condizioni di reazione, anche altri sistemi catalitici contenenti metalli di transizione (FeSO₄, CuSO₄, Mn(acac)₂, MoO₂(acac)₂ e Co(OAc)₂), ma tutti si sono dimostrati poco efficaci (resa in AM < 2%) confermando l'efficacia unica del vanadio nella scissione del legame C-C dell'HMF. Si è infine definito il meccanismo di reazione (figura 1.12). Secondo quanto visto in questo lavoro, la scissione del legame C-C e l'ossidazione del gruppo idrossimetile, che portano rispettivamente alla formazione di AM e DFF, possono avvenire simultaneamente; si è però osservato che lavorando ad una pressione dell'O₂ sotto a 0.1 MPa la seconda via (b) è favorita, mentre sotto a 1.0 MPa prevale la prima via (a).

Per quanto riguarda la produzione di AM da furfurale, è stata indagata la sintesi in fase gas. Questa consiste in una reazione di ossidazione selettiva con O₂ a 320°C su un

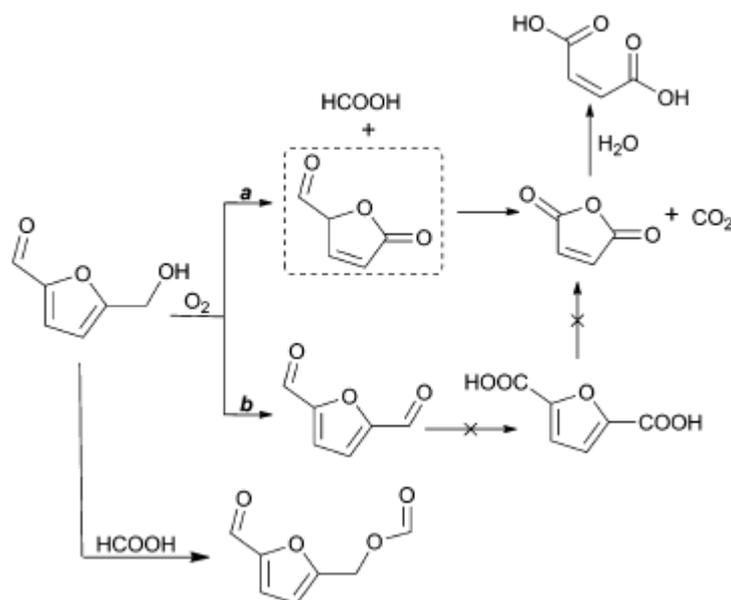


figura 1.12 Meccanismo di reazione per la sintesi in fase liquida di AM da HMF.

catalizzatore $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽¹⁰⁾. In questo studio è stata per la prima volta valutata la struttura VO_x mediante misure di densità superficiale. Quando questa è bassa ($< 2.5 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-2}$), si trovano specie di ossido di vanadio altamente disperse (monovanadate, VO_4) con un legame corto $\text{V}=\text{O}$ e tre legami $\text{V}-\text{O}-\text{Al}$, mentre quando è più alta ($>2.5 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-2}$) delle specie polivanadate (legami $\text{V}-\text{O}-\text{V}$) si formano sulla superficie del catalizzatore. Con la presenza di diverse specie è stata spiegata la diversa attività del sistema catalitico: infatti i composti polivanadati risultano più attivi rispetto ai monovanadati e V_2O_5 che sono attivi più o meno allo stesso modo. Si è ritenuto opportuno anche determinare l'effetto della pressione dell' O_2 e si è concluso che se questa aumenta la conversione di furfurale incrementa, ma si abbassa la selettività in AM con formazione di furano ($>9\%$). Per quanto concerne il meccanismo di reazione, quello suggerito è riportato nella figura 1.13 che segue. Si può osservare prima la decarbonilazione del furfurale a furano (intermedio principale), poi l'ossidazione di quest'ultimo in due passaggi successivi il primo a 2-furanone e il secondo ad anidride maleica. Durante le prove condotte è stata registrata anche la formazione di CO_2 e H_2O che possono derivare dalla reazione ossidazione totale di furfale o di composti intermedi. Sono stati investigati, sempre per la sintesi in fase gas di AM da furfurale, anche catalizzatori a base di $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ottenuti per impregnazione ⁽¹¹⁾. In un reattore continuo a letto fisso hanno alimentato una miscela al 2% di furfurale in aria a 305°C e, mantenendo costanti queste condizioni per tutte le prove di reattività, hanno variato la composizione del catalizzatore.

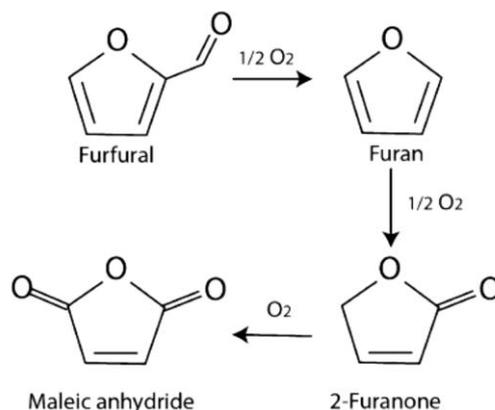


figura 1.13 Meccanismo di reazione per la sintesi in fase gas di AM da furfurale su VO_x/Al_2O_3

Si è concluso che l'attività del sistema catalitico dipende fortemente dal rapporto MoO_3/V_2O_5 ; nello specifico, quando questo è pari a 0,4 la conversione del reagente corrisponde all'82% e la resa in anidride maleica al 50%. L'importanza del composto MoO_3 è stata riconosciuta dal momento che esso aumenta l'interazione tra supporto e fase attiva e favorisce lo scambio di ossigeno del reticolo cristallino. Questo si traduce in un aumento dell'attività catalitica e della selettività del processo.

Si riporta la possibilità di ottenere AM impiegando un'altra delle molecole sopra citate con l'analisi condotta sulla la reazione di ossidazione del furano in fase gas con catalizzatori metallici⁽¹²⁾. Dal lavoro considerato emerge l'effettiva possibilità di ottenere con questo processo notevoli risultati selettività e resa in AM, ma allo stesso tempo rappresenta un problema la formazione di sottoprodotti come CO, CO_2 , acido acetico e ossalico. Tuttavia si è osservato anche che con una riduzione del tempo di reazione incrementa la resa in AM e la conversione del furano è completa. questo processo è altamente selettivo con un'ottima resa in AM e una trasformazione completa del furano. L'ultima tra le molecole precedentemente proposte è l'1-butanol, il più semplice alcol a 4 atomi di carbonio. Questo, rispetto alle altre già discusse, possiede maggiori potenzialità come bio-reagente per la produzione di AM quindi ne seguirà una trattazione più approfondita.

1.3.1 1-Butanolo

I processi produttivi del 1-butanol si basano principalmente su materie prime derivanti dai fonti non rinnovabili; le principali reazioni sono l'idroformilazione (oxo-sintesi) del

propilene a butirraldeide con sua successiva riduzione a 1-butanol (figura 1.14) e il processo Reppe, cioè la diretta idrossicarbonilazione del propilene a 1-butanol (figura 1.15).

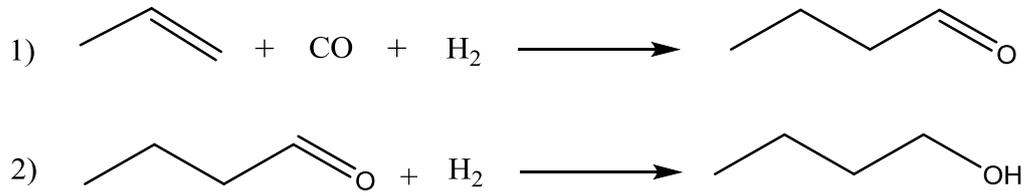


figura 1.14 Processo di oxo-sintesi.

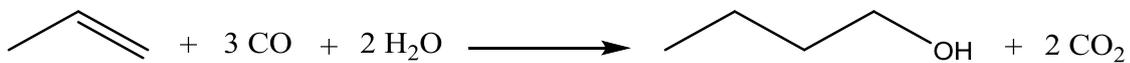


figura 1.15 Processo Reppe.

Entrambe le reazioni presentano lo svantaggio di dare come sottoprodotto l'isobutanol. Altre reazioni che permettono l'ottenimento di 1-butanol sono quelle di condensazione diretta di Syngas, di condensazione aldolica tra acetaldeide ed etanol con formazione di crotonaldeide e sua successiva riduzione a 1-butanol e, infine, la reazione di Guerbet, cioè la condensazione diretta di due molecole di etanol.

Per quanto riguarda la produzione da biomasse, l' 1-butanol è ottenuto mediante il processo ABE (Aceton-Butanol-Etanol). Questo consiste nella fermentazione aerobica di amido di mais o di zucchero con microorganismi di tipo *Clostridium acetobutylicum* condotta in batch, in cui acetone, butanol e etanol vengono prodotti in rapporto 3/6/1. A causa dell'avvelenamento del batterio da parte dell' 1-butanol, non si può aumentare la concentrazione di quest'ultimo al di sopra dei 15 g/L, con conseguente necessità di avere elevati volumi del reattore, costi energetici di separazione e consumi elevati di acqua. Si tratta di un processo da tempo conosciuto, ma nel corso degli anni abbandonato perché non economicamente vantaggioso rispetto alle produzioni che utilizzano derivati fossili.

Attualmente l'interesse volto alla produzione da biomasse ha fatto riprendere la ricerca per migliorare il vecchio processo ABE. Per il rinnovo del processo è necessario ⁽¹³⁾:

- utilizzare materie prime più economiche, in particolare scarti lignocellulosici, piante o alghe;
- modificare geneticamente i microorganismi o trovarne di nuovi in modo da renderli meno sensibili alla concentrazione del butanolo aumentandone la selettività,
- ottimizzare il reattore di fermentazione utilizzando impianti continui e aumentando la concentrazione dei batteri supportandoli su fibre o materiali inorganici in modo da aumentarne la produttività;
- abbassare i costi energetici degli stadi di separazione e di purificazione a valle realizzando separazioni *in situ* nel reattore per ridurre l'effetto inibitorio del butanolo sul microorganismo.

Il bio-butanolo così ottenuto può essere utilizzato nell'industria energetica, ad esempio come combustibile per autotrazione ⁽¹⁴⁾, ma soprattutto nell'industria chimica, come reagente di base.

Nell'ottica di produrre AM da bio-butanolo ciò che lo rende più vantaggioso rispetto agli altri bio-reagenti considerati, è il fatto di avere lo stesso numero di atomi di carbonio del prodotto finale. Differentemente da quanto accade partendo da furfurale e HMF, con 6 e 5 atomi di carbonio rispettivamente, l'1-butanolo si converte senza la perdita di atomi di C. Per la reazione di sintesi di anidride maleica da 1-butanolo si può infatti calcolare un fattore E (Economia atomica) unitario (C_4/C_4) vedendo così rispettato il secondo dei principi fondamentali della *green chemistry*, ovvero massimizzare l'incorporazione di tutti i materiali usati nel prodotto finale.

È possibile ipotizzare che la sintesi di AM a partire da 1-butanolo possa essere condotta in fase gas seguendo due stadi successivi (figura 1.16):

- 1) stadio di disidratazione dell'alcol a 1-butene;
- 2) stadio di ossidazione selettiva del butene a AM.

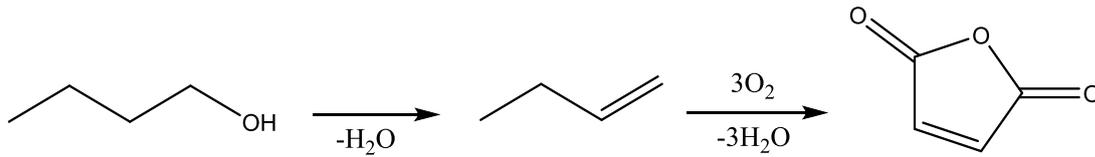


figura1.16 Schema semplificato della reazione multistadio per la sintesi di AM da 1-butanol.

Ciascuna delle reazioni richiede delle funzionalità catalitiche specifiche e diverse tra loro; in particolare la prima necessita di catalizzatori con proprietà acido/base, mentre la seconda di proprietà redox.

L'intero processo produttivo può pertanto considerarsi una reazione catalitica multistadio e in virtù di ciò è possibile ipotizzare tre diverse configurazioni reattoristiche:

- *Sistema a due reattori:* la reazione viene condotta in due reattori in serie, ognuno dei quali dedicato ad uno dei due stadi. Con questa configurazione, entrambi gli step possono essere ottimizzati per quanto riguarda la tipologia di catalizzatore e le condizioni operative del reattore.. In questo sistema è possibile alimentare selettivamente i reagenti nei due reattori, così come per esempio l'agente ossidante viene introdotto solo nel secondo reattore, è possibile anche effettuare una purificazione dei prodotti in uscita dal primo reattore. Lo svantaggio in questo caso è rappresentato dai maggiori costi di investimento e di gestione di tutto l'impianto;
- *Sistema ad unico reattore, con due letti catalitici:* questa è una configurazione meno flessibile rispetto alla precedente, in quanto permette di ottimizzare solo in parte i principali parametri operativi. Per quanto riguarda la tipologia di catalizzatori, è necessaria una relativa compatibilità di ciascun letto catalitico con la miscela di alimentazione. Quest'ultima è costituita da 1-butanol ed ossigeno quindi, così come è necessario che il catalizzatore per la disidratazione non subisca modifiche nella sua attività catalitica in presenza di ossigeno, anche il catalizzatore redox, che riceve la miscela dei prodotti di disidratazione e l'1-butanol non convertito, non deve dar luogo a reazioni indesiderate e deve resistere all'eventuale avvelenamento dato dalla presenza di rilevanti quantità di

acqua, co-prodotto della reazione di disidratazione. In questo caso il vantaggio di tale processo risiede nei minori costi di investimento;

- *Unico reattore con unico catalizzatore multi-funzionale*: in questo caso il principale problema risiede nello sviluppo di un catalizzatore multifunzionale, cioè che possieda tutte le tipologie di siti necessari. Anche in questo caso si hanno limitazioni nell'ottimizzazione dei vari parametri operativi. Il grande vantaggio deriva dalla semplicità nella gestione di tutto l'impianto e dai limitati costi di investimento.

In figura 1.17 sono schematizzate le tre configurazioni reattoristiche nello stesso ordine con cui sono state descritte.

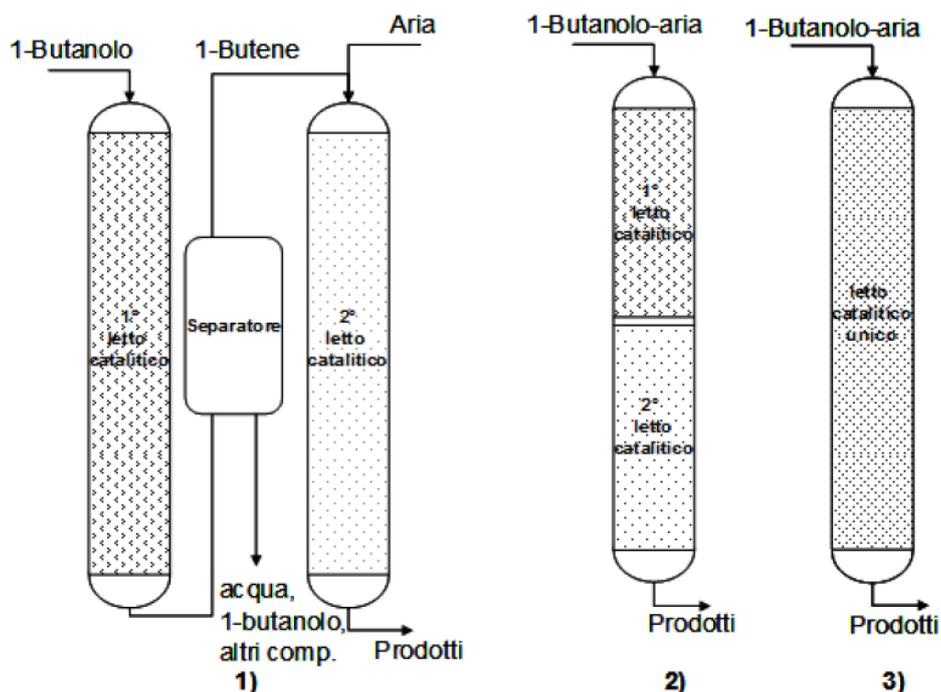


figura 1.17 Le diverse configurazioni reattoristiche possibili per la produzione di AM da 1-butanolo.

Relativamente all'ultima configurazione reattoristica e alla possibilità di produrre AM da 1-butanolo attraverso un processo di sintesi one-pot lo studio ha previsto lo sviluppo di un catalizzatore multifunzionale che permettesse la trasformazione diretta. Il catalizzatore scelto è stato il pirofosfato di vanadile (VPP), in particolare quello sviluppato da DuPont nel processo per la sintesi di THF da n-butano⁽¹⁵⁾.

Sono state condotte innanzitutto prove di reattività con l'obiettivo di definire i valori ottimali dei principali parametri operativi; è stato a tal proposito riportato che per avere la massima selettività in AM (39%) è necessario lavorare con una temperatura pari a 340°C, un tempo di contatto di 1.33 g·s/ml e una miscela di alimentazione costituita dall'1% di butanolo in aria. I risultati delle reattività (con particolare riferimento alle prove eseguite variando il tempo di contatto) insieme con gli esperimenti di spettroscopia DRIFT (diffuse reflectance infrared Fourier transform) hanno permesso:

- in prima analisi, di distinguere tra prodotti di reazione primari (1-butene, 2-buteni) e secondari (AM) confermando l'ipotesi secondo cui l'1-butanol converte in AM attraverso un schema di due reazioni consecutive, una di disidratazione e una di ossidazione selettiva;
- ma soprattutto di delineare un meccanismo di reazione (figura 1.18);

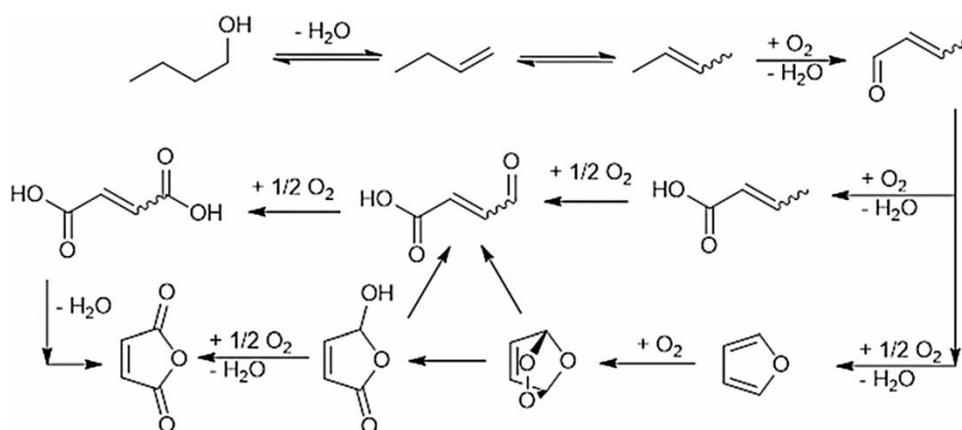


figura 1.18 Meccanismo di reazione per la sintesi in fase gas di AM da 1-butanol su VPP DuPont.

Dapprima si hanno la disidratazione dell'1-butanol ad 1-butene e l'isomerizzazione dell'1-butene con la forma più stabile dei 2-buteni (cis e trans), poi segue l'ossidazione a crotonaldeide, quest'ultima può ciclizzare a furano o ossidarsi fino a costituire l'acido maleico ed infine entrambi questi composti, attraverso ossidazione e disidratazione rispettivamente, danno anidride maleica.

E' stato valutato anche l'effetto della variazione della frazione molare di ossigeno alimentata e, come specificato, il valore ottimale individuato corrisponde allo 0.2 (viene pertanto alimentata direttamente aria che è costituita dal 21% di ossigeno e dal 79% di azoto). Grazie agli esperimenti condotti mediante tecnica DRIFT, si è evidenziata la forte interazione che caratterizza il substrato (1-butanol) e la superficie catalitica (VPP). A causa di questo legame è necessario prevedere una pressione parziale di ossigeno tale da

garantire la disponibilità dei siti attivi V^{5+} necessari all'ossidazione selettiva dei buteni ad anidride maleica, che altrimenti sarebbero completamente saturati dall'alcol e dai vari intermedi adsorbiti sulla superficie. La forza di tale interazione non si è osservata ad esempio con reagenti per la produzione di AM come il n-butano, con il quale la superficie del pirofosfato di vanadile interagisce solo debolmente. Nel tradizionale processo di sintesi infatti si ottiene la massima selettività in anidride maleica con il rapporto molare O_2 /alcano più basso ⁽¹⁶⁾ ⁽¹⁷⁾, e la saturazione dei siti selettivamente ossidanti rappresenta un problema soltanto per pressioni parziali dell'alcano fortemente elevate.

Si è infine verificata la possibilità di produrre AM su VPP DuPont a partire da 1-butanolo prodotto biologicamente. Si è fatto uso di tre differenti tipologie di bio-1-butanolo rispettivamente indicate come BB1, BB2 e BB3. Questi contengono impurezze di diverso tipo e in diversa quantità; più specificamente il grado di purezza va diminuendo passando per BB3, BB2 e BB1. Questi reagenti sono stati testati conducendo reazioni di sintesi nelle medesime condizioni individuate per l'utilizzo di butanolo chimico (CB). Nella figura 1.19 si riportano, in funzione dei diversi reagenti, le rese percentuali in anidride maleica (AM) e anidride ftalica (AP), sottoprodotto della reazione probabilmente formato in seguito ad una reazione di Diels-Alder tra anidride maleica e l'intermedio 1,3-butadiene.

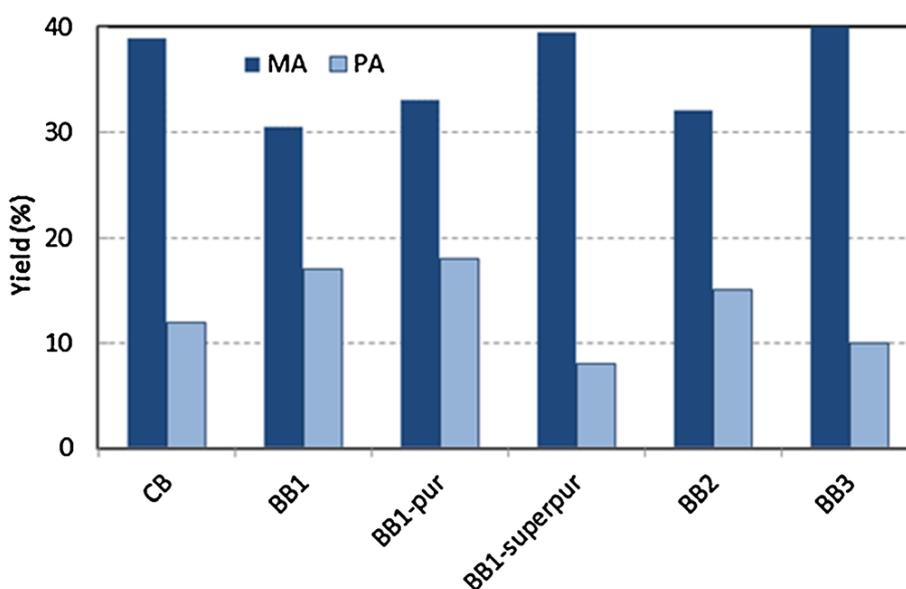


figura 1.19 Confronto delle prestazioni di BB (butanolo biologico) e CB (butanolo chimico).

Si considerino dapprima le prestazioni inferiori di BB1 e BB2 rispetto a quelle di CB; Questi due campioni sono quelli caratterizzati da maggiore impurezza e questo confronto

testimonia quanto le impurezze presenti in reagenti di origine biologica incidano negativamente sulla selettività del processo considerato. Nell'ottica di risolvere questo problema, durante le prove condotte si è anche sottoposto BB1 ad uno o più processi di purificazione dando luogo ai campioni indicati nel grafico BB1-pur e BB1-superpur rispettivamente. Tra le impurezze contenute in questo reagente, considerando anche la composizione di BB2 e BB3, quella che più incide negativamente sulla selettività del processo si è identificata con il 5H-nafto[2,3- C]-5-metil carbazolo (figura 1.20, un tipo di antibiotico che può essere rilasciato dai microrganismi nel periodo finale della fermentazione).

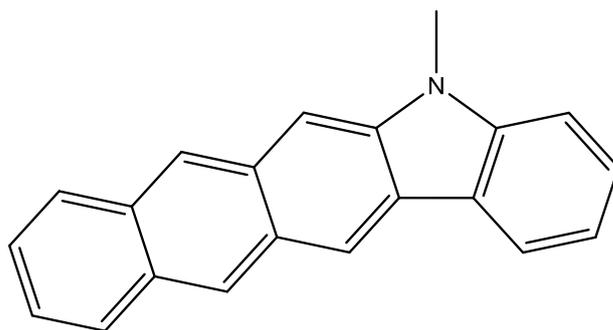


figura 1.20 Struttura 5H-nafto[2,3- C]-5-metil del carbazolo..

Pertanto le tecniche di purificazione applicate sono state tali da ridurre (in BB1-pur) e azzerare (in BB1-superpur) le tracce di carbazolo. Dal grafico emerge infatti come le rese in AM ottenute con il campione BB1-superpur siano corrispondenti a quelle con il CB. Infine le prestazioni del BB3 appaiono più o meno corrispondenti a quelle di CB. Quest'ultimo dato certifica la produzione di anidride maleica sia da butanolo chimico sia da butanolo biologico mediante l'impiego di VPP.

Nonostante i risultati dimostrino l'effettiva possibilità di ottenere anidride maleica da 1-butanolo, proveniente sia da fonti fossili che rinnovabili, e con discrete rese, è necessario, affinché il processo diventi attuabile su scala industriale, effettuare diverse valutazioni. Una nuova via di sintesi deve essere prima di tutto economicamente più vantaggiosa o quantomeno competitiva rispetto alle possibilità già presenti sul mercato. Il 1-butanolo presenta un costo di circa 2000 \$/ton ⁽¹⁸⁾, mentre il n-butano ha un costo di circa 600 \$/ton ⁽²⁾. Così l'alcano costituisce ancora oggi il reagente più economico disponibile per la produzione di AM ⁽²⁾.

Alla luce di tali fattori economici, fortemente vincolanti, è necessario studiare dei nuovi processi che si basino sull'utilizzo di molecole aventi un costo inferiore o comparabile a

quello del n-butano. La molecola che si presta maggiormente è l'etanolo, in quanto il suo attuale costo si aggira attorno i 580 \$/ton⁽¹⁹⁾.

1.3.2 Etanolo

L'etanolo può essere prodotto a partire da materie prime fossili o rinnovabili. Nell'industria petrolchimica l'etanolo viene ottenuto per idratazione di etilene (figura 1.21). Il catalizzatore acido più comunemente impiegato è costituito da acido fosforico adsorbito su un supporto poroso come silice o farina fossile. In passato, negli USA, questo processo è stato utilizzato da numerose compagnie, attualmente soltanto dalla LyondellBasell.

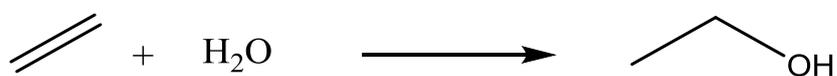


figura 1.21 Reazione di idratazione di etilene per la produzione di bio-etanolo.

Nel caso in cui l'etanolo derivi da processi biologici, quest'ultimo viene denominato bioetanolo. Il processo più diffuso è la fermentazione anaerobica degli zuccheri (fermentazione alcolica), dove il glucosio viene decomposto, ad opera di alcuni microorganismi (*Deinococcus* ad esempio), in etanolo e anidride carbonica. È possibile utilizzare molteplici materie prime per la produzione di bio-etanolo, sia le medesime utilizzate nella produzione di zucchero, come la canna o la barbabietola da zucchero, amido (quest'ultimo è la principale materia prima utilizzata), ma anche biomasse lignocellulosiche dalle quali è possibile estrarre cellulosa ed emicellulosa. Grazie alla facile reperibilità di tali materie e allo sviluppo di tecnologie che facilitano i processi di estrazione dei polisaccaridi, le biomasse lignocellulosiche stanno avendo un notevole sviluppo economico.

Il bioetanolo (insieme al biodiesel) è considerato una delle migliori alternative ai carburanti fossili e attualmente viene impiegato principalmente come additivo per le benzine in percentuali variabili. È utilizzato anche come solvente, in quanto miscibile in tutte le percentuali con l'acqua, e come antisettico, grazie alla sua capacità di uccidere microorganismi. Il bio-etanolo è però soprattutto, come gli altri composti chimici derivanti

da biomasse di cui abbiamo già parlato (HMF, furfurale, furano e butanolo) un importante building block.

Nell'industria chimica l'etanolo era noto come building block dalla fine del XIX secolo però, dopo la seconda guerra mondiale, il suo utilizzo è stato fortemente limitato principalmente a causa dell'espansione dell'industria petrolchimica che ha reso i processi di produzione a partire da tale molecola non competitivi dal punto di vista economico ⁽²⁰⁾. Durante la crisi petrolifera degli anni '70, molte compagnie chimiche decisero di guardare alle materie prime derivanti da biomasse con rinnovato interesse. Il composto che suscitò più interesse agli inizi degli anni '80 fu proprio l'etanolo, prodotto per via fermentativa. Negli anni '90 la spinta a favorire lo sviluppo della produzione di bioetanolo è derivata essenzialmente dal settore dei carburanti, principalmente a causa degli elevati prezzi raggiunti dal petrolio oltre che delle incertezze relative alla disponibilità ed accessibilità delle materie prime fossili. Dopo la ristabilizzazione del prezzo del petrolio, molte compagnie chimiche abbandonarono nuovamente questa linea di ricerca. Nell'ultimo decennio si ha avuto nuovamente uno sviluppo nei processi di produzione di bio-etanolo da biomasse. I motivi di questo rinnovato interesse è da ricercare, oltre che nell'instabilità ed il sempre crescente aumento del prezzo del petrolio, anche in altre caratteristiche quali la sostenibilità ambientale, sociale ed economica.

Oltre che come combustibile, l'etanolo può essere utilizzato per la produzione di molecole a più alto valore aggiunto, come per esempio per la produzione di etilene, acetaldeide e molecole a 4 o più atomi di carbonio. Soffermendosi in particolar modo sulla produzione di molecole a più lunga catena, ed in particolare di molecole a 4 atomi di carbonio, i principali processi sono quelli per la produzione di 1-butanol (processo Guerbet, figura 1.22) e di 1,3-butadiene (processi Lebedev ed Ostromislensky, figura 1.23 e 1.24 rispettivamente).

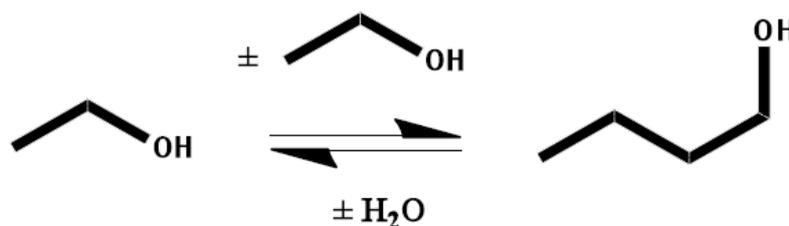


figura 1.22 Reazione di Guerbet per la sintesi di 1-butanol da etanol.



figura 1.23. Processo Lebedev a singolo stadio per la produzione di 1,3-butadiene da etanolo.

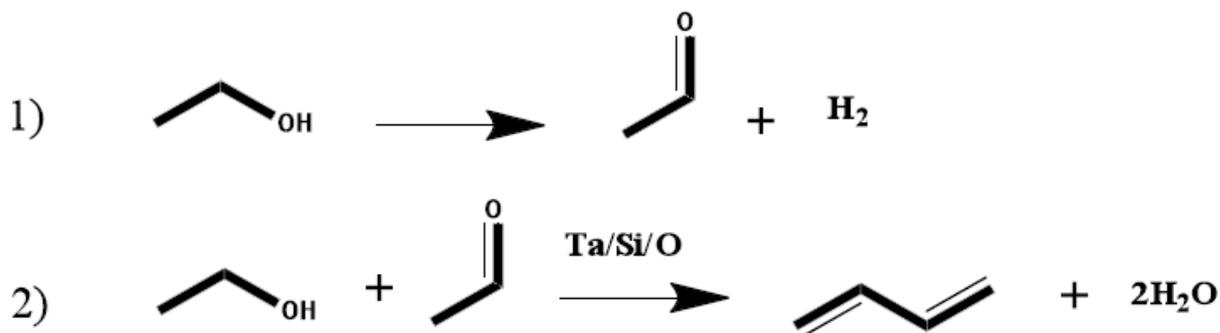


figura 1.24 Processo Ostromislensky a doppio stadio per la produzione di 1,3-butadiene da etanolo

Entrambe le reazioni sono state studiate fin dai primi anni del 900 in quanto permettono di ottenere molecole di notevole interesse per l'industria chimica e delle gomme. Negli anni sono stati condotti numerosi studi che spiegassero il meccanismo di reazione e la tipologia di siti catalitici atti da compiere tali trasformazioni. Fino a qualche anno fa lo schema di reazione generalmente accettato prevedeva la formazione e condensazione di due molecole di acetaldeide per ottenere la 3-idrossi butanale, la quale mediante disidrata porta alla formazione di crotonaldeide, che a sua volta, porta alla formazione di butadiene o butanolo, a seconda delle condizioni di reazione e della tipologia di catalizzatore utilizzato (figura 1.25).

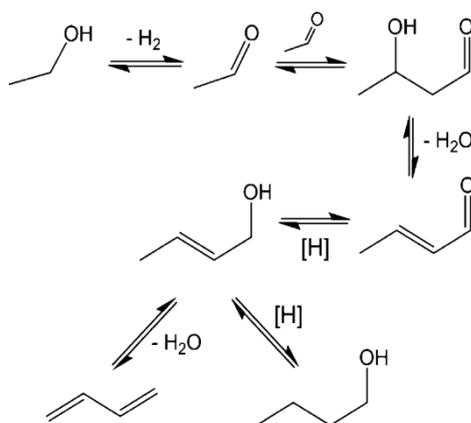


figura1.25 Vecchio meccanismo di reazione per la trasformazione di etanolo in composti C₄.

Per quanto riguarda i catalizzatori e i siti necessari, è stato osservato che il sistema a base di MgO risulta essere molto selettivo in 1-butanolo a basse temperature, quindi tale reazione necessita solo di siti di tipo basico. Mentre, per quanto riguarda la sintesi di 1,3-butadiene, essa è favorita da temperature leggermente superiori e da catalizzatori con siti sia acidi che basici, tra i più promettenti sono stati osservati gli ossidi misti di magnesio e silicio.

Recenti pubblicazioni hanno visto uno studio molto approfondito su tali sistemi. Per quanto riguarda il meccanismo di reazione via Guerbet, sono stati condotti dei test catalitici utilizzando come alimentazione alcune delle molecole ritenute essere gli intermedi chiave, ovvero 1,3-BDO, alcol crotilico e acetaldolo (21). I risultati ottenuti sono contrastanti rispetto ai dati presenti in letteratura, in quanto è stato visto che alimentando direttamente acetaldolo, la reazione principale è quella di aldolizzazione inversa ad acetaldeide, mentre che la disidratazione a crotonaldeide sembra svolgere soltanto un ruolo minore. Insieme con la crotonaldeide si smentisce anche la formazione del 1,3-butandiololo poiché produce solo etanolo ed acetaldeide, sia a 250°C che a 400°C, provando che in queste condizioni la reazione di addizione inversa è favorita e inoltre non compare tra i prodotti ottenuti nelle prove registrate variando il tempo di contatto.

La possibilità di percorrere preferenzialmente ciascuna via dipende, come detto precedentemente, da vari fattori quali la temperatura (a basse temperature viene prediletta la via Guerbet in quanto viene sfavorita la formazione di acetaldeide) e la presenza e distribuzione dei siti attivi sul catalizzatore in quanto, affinché avvenga la reazione per l'ottenimento del 1,3-butadiene, sono necessari i siti acidi che catalizzano i processi disidratativi finali. Su quest'ultimo punto è stato condotto un altro recente studio.

Poiché è stato smentito il meccanismo precedente, con l'ausilio di studi computazionali e analisi mediante spettroscopia DRIFT in situ, è stato possibile ipotizzare un nuovo meccanismo di reazione che spieghi anche molti dei dati sperimentali già presenti in letteratura. La molecola di etanolo a contatto con la superficie catalitica dell'ossido di magnesio può adsorbire e dissociare dando acetaldeide e idrogeno o adsorbire come etossido in equilibrio con la forma indissociata e quest'ultima perdere un protone e generare un carbanione (figura 1.26). Il carbanione può a questo punto intraprendere tre vie di sintesi diverse:

- l'idrossile presente sul carbanione può reagire con con l'H⁺ precedentemente ceduto e produrre acqua ed etilene;
- il carbanione reagisce con un'altra molecola di etanolo e attraverso un attacco del tipo SN2 dare direttamente 1-butano e acqua (figura 1.27);
- Il carbanione reagisce con una molecola di acetaldeide a dare crotil alcol o 3-bute-1-olo e una molecola d'acqua. Gli alchenoli possono poi disidratare a 1,3-butadiene o riarrangiare a 3-buten-2-olo (figura 1.28);

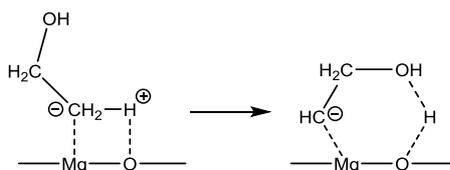


figura 1.26 Formazione del carbanione ⁽²¹⁾.

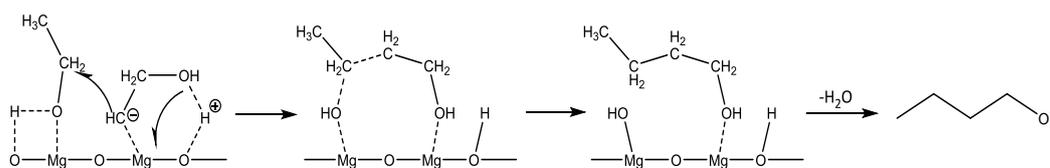


figura 1.27 Formazione dell'1-butano ⁽²¹⁾.

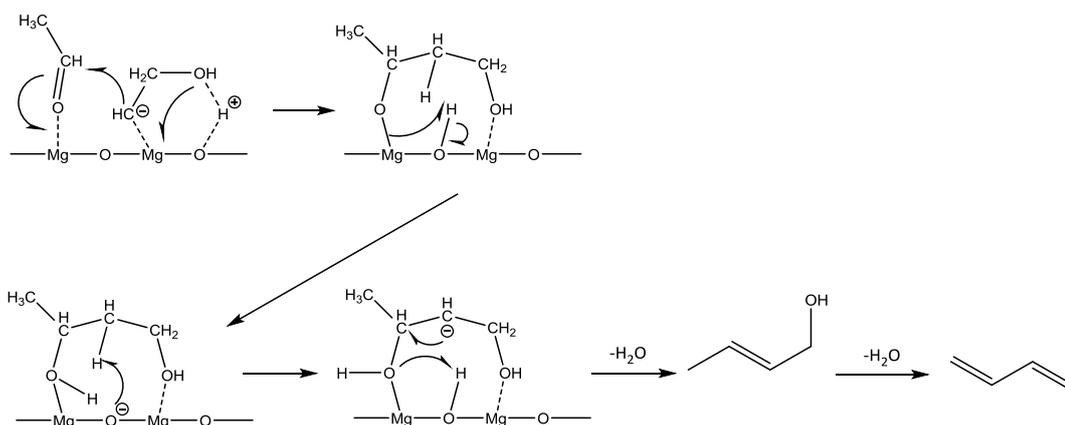


figura 1.28 Formazione dell'1,3-butadiene ⁽²¹⁾.

Di fondamentale importanza è la stabilità del carbanione, in quanto se esso è poco stabile, riarrangia eliminando una molecola di acqua e formando etilene. Mentre se tale sistema è relativamente stabile e nel suo intorno chimico è presente una molecola di etanolo adsorbita, avviene un attacco di tipo SN₂ con la formazione diretta di 1-butano. Invece, se è presente una molecola di acetaldeide, con un meccanismo simile si ottiene

l'alcol crotilico, il quale può disidratare e portare alla formazione del 1,3 butadiene. Ognuno dei percorsi descritti può essere facilitato o ostacolato a seconda dei parametri operativi e delle caratteristiche acido-base possedute dal catalizzatore. Ad esempio si è visto che diminuendo la temperatura viene limitata la deidrogenazione ad acetaldeide e favorita la reazione di Guerbet. Per favorire la terza via, che corrisponde alla formazione dell'1,3-butadiene (reazione Lebedev), si è invece dimostrata la necessità di un catalizzatore che abbia caratteristiche specifiche di deidrogenazione ad acetaldeide, condensazione degli intermedi C₂ e infine di disidratazione per formare C₄. Il nuovo meccanismo di reazione proposto inoltre, smentisce il ruolo chiave svolto da acetaldolo e crotonaldeide comunemente accettati come intermedi condivisi nei due percorsi di sintesi che portano all'olefina e all'alcol in questione. Non solo gli intermedi per i due prodotti sono diversi, ma essi reagiscono in due reazioni ben distinte tra loro. Si è pertanto ipotizzato uno schema di reazione globale come quello mostrato in figura 1.29⁽²¹⁾.

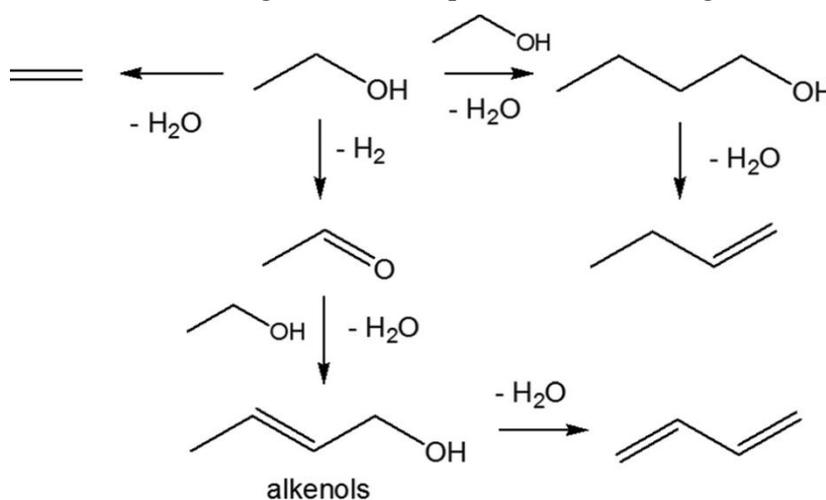


figura 1.29 Nuovo meccanismo di reazione per la trasformazione di etanolo in composti C₄⁽²²⁾.

Per quanto riguarda più nel dettaglio le caratteristiche acido/base del catalizzatore, uno studio molto approfondito sui sistemi a base di ossidi misti di Mg e Si, ha indicato che è necessario un ottimale controllo della dispersione, numero e forza di siti acidi e basici presenti, in quanto i primi sono necessari per i processi disidratativi degli alchenoli, ma non devono essere in numero e forza elevata poiché diverrebbero i siti preferenziali su cui l'etanolo reagirebbe per formare etilene⁽²²⁾. Mentre per quanto riguarda i siti basici, è necessario che posseggano una forza elevata tale da generare sia l'acetaldeide ma anche generare il carbanione. In definitiva, il catalizzatore ottimale dovrebbe avere dei siti fortemente basici e dei siti mediamente acidi e molto dispersi così da evitare la reazione di disidratazione dell'etanolo ad etilene.

2. Scopo del lavoro

Come visto, la produzione di anidride maleica è oggi basata esclusivamente sull'industria petrolchimica, per questo motivo si stanno compiendo studi atti a sostituire il n-butano con molecole derivanti da fonti rinnovabili. Dagli studi citati precedentemente, è possibile dunque ipotizzare un processo che permetta l'ottenimento di AM da etanolo mediante reazione in fase gas. L'etanolo può essere trasformato in 1-butanol, 1,3-butadiene e in generale molecole più o meno ossigenate a 4 atomi di carbonio, e queste possono essere ossidate ad AM. Il sistema catalitico da sviluppare deve possedere siti basici per permettere la formazione di molecole C₄ da etanolo, siti acidi che permettono di effettuare i processi disidratavi che portano alla formazione delle olefine e dieni e infine siti redox sui quali avviene l'ossidazione di questi ultimi ad AM. È stato dunque pensato di accoppiare dei sistemi catalitici già noti ad essere attivi in tali reazioni, cioè il pirofosfato di vanadile e gli ossidi misti di Mg/Si. Come per i processi multistadio, anche questo può avere differenti configurazioni reattoristiche, questo lavoro di tesi è dunque focalizzato sullo studio del processo ad unico reattore, sia con due letti catalitici sia con un unico sistema catalitico multifunzionale. Poiché la letteratura è scarsa riguardo a tale processo, si è pensato inizialmente di studiare il sistema con il doppio letto, per poi spostarsi sul letto singolo. Per quanto riguarda il doppio letto, i catalizzatori scelti sono il VPP sviluppato dalla DuPont, dal momento che è il catalizzatore utilizzato nel processo via 1-butanol, e l'ossido misto Mg/Si con rapporto atomico pari a 2, in quanto da studi progressi è uno dei catalizzatori che ha mostrato le migliori selettività e rese in butadiene. Per quanto riguarda il sistema multifunzionale si è cercato di seguire due vie, la prima prevede l'utilizzo di un sistema di tipo Mg_x(VO)_{2-x}P₂O₇, cercando così di avere in una unica struttura tutte le funzionalità necessarie, mentre la seconda prevede la

“progettazione” di un catalizzatore di tipo “gerarchico” costituito da un guscio di ossido misto di Mg/Si al cui interno è presente il VPP.

Per quanto riguarda il sistema Mg/V/P/O si è studiato il comportamento catalitico del solo $Mg_2P_2O_7$ così da osservare se un sistema del genere è in grado di catalizzare le reazioni che portano alla formazione di C_4 .

Mentre, per il sistema “gerarchico” si è partiti dal VPP DuPont, il quale si presenta sotto forma di microsferiche di fase attiva ricoperte da uno strato di SiO_2 , e si è cercato di depositare in differenti modi l'MgO.

Di seguito vengono presentati i due sistemi catalitici sopracitati.

2.1 Pirofosfato di vanadile (VPP)

Lo sviluppo del processo di produzione industriale di AM da n-butano è dovuto allo studio e sviluppo del catalizzatore, cioè il pirofosfato di vanadile. La sua complessità ha portato ad uno studio esaustivo sulle sue caratteristiche e conseguentemente alla sua ottimizzazione nell'ottica di incrementare la resa in AM^{(23) (24) (25) (26)}.

La preparazione del sistema catalitico può essere eseguita attraverso metodi diversi, che seguono però sempre lo schema seguente:

1) *sintesi del precursore* della fase attiva, ossia l'ortofosfato acido di vanadile emiidrato $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ (specie di V^{4+});

2) *decomposizione termica* del precursore $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$, con perdita parziale o totale dell'acqua di idratazione, formazione di nuove fasi ed eliminazione delle impurezze presenti sulla superficie del precursore (ioni Cl^- e/o composti organici);

3) *formatura del catalizzatore*, in modo da fornire le proprietà meccaniche adeguate a seconda del tipo di tecnologia reattoristica utilizzata (letto fisso, fluido o trasportato);

4) *attivazione* all'interno del reattore, fino ad ottenere prestazioni catalitiche ottimali e costanti; durante questa fase si manifestano trasformazioni morfologiche,

ricristallizzazioni, creazione o eliminazione di difetti strutturali, eventuale avvelenamento selettivo da parte di composti alto bollenti.

Sintesi del precursore:

Attualmente, come indicato in letteratura, sono conosciute tre metodologie per la sintesi del precursore; queste hanno in comune l'utilizzo di V_2O_5 (specie di V^{5+}) e H_3PO_4 in presenza di un agente riducente:

1) Metodo di sintesi in mezzo acquoso (VPA) schematizzato nella (figura 2.1):

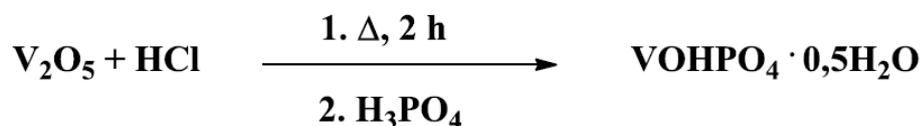


figura 2.1 Sintesi del precursore in mezzo acquoso.

2) Metodo di sintesi in mezzo organico (VPO) schematizzato nella (figura 2.2):

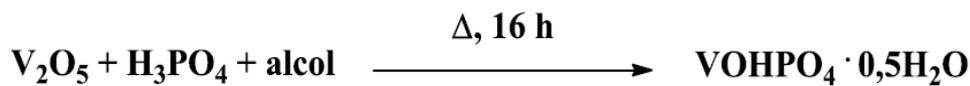


figura 2.2 Sintesi del precursore in mezzo organico.

3) Metodo di sintesi per riduzione di fosfato di vanadile diidrato, $VOHP_4 \cdot 2H_2O$, in mezzo organico (VPD), schematizzato nella (figura 2.3):

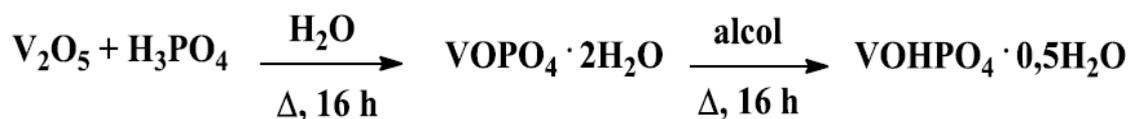


figura 2.3 Sintesi del precursore per riduzione di fosfato di vanadile diidrato in mezzo organico.

Confrontando i precursori ottenuti con i tre metodi di sintesi differenti quello che si osserva è che: il $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ sintetizzato con il metodo VPA presenta una morfologia a “lamelle” di un certo spessore, il che comporta bassi valori di area superficiale ($< 10 \text{ m}^2/\text{g}$) e talvolta anche la presenza di una fase impura $VO(H_2PO_4)_2$. Il $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ sintetizzato con il metodo VPO presenta una morfologia a “lamelle” più sottili, il che porta ad avere valori di area superficiale più elevati ma soprattutto rende difettiva la struttura del precursore, condizione necessaria per avere migliori prestazioni

catalitiche, dovuto alla presenza di molecole di alcol intrappolate tra gli strati del precursore. Per quanto riguarda, invece, il precursore sintetizzato con il metodo VPD, che è il più recente dei tre metodi, presenta una morfologia a “rosetta”, il che permette di incrementare notevolmente l’area superficiale rispetto a quelli descritti in precedenza ⁽⁴⁾.

Decomposizione termica del precursore:

La trasformazione del precursore nella fase attiva prevede formalmente un processo di doppia disidratazione come mostrato in figura 2.4:

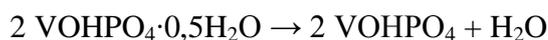


figura 2.4. Processo di doppia disidratazione del precursore.

Il processo disidratativo può essere condotto in differenti modi, in funzione della tipologia di sintesi utilizzata per la preparazione del precursore. Generalmente è possibile effettuare:

- Una disidratazione all’interno del reattore, in cui inizialmente si parte a temperature basse (280°C), con un flusso povero di miscela reagente (n-butano in aria) e a bassa velocità, aumentando poi il tutto sino al raggiungimento delle condizioni operative standard (il processo richiede un giorno);
- Una disidratazione in atmosfera priva di ossigeno a temperatura superiore a 400°C, che porta alla formazione di $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ cristallino, seguita dall’introduzione della miscela di reazione, che può andare a riossidare parzialmente o totalmente il VPP ad una fase contenente V^{5+} ;
- Una calcinazione in aria attraverso uno o più stadi fino a temperature inferiori a 400°C così da favorire l’eliminazione dei residui organici della sintesi e successivo trattamento termico nel quale avviene il processo disidratativo.
- Metodo idrotermale in cui si ha un primo trattamento a 275°C in aria ed acqua (precalcinazione), seguito da una calcinazione in azoto a 390°C.

Il meccanismo di doppia disidratazione generalmente accettato prevede una *trasformazione topotattica* la quale avviene con un semplice meccanismo di conversione strutturale in cui tutta la struttura principale, costituita dai legami V-O e P-O, rimane intatta, mentre sono rotti i deboli legami V-OH₂ e P-OH₂; i gruppi HPO₄ condensano in unità pirofosfato attraverso un’inversione dell’atomo di fosforo centrale, senza slittamento degli strati del precursore ⁽²⁷⁾. Per comprendere a livello microstrutturale il

meccanismo di questa trasformazione *topotattica*, occorre conoscere la struttura di entrambe le fasi: il precursore possiede una struttura stratificata, mentre il VPP è legato covalentemente nelle tre dimensioni

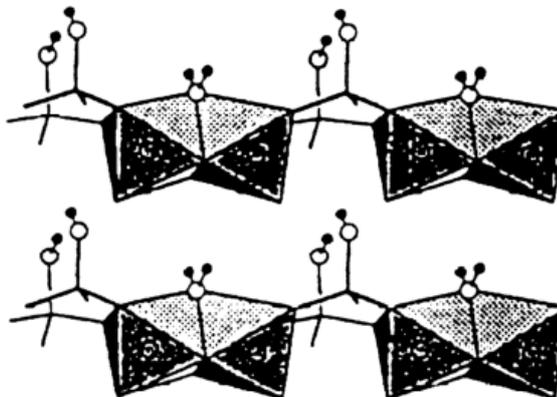


figura 2.5 Sezione di due *layers* adiacenti del precursore $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

In figura 2.5 è rappresentata una sezione di due *layers* adiacenti del precursore orientati orizzontalmente, in cui appunto si vede come le coppie di ottaedri VO_6 di un *layer* condividono una faccia e si dispongono sopra le coppie di ottaedri VO_6 del *layer* sottostante. Ogni coppia di vanadio è circondata da sei gruppi O_3POH e si nota molto bene l'atomo di ossigeno della faccia condivisa dalla coppia di ottaedri che appartiene alla molecola di H_2O . La disidratazione porta alla perdita di queste molecole di H_2O e alla formazione di gruppi VO_5 condivisi per uno spigolo, con conseguente diminuzione nella spaziatura tra i vari strati, come mostrato in figura 2.6.

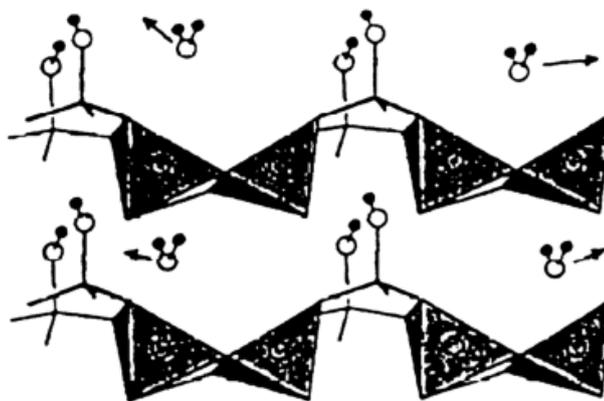


figura 2.6 Disidratazione del precursore.

Le coppie di VO_5 con lo spigolo condiviso subiscono poi un riarrangiamento, in cui tutti i legami $\text{V}=\text{O}$ si dispongono approssimativamente paralleli con conseguente espansione

dei *layers*, come rappresentato in figura 2.7; i protoni del O_3POH vengono trasferiti ad altri gruppi O_3POH , originando formalmente unità $[\text{O}_3\text{-P-O}]^{3-}$ e $[\text{O}_3\text{-P-OH}_2]^+$, supponendo che questo trasferimento avvenga con la diffusione dei protoni all'interno delle loro rispettive regioni *interlayer* fra gruppi O_3POH vicini.

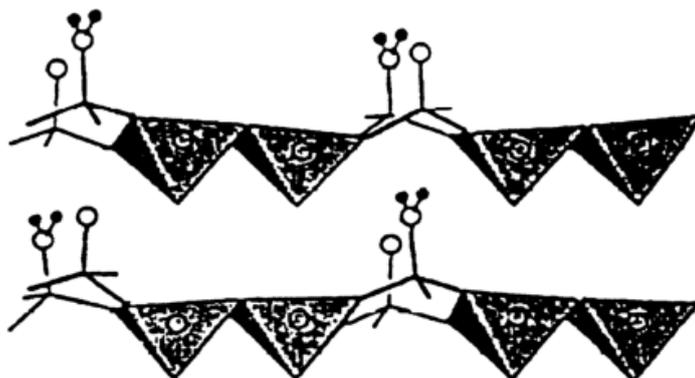


figura 2.7 Riarrangiamento del precursore disidratato.

La perdita ulteriore di H_2O porta alla formazione di unità $[\text{O}_3\text{P}]^-$ e permette ai *layers* di condensare completamente in una struttura tridimensionale, in cui le coppie di piramidi a base quadrata di VO_5 di un *layer* si collegano con quelle di un *layer* adiacente mediante la condivisione dell'ossigeno apicale, formando un'orientazione dei legami di tipo *up-down*, come mostrato in figura 2.8.

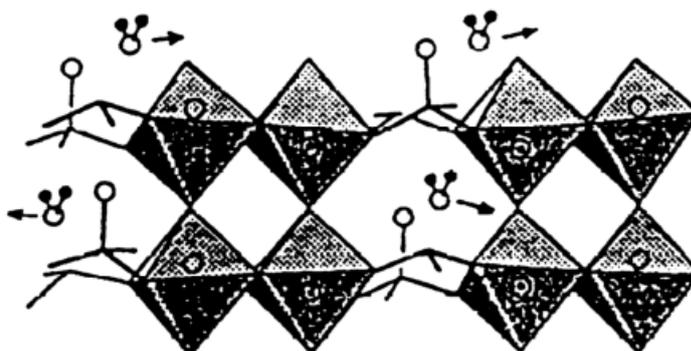


figura 2.8 Condensazione dei layers del precursore.

Infine le unità $[\text{O}_3\text{P}]^-$, che sono coordinativamente insature, danno facilmente inversione attraverso il movimento dell'atomo di fosforo centrale lungo la direzione dell'asse *c* (attraverso il piano descritto dai tre atomi di ossigeno basali), in modo da legarsi alle unità $[\text{O}_3\text{-P-O}]^{3-}$, localizzate alternativamente sopra o sotto il *layer* originale; questo porta

alla formazione della struttura interconnessa finale del VPP, rappresentata in figura 2.9
(28)

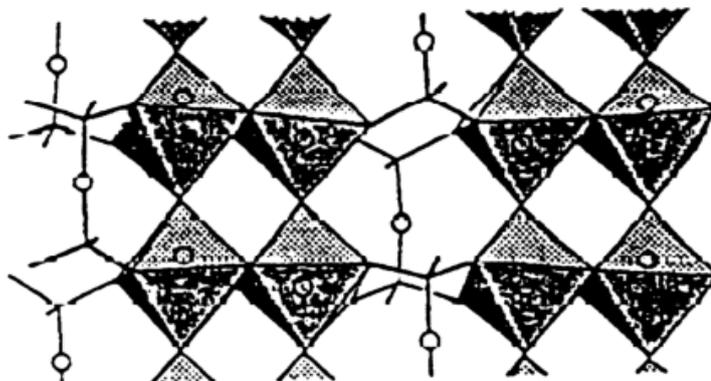


figura 2.9 Struttura cristallina del pirofosfato di vanadile (VPP).

La formazione e prestazione della fase attiva $(VO)_2P_2O_7$ dipende da un grande numero di variabili, quali temperatura, tempo, atmosfera del trattamento di riscaldamento del precursore e proprietà del precursore stesso; in particolare il grado di disordine del precursore genera un disordine associato nel VPP finale.

Il rapporto P/V influenza sia l'attività sia la selettività del catalizzatore; in generale si è osservato che un rapporto P/V superiore all'unità contribuisce ad aumentare l'attività del VPP e la selettività a AM. La fase attiva finale del catalizzatore presenta, infatti, un leggero incremento nel rapporto P/V rispetto al valore stechiometrico caratteristico del precursore; tale eccesso di fosforo risulta poi essere maggiore sulla superficie rispetto al bulk. I catalizzatori che presentano un leggero difetto in P ($P/V=0.95$) hanno una maggiore tendenza all'ossidazione rispetto al caso in cui il rapporto $P/V=1$, mentre la riducibilità rimane elevata; i catalizzatori con rapporto P/V altamente maggiore di 1 manifestano una riossidabilità ed una riducibilità diminuite considerevolmente; i catalizzatori con un leggero eccesso di P ($P/V=1.05$) presentano un giusto compromesso, che permette di ottenere elevate attività e selettività. Si suppone perciò che alte quantità di V^{5+} contribuiscano ad aumentare l'attività e diminuire la selettività, mentre la scarsa riducibilità di V^{4+} indica bassa attività. Il rapporto P/V controlla quindi l'attività e la selettività del catalizzatore attraverso l'influenza esercitata sulle proprietà redox della superficie catalitica.

Lo stato di ossidazione medio del vanadio è un parametro molto importante nel determinare le prestazioni catalitiche del sistema VPP; sulla superficie del catalizzatore possono essere

presenti specie di V^{3+} e V^{5+} sotto forma di fosfati amorfi o cristallini oppure come difettosità del pirofosfato di vanadile. La procedura utilizzata per il trattamento termico gioca un ruolo importante nel determinare il rapporto tra questi diversi composti all'interno del sistema catalitico. Per i catalizzatori non equilibrati, ovvero non ancora sottoposti ad attivazione, si ritiene che la presenza di piccole quantità di V^{5+} possa avere un effetto positivo sulla selettività a AM ⁽²⁹⁾; mentre se è presente un'alta concentrazione di specie V^{5+} si ha una diminuzione della selettività a AM a causa dell'attivazione delle reazioni di combustioni di n-butano e della AM. Confrontando la reattività e le caratteristiche di alcuni catalizzatori equilibrati aventi diverso contenuto di V^{5+} ⁽³⁰⁾ è stato dedotto che queste fasi sono molto reattive; infatti la loro percentuale diminuisce molto velocemente in un tempo di reazione molto breve. Si è inoltre osservato che, in un intervallo di conversione compreso tra 20 e 60%, all'aumentare del contenuto di V^{5+} aumenta l'attività specifica, ma diminuisce la selettività in AM. La diminuzione di selettività a fronte di valori di conversione in aumento è più veloce nei catalizzatori ossidati rispetto agli equilibrati. Per quanto riguarda invece i catalizzatori contenenti specie V^{3+} le informazioni disponibili sono poche, è stato osservato che catalizzatori con uno stato di ossidazione medio del vanadio compreso tra 3.96 e 4.02 risultano meno attivi di un catalizzatore con stato di ossidazione medio pari a 4.10 ⁽³¹⁾.

Il sistema catalitico pirofosfato di vanadile è in grado di catalizzare diversi tipi di reazione; le elevate attività e selettività mostrate dal catalizzatore in queste reazioni sono dovute alle tante proprietà che esso possiede. Le specie di siti attivi presenti superficialmente possono essere così classificate:

- *Siti acidi di Lewis*: Vengono attribuiti a ioni vanadio coordinativamente insaturi; questi siti acidi costituiscono la maggior parte dei siti acidi presenti nel sistema catalitico (quasi il doppio rispetto ai centri di tipo Brønsted) e risultano più attivi nei catalizzatori preparati in mezzo organico rispetto a quelli osservati in catalizzatori preparati in mezzo acquoso. Nel processo di sintesi da n-butano essi estraggono, con un ossigeno basico, due atomi di idrogeno da due gruppi $-CH_2-$ dell'alcane generando così un intermedio olefinico che viene velocemente ossidato nella anidride dagli atomi di ossigeno circostanti;
- *Siti acidi di Brønsted*: Sono attribuiti a gruppi P-OH superficiali, appartenenti a legami P-O rotti in posizione terminale nei tetraedri di fosforo; le principali funzioni di questi siti acidi sono ⁽³²⁾: facilitare la rimozione di H favorendo lo spostamento di H verso i siti di formazione e di desorbimento di H_2O , facilitare il

desorbimento di AM, evitando reazioni consecutive di ossidazione totale e attivare i legami C-H.

- *Specie V^{5+}* : presente in superficie (nel bulk del catalizzatore è $4+$) in quantità compresa tra il 20 ed il 100% del vanadio totale superficiale, in funzione del metodo di preparazione del catalizzatore (per esempio la calcinazione favorisce la formazione della fase $VOPO_4$), dei differenti drogaggi e delle condizioni di reazione. Le specie V^{5+} isolate e le specie $(V=O)^{3+}$ partecipano all'inserzione di ossigeno nell'alcano attivato per dare AM, ma provocano anche l'ossidazione totale a CO e CO_2 ⁽³³⁾⁽³⁴⁾;
- *Specie V^{4+}* : sono responsabili dell'attivazione di n-butano, mentre la specie $(V=O)^{2+}$, è coinvolta nell'estrazione di H dall'alcano e nell'ossidazione allilica;
- *Specie V^{3+}* : hanno un ruolo difficile da definire univocamente; la formazione di composti $V^{3+}/P/O$ è dannosa per la selettività, mentre la generazione di piccole quantità di queste specie e delle relative vacanze anioniche può avere un ruolo positivo sull'attività catalitica;
- *Specie V-O-P*: sono coinvolte nella deidrogenazione di n-butano attivato (e dei buteni adsorbiti) a butadiene, ma anche nelle reazioni di inserzione dell'ossigeno sulle specie cicliche a cinque elementi;
- *Ossigeno molecolare adsorbito sulla superficie*: non è selettivo in quanto tende a formare specie elettrofile che portano all'ossidazione totale di n-butano.

2.2 MgO-SiO₂

Come si è già detto dalla trasformazione di etanolo si possono ottenere composti C₄, nello specifico si sono riportati i lavori più significativi a proposito della sintesi di 1,3 butadiene (processo Lebedev) e 1-butanol (reazione di Guerbet). Altri composti C₄ possono essere etere etilico, acetato di etile e crotonaldeide. Si è pure detto che con materiali adatti alla produzione di 1,3-butadiene da etanolo, ossidi misti a base di Mg e Si o anche solo MgO, l'1-butanol è un prodotto ottenibile in rilevanti quantità e che la selettività verso l'uno o l'altro prodotto dipende, oltre che dalla temperatura, dalla natura dei componenti del catalizzatore⁽²¹⁾.

Il meccanismo di reazione riportato nella sezione di introduzione ⁽²²⁾, in cui si sono mostrate le vie percorribili dall'etanolo a dare etilene, 1,3-butadiene e 1-butanololo comprende tanti tipi di reazioni diverse (deidrogenazioni, disidratazioni, condensazioni) e prevede un *catalizzatore multifunzionale* con peculiari caratteristiche.

Sin dai primi studi condotti sui catalizzatori per la trasformazione di etanolo in 1,3-butadiene, è stato riportato che il materiale in quel caso attivo deve possedere le tre funzioni disidratanti, deidrogenanti e condensanti. Queste sono rispettivamente date dalla presenza di siti acidi, basici ed acidi o basici per la condensazione. Il sistema catalitico da sempre più studiato, è a base di miscele di MgO e SiO₂, eventualmente modificate con aggiunte, in piccole percentuali, di ossidi di altri elementi. Ancora oggi però, il rapporto ottimale tra i due componenti per un opportuno bilanciamento delle proprietà acido-base, così come il ruolo dei siti attivi che possiedono nel meccanismo di reazione, sono oggetto di studio.

In letteratura sono riportati numerosi lavori di reattività dell'etanolo su catalizzatori costituiti da miscele MgO/SiO₂ con rapporti Mg/Si variabili, generalmente compresi tra 3 e 1, ed in tutti i casi sono riportate rese in butadiene del 30-40%. Gli studi condotti però non sono in grado di stabilire in maniera unanime quale sia il rapporto ottimale tra i due componenti ed anche il metodo di preparazione più efficace. In un lavoro in particolare hanno confrontato i risultati dell'attività catalitica di un catalizzatore Mg/Si/O preparato tramite wet kneading, con una miscela meccanica di MgO e SiO₂ (1:1) ed i singoli ossidi (MgO e SiO₂), operando alla temperatura di 350°C. Osservarono che, allo stato stazionario (raggiunto dopo circa 1h di reazione), la conversione di etanolo si attestava intorno al 55% per il catalizzatore Mg/Si/O, al 21% per la miscela meccanica, 23% per la SiO₂ e 15% per MgO. Per il Mg/Si/O registrarono una selettività in 1,3-butadiene del 55%, una scarsa selettività per entrambe la miscela meccanica e MgO, nessuna formazione di 1,3-butadiene per la SiO₂. Pertanto, l'ordine di attività per la trasformazione di etanolo in 1,3-butadiene osservato per i materiali testati è Mg/Si/O >> MgO+SiO₂ ≈ MgO e lo stesso ordine è stato osservato anche per la formazione di etilene. Al contrario, la formazione di acetaldeide è stata rilevata per tutti e quattro i materiali, SiO₂ compresa. Questo risultato indica che gli ossidi individuali e le loro miscele meccaniche sono in grado di catalizzare, in maniera più o meno efficace, il primo stadio di reazione relativo alla deidrogenazione di etanolo in acetaldeide, ma apparentemente

non sono sufficientemente attivi negli stadi successivi di reazione (condensazione ed idrogenazione), necessari per assicurare elevate rese in 1,3 butadiene.. Dall'analisi strutturale dei materiali, è emerso che negli ossidi misti Mg/Si/O sono presenti interazioni Mg-O-Si e che questi catalizzatori possiedono un numero di difetti strutturali più elevato. In conclusione è possibile affermare che, sulla base delle spiccate differenze di attività e stabilità tra gli ossidi misti Mg/Si/O, le miscele meccaniche MgO+SiO₂ ed i singoli ossidi, l'effetto sinergico risultante dalla combinazione di MgO e SiO₂ non è legato semplicemente alla presenza di una fase di MgO nella matrice di SiO₂ e viceversa, ma piuttosto alla presenza di interazioni Mg-O-Si. I catalizzatori industriali per la trasformazione di etanolo in composti C₄ sono principalmente a base di miscele MgO-SiO₂; le loro prestazioni catalitiche dipendono notevolmente dalla composizione e dal metodo di preparazione scelto. Si è valutato come la maggior parte degli studi condotti su questi sistemi catalitici siano d'accordo nel ritenere che il valore ottimale per il rapporto Mg/Si sia uguale o di poco superiore all'unità visto che, in queste condizioni, si sono raggiunte le maggiori selettività in butadiene ⁽³⁵⁾ ⁽³⁶⁾. In realtà sono sempre stati testati catalizzatori con un carattere prevalentemente acido e mai sistemi caratterizzati da un contenuto più basso di silicio e quindi maggiormente basici.

In un lavoro di recente pubblicazione, proprio in vista di questa considerazione, si è valutata la possibilità di condurre le reazioni Guerbet e Lebedev su MgO. L'efficienza del catalizzatore è risultata bassa, ma comunque lo studio è stato utile a dimostrare l'effettiva possibilità di ottenere gli stessi prodotti anche utilizzando materiali dal contenuto interamente basico ⁽²¹⁾.

In un altro recente lavoro hanno scelto il metodo sol-gel per preparare il materiale su cui provare la reattività dell'etanolo a dare 1,3-butadiene variando il rapporto Mg/Si in un intervallo molto ampio (da MgO puro fino ad un rapporto pari a 30). Il metodo sol-gel è stato definito come la tecnica che più intimamente miscela i due componenti. Nei campioni che presentano un alto rapporto Mg/Si di generano siti attivi di tipo Lewis associati alle coppie Mg²⁺-O-Si⁴⁺; la forza di questi siti dipende dal numero di cationi Si⁴⁺ presenti nelle vicinanze. Questi siti interagiscono con l'acqua generata nell'ambiente di reazione e sono trasformati in siti acidi di Bronsted; questi hanno la forza acida necessaria per la disidratazione degli intermedi alchenolici in butadiene (in accordo col meccanismo di reazione proposto per la reattività di etanolo su MgO). Al contrario, quando il contenuto di Si è troppo, esso si trova sotto forma di forsterite e domini di SiO₂ creando una maggiore acidità di sistema; Questo è negativo per la selettività del processo

poiché favorisce la disidratazione a etilene. Perciò i valori ottimali di acidità individuati sono quelli corrispondenti ad un rapporto Mg/Si compreso tra 15 e 9. Con questi campioni si sono ottenute le più alte selettività in butadiene.

Si è pertanto dimostrato che, la reattività di materiali MgO-SiO₂ preparati attraverso il metodo sol-gel e usati come catalizzatori per la trasformazione one-pot di etanolo in butadiene, ma più in generale a dare molecole C₄, dipende fortemente dalla natura e dalla quantità di siti acidi e basici presenti. Nello specifico, si è dimostrato, in un range di rapporti Mg/Si sufficientemente ampio, che la selettività massima in 1,3-butadiene si ottiene con i materiali che combinano un numero limitato di siti acidi di media forza con proprietà basiche elevate ⁽²²⁾.

Dallo studio di entrambi i catalizzatori si evince come essi presentino i siti necessari per il processo di sintesi di AM da etanolo in fase gas. E' però altrettanto possibile dire che la sola presenza dei siti attivi necessari alla sintesi da condurre non basti da sola a garantire la riuscita del processo ma che è necessario che questi devono essere presenti nel giusto numero e possedere un buon bilanciamento della forza acido-base.

3. Parte sperimentale

3.1 Catalizzatori

Tranne che per il pirofosfato di Vanadile DuPont, tutti i catalizzatori sono stati sintetizzati e caratterizzati nel laboratorio di ricerca di “Sviluppo di processi Industriali” dell’Università degli Studi di Bologna.

3.1.1 VPP DuPont

Il catalizzatore utilizzato è stato prodotto dall’azienda DuPont per la produzione industriale di tetraidrofurano (THF), più specificamente viene impiegato nella reazione ossidativa del n-butano ad anidride maleica. Esso è costituito da microsfeere di 150 μm di diametro ricoperte da un guscio di silice amorfa porosa, SiO_2 , di spessore 2 μm e che costituisce circa il 10% in peso. Il guscio di silice ha lo scopo di proteggere il VPP da fenomeni di abrasione meccanica, derivante dal suo utilizzo in un reattore del tipo “a letto circolante”. La presenza di questo guscio di silice è nel nostro caso particolarmente importante, perché verrà utilizzato per la costruzione di un sistema bifunzionale costituito da una parte esterna di Mg/Si/O e una parte interna di VPP. al fine di migliorarne la resistenza meccanica. Il catalizzatore, in particolare, presenta un rapporto $P/V=1.6$ e un rapporto $V^{5+}/V^{4+}=0.47$ ⁽³⁷⁾.

3.1.2 Mg/Si/O

Il catalizzatore a base di ossidi misti di Mg/Si è denominato MS2_L ed è costituito da una miscela fisica di MgO e SiO_2 in rapporto Mg/Si =2 . Il MgO è stato sintetizzato per

Parte sperimentale

precipitazione, mentre per quanto riguarda il SiO₂, è stato utilizzato il sistema commerciale di tipo “GRACE”, con area superficiale di 320 m²/g.

Sintesi dell' MgO

Sono stati solubilizzati 130,47 g di Mg(NO₃)₂·6H₂O (98% Sigma Aldrich) in 500 mL di acqua distillata (soluzione dei cationi) e 142,9 g di Na₂CO₃ (99% Sigma Aldrich) in altrettanti 500 mL di acqua distillata (soluzione degli anioni). La soluzione dei cationi è stata posta nell'imbuto sgocciolatore, mentre la soluzione degli anioni è stata posta in un becker in cui sono stati inseriti un elettrodo per il controllo del pH ed un termometro. La soluzione dei cationi è stata sgocciolata all'interno del becker contenente la soluzione degli anioni, mantenendo la temperatura in un intervallo compreso tra 40 e 50 °C (più vicina a 40°C) ed il pH nell'intervallo compreso tra 10.40 e 10.60. Il pH è stato aggiustato mediante piccole aggiunte di una soluzione di NaOH 3M. Terminata tale operazione, la soluzione contenente il precipitato è stata mantenuta a temperatura costante (sempre nell'intervallo di temperatura 40-50°C) per circa 2 ore. Il precipitato è stato filtrato, lavato con 6 litri di acqua distillata alla temperatura di 40°C ed essiccato in stufa a 120°C per una notte. Il precursore così ottenuto è stato calcinato alla temperatura di 450°C per 5 ore.

Sintesi dell' MS2_L

All'interno di un pallone vengono posti 7 g di MgO sintetizzato precedentemente, 5,23 g di SiO₂ “GRACE” e 90 mL di acqua distillata. La sospensione in continua agitazione è tenuta a temperatura ambiente per 30 minuti e successivamente a 40 °C per 2 ore. Dopo tale periodo è stata rimossa l'acqua mediante rotavapor ed il solido ottenuto è stato prima essiccato a 120 °C per una notte e successivamente calcinato a 500 °C per 5 ore.

Il catalizzatore è stato infine pellettizzato con dimensioni 30-40 mesh.

3.1.3 Mg₂P₂O₇

Il catalizzatore è stato sintetizzato ponendo 6,8 g di Mg(OH)₂ (99% Sigma Aldrich) e 50 mL di acqua distillata all'interno di un becker sotto vigorosa agitazione e immerso in un bagno di ghiaccio. Alla sospensione sono stati aggiunti lentamente una soluzione contenente 10,15 g di H₃PO₄ (99% Sigma Aldrich). Quando è stata conclusa l'aggiunta dell'acido, la sospensione è stata lasciata in agitazione per 40 minuti e fatta digerire per

24 ore. Dopo tale periodo, il solido è stato filtrato e nuovamente sospeso in acqua distillata sotto vigorosa agitazione e in bagno di ghiaccio per 30 minuti, dopo i quali è stata fatta avvenire la seconda digestione per altre 24 ore. Infine il solido è stato filtrato, fatto asciugare in aria e infine calcinato a 750 °C per 6 ore. Il catalizzatore è stato infine pellettizzato con dimensione 30-40 mesh.

3.1.4 Sistemi misti

Per quanto riguarda i sistemi “gerarchici” è stato scelto di sintetizzarne due differenti a base di VPP DuPont e MgO. Il primo è denominato GB4, esso è stato ottenuto solubilizzando 0.28 g di $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 25 mL di acqua, e nel quale è stato sospeso 1 g di VPP DuPont. La miscela è stata tenuta in agitazione per 1 ora e dopo è stata allontanata l’acqua mediante rotavapor. Il solido ottenuto è stato essiccato a 120°C per una notte e calcinato a 400°C per 3 ore.

Il secondo catalizzatore “gerarchico”, denominato GB5, è stato ottenuto mediante la tecnica di “incipient wetness impregnation”. Inizialmente è stato determinato il punto di fango del VPP, che permette di determinare la quantità massima di acqua che il catalizzatore riesce ad assorbire e che corrisponde al volume totale dei pori. Dopo aver determinato tale valore, 0.28 g di $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sono stati solubilizzati nella minima quantità possibile di acqua distillata. Tale soluzione è stata aggiunta al VPP goccia a goccia, fino al raggiungimento del punto di fango, dopo il quale il catalizzatore è stato posto in stufa a 120 °C per 30 min, così da far evaporare il solvente e lasciare depositato il sale di magnesio. Le operazioni di aggiunta ed essiccamento sono state ripetute fino alla completa impregnazione di tutta la soluzione di magnesio. Il catalizzatore così ottenuto è stato calcinato all’interno del reattore a 350°C con una miscela gassosa al 4% di O_2 in He.

3.2 Prove di reattività

3.2.1 Impianto

I test catalitici sono stati condotti in un impianto di laboratorio operante in fase gas mediante un reattore continuo a letto fisso in quarzo. Il sistema è costituito in modo tale da monitorare e modificare i diversi parametri operativi: il flusso e la composizione

dell'alimentazione, il tempo di permanenza (ossia la quantità di catalizzatore caricato) e la temperatura di reazione. Di seguito si riporta lo schema dell'impianto impiegato per la reattività dell'etanolo (figura 3.1):

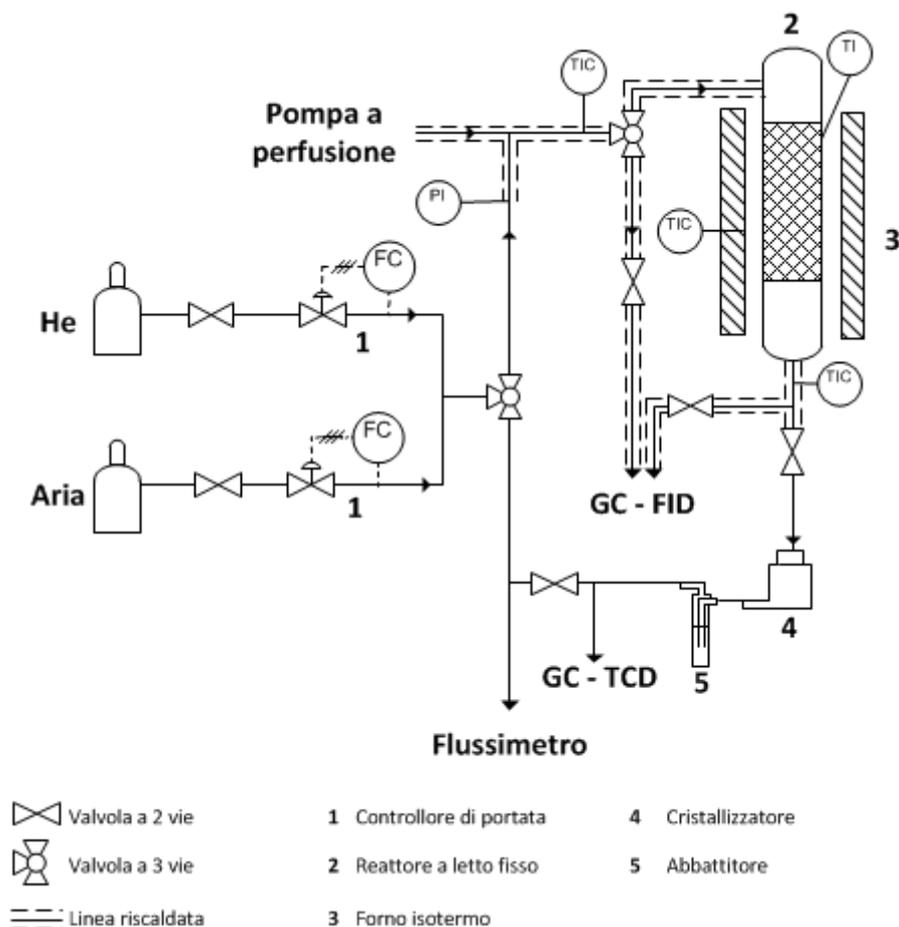


figura 3.1 Schema dell'impianto di laboratorio per la produzione di AM da etanolo.

Il sistema può suddividersi in:

- zona di alimentazione;
- zona di reazione;
- zona di raccolta e analisi;

La *zona di alimentazione* si compone prima di tutto di quei reagenti che devono essere alimentati al reattore. I gas (aria ed He), provenienti da bombole poste all'interno di armadi di sicurezza, sono gestiti da due valvole a due vie, le cui portate sono regolate da due controllori di portata (1). Successivamente i due controllori di portata è posta una valvola a 3 vie che permette di inviare i gas o nella zona di reazione, oppure ad un flussimetro a bolle, che permette di effettuare la misura esatta delle portate in ingresso.

Per quanto riguarda l'etanolo, si presenta allo stato liquido viene alimentato attraverso una siringa posizionata su di una pompa a perfusione opportunamente tarata per erogare la portata desiderata e inviato all'interno di un sistema di evaporazione (costituito da una linea da 1/4" al cui interno è presente un riempimento inerte) dove giungono anche i gas delle bombole. L'evaporatore e tutte le linee successive ad esso vengono mantenute ad una temperatura di 120°C mediante l'utilizzo di una fascia riscaldante. Tale valore è costantemente monitorato e controllato attraverso il controllore e indicatore di temperatura (TIC) previsto in corrispondenza di quella linea. Subito dopo l'evaporatore è posta una seconda valvola a tre vie che permette di inviare la miscela di alimentazione o al reattore oppure al gas-cromatografo munito di un campionatore on-line (GC-FID) per la determinazione dell'esatta frazione molare di reagente in ingresso.

La *zona di reazione* si sviluppa attorno al reattore (2). Questo è di tipo tubolare avente 43 cm di lunghezza e 0.8 cm di diametro. Appositamente realizzato per lavorare a pressione atmosferica. Il letto catalitico è posto su di un setto poroso di cui è fornito il reattore per evitare che possa essere trascinato via. L'altezza del setto coincide con la zona isoterma del forno riscaldante, precedentemente identificata acquisendo il profilo termico lungo la direzione assiale del forno (figura 3.2).

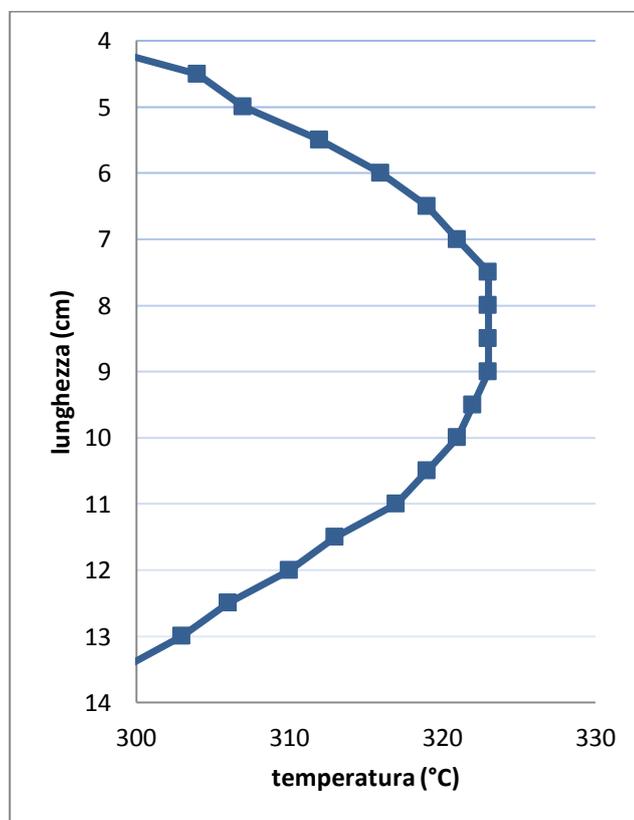


figura 3.2 Profilo termico effettuato lungo la direzione assiale del forno.

All'interno del reattore, in corrispondenza del letto catalitico, è posizionato una termocoppia che ne permette il monitoraggio dell'effettiva temperatura (TI). Il forno riscaldante (3) è costituito da un blocco cilindrico di ceramica refrattaria rivestito in metallo ed è dotato di un controllore ed indicatore di temperatura (TIC). L'uscita del reattore è collegata ad una linea, mantenuta alla temperatura di 200 °C mediante una fascia riscaldante la quale permette l'invio dei gas al sistema di analisi.

La *zona di raccolta e analisi* dei prodotti e dei reagenti non convertiti prevede, dopo l'uscita dal reattore, una suddivisione dei gas effluenti tra la parte indirizzata al gas-cromatografo e quella diretta verso il cristallizzatore (su entrambe le linee si trova una valvola "apri e chiudi"). La prima permette di effettuare la determinazione delle specie condensabili (GC-FID), mentre la seconda invece permette di abbattere i prodotti condensabili all'interno del cristallizzatore (4) che è costituito da una camera in vetro di diametro molto maggiore rispetto alla linea in ingresso e posto a temperatura ambiente.. Subito dopo è posto un gorgogliatore in vetro contenente acetone nel quale vengono trattenuti le frazioni di prodotti non condensati. Una parte del flusso uscente viene inviata all'analisi dei prodotti non condensabili come CO_x e O₂ (GC-TCD), mentre la restante inviata al vent.

3.2.2 Sistema di analisi

Le analisi della miscela gassosa di alimentazione e di uscita dal reattore vengono effettuate tramite gas-cromatografia utilizzando un gas-cromatografo Varian CP-3380 sul quale sono state montate due colonne (per entrambe il carrier gas è costituito da elio):

- *colonna semicapillare* CP-sil 5CB, lunga 30 m e avente diametro interno di 0,53 cm; la fase stazionaria è costituita da dimetilpolisilossano dallo spessore di 3,00 µm, che opera in un range di temperatura compreso tra 0 e 375°C. In questa colonna vengono separati composti come AM, etilene, acetaldeide, etere etilico, acido acetico, etil acetato, ed il reagente etanolo entrante ed uscente dal reattore; il detector collegato a questa colonna è un detector a ionizzazione di fiamma (FID);
- *colonna impaccata* Carbosieve SII lunga 2 m, la cui fase stazionaria è costituita da setacci di carbone attivo (mesh 80-100); la colonna impaccata, nella quale

vengono determinati CO, CO₂, H₂O, O₂ e N₂ sulla base delle dimensioni molecolari, è collegata ad un detector a termococonducibilità (TCD).

Il programma di temperatura del forno (figura 3.3) per le analisi è il seguente: sette minuti di isoterma a 40°C, incremento di 30°C/min fino a 220°C, infine isoterma a 220°C per dieci minuti.

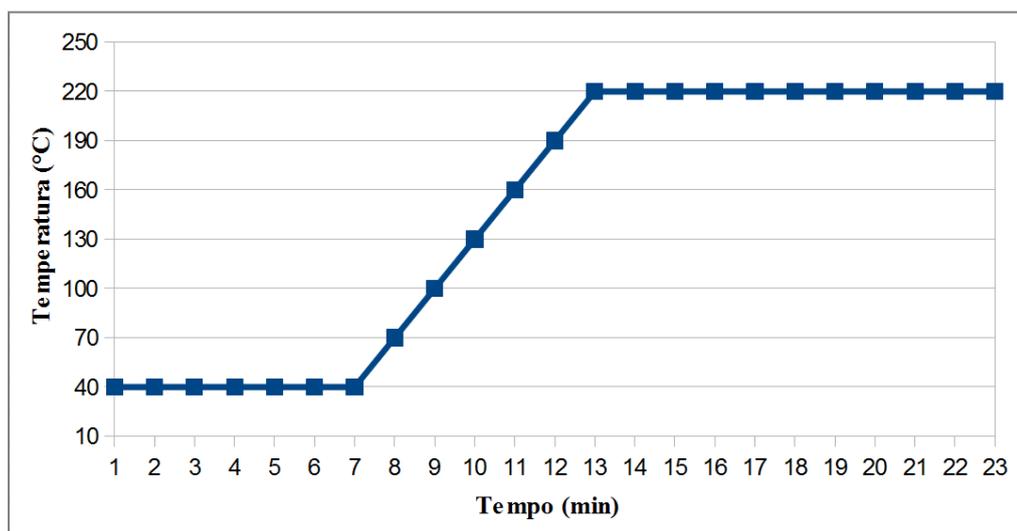


figura3.3 Rampa di temperatura GC.

L'iniezione del campione nelle due colonne avviene mediante l'utilizzo di due valvole campionatrici (figura 3.4) provviste di un *loop* con un volume pari a 267 µL per la colonna capillare e 532 µL per la colonna impaccata. I due *loop* sono mantenuti a due differenti temperature, il primo è riscaldato a 180 °C per evitare la condensazione dei prodotti all'interno sistema di campionamento, mentre il secondo è mantenuto a 40 °C. La valvola è dotata di tre entrate e tre uscite, collegate tra loro in maniera diversa a seconda della sua posizione: in figura 3.4 è rappresentata a sinistra la *fase di carica*, in cui il gas in uscita dal reattore riempie il *loop*, e a destra la *fase di iniezione*, in cui la miscela viene inviata alla colonna cromatografica mentre il gas in uscita dal reattore passa attraverso un secondo cristallizzatore prima dell'uscita al vent.

Il campionamento *on-line* permette di determinare direttamente i prodotti di reazione e i reagenti non convertiti presenti in fase gas e di analizzarne sempre un volume costante. I cromatogrammi ottenuti dalle analisi permettono di effettuare la quantificazione delle specie analizzate viene effettuata mediante l'ausilio dei fattori di risposta delle singole molecole. Tali valori vengono ricavati dalla costruzione delle rette di taratura ottenute

analizzando varie quantità note di ogni molecola e correlandole all'area sottesa da picco ottenuto dal cromatogramma.

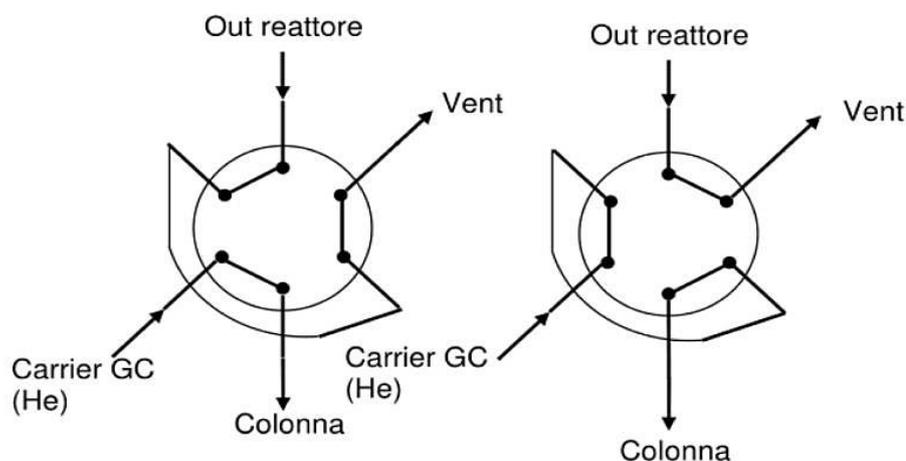


figura 3.4 Valvole campionatrici a 6 vie.

Questa parte svolge un ruolo fondamentale in tutto il processo di elaborazione dati, è stato dunque necessario sviluppare un sistema di analisi facilmente applicabile, veloce e soprattutto altamente riproducibile in quanto è necessario che la variazione nei risultati ottenuti dipenda solo ed esclusivamente dai processi chimici che avvengono all'interno del reattore, e non da possibili errori nel sistema di analisi. Per tale motivo sia l'impianto che il sistema di analisi sono stati progettati e costruiti durante la parte iniziale del periodo di tirocinio, ed hanno subito delle modifiche in corso d'opera, in quanto si è cercato di ottimizzare sempre tutto il processo.

3.2.3 Elaborazione dei dati

Dall'analisi gas-cromatografica effettuata è possibile risalire ai valori di conversione, resa e selettività per ciascun composto in esame. Questi parametri rappresentano, in funzione della temperatura del processo, le grandezze caratteristiche delle prove catalitiche. Le equazioni matematiche applicate per la determinazione di tali grandezze sono riportate di seguito nella tabella 3.1.

Grandezza	Formula
MOLI	$\frac{\text{area composto}}{\text{fattore di risposta componente}}$
CONVERSIONE	$\left(\frac{\text{moli di reagente convertito}}{\text{moli di reagente alimentato}} \right) \times 100$
RESA	$\left(\frac{(\text{moli prodotto ottenuto} / \text{coeff. stechiometrico})}{(\text{moli reagente alimentato} / \text{coeff. stechiometrico})} \right) \times 100$
SELETTIVITA'	$\left(\frac{\text{resa}}{\text{conversione}} \right) \times 100$
BILANCIO AL CARBONIO	$\left(\frac{\sum(\text{moli prodotto contenente C} \times N^\circ \text{ atomi di C})}{(\text{moli reagente contenente C} \times N^\circ \text{ atomi C})} \right) \times 100$

Tabella 2.1 Equazioni matematiche delle grandezze usate per la valutazione delle prove catalitiche.

3.3 Caratterizzazione del catalizzatore

3.3.1 Spettroscopia Raman

Le analisi sono state effettuate mediante un apparecchio Renishaw Sistema 100, dotato di un microscopio confocale Leica DMLM con obiettivi 5x, 20x e 50x a lunga focale, videocamera a colori CCD, portacampioni motorizzato XYZ con risoluzioni fino a 0,5 μm , laser a ioni argon 514 nm (verde) potenza 25 mW.

I campioni vengono studiati attraverso analisi puntuali con l'obiettivo 50x, in posizioni diverse per le analisi *ex-situ*, nella stessa posizione per quelle *in-situ*. La potenza di irraggiamento, soprattutto per gli obiettivi ad alto ingrandimento, viene scelta in modo da evitare di degradare il campione; in particolare, il laser verde può ossidare irreversibilmente il campione se si utilizzano potenze elevate. Gli spettri vengono registrati nell'intervallo 1400-200 cm^{-1} .

Le analisi *in-situ* sono state effettuate mediante una cella Raman Linkam TS1500, che permette di registrare spettri Raman mentre il campione è sottoposto ad un flusso di gas variabile (gas puri e miscele); questo inoltre può avvenire variando la temperatura della cella, con programmate di temperatura e isoterme. In questo modo è possibile studiare come si modifica la superficie del catalizzatore riproducendo le condizioni di reazione al variare della temperatura. Alla cella possono essere alimentati n-butano, azoto ed aria puri o in miscela tra loro, provenienti da bombole; il flusso gassoso di alimentazione viene regolato attraverso un rotometro e misurato mediante un flussimetro a bolle. Sulla

corrente di ingresso alla cella è possibile collegare un gorgogliatore con acqua, in modo da co-alimentare vapore al flusso gassoso; la corrente di uscita dalla cella viene coinvogliata al vent. Il raffreddamento della cella avviene facendo circolare acqua mediante una pompa.

3.3.2 Diffrazione a raggi X (XRD)

Le caratteristiche cristallografiche dei catalizzatori (natura delle fasi cristalline, dimensioni dei cristalliti e distorsioni reticolari) sono state determinate mediante analisi diffrattometriche a raggi X; i pattern di diffrazione sono stati ottenuti attraverso il metodo delle polveri, utilizzando un diffrattometro Philips PW 1710, che permette di raccogliere gli spettri in forma digitalizzata. I dati di diffrazione sono stati registrati utilizzando la radiazione $\text{CuK}\alpha$, $\lambda\alpha_1 = 1.54056 \text{ \AA}$ e $\lambda\alpha_2 = 1.54439 \text{ \AA}$, nell'intervallo di $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ e con step di 0.1° ; il conteggio di intensità è stato effettuato ogni due secondi. Gli spettri sono stati poi elaborati graficamente mediante un software appositamente realizzato; mentre l'attribuzione dei riflessi è stata effettuata in base ai valori di d , determinati utilizzando la relazione di Bragg ($2d\sin\theta = n\lambda$) e confrontandoli con i valori riportati in letteratura.

3.3.3 Analisi di area superficiale specifica (BET)

L'area superficiale specifica è stata determinata per adsorbimento di azoto alla temperatura di 77K (temperatura di ebollizione dell'azoto) mediante Sorpty 1750 Instrument (Carlo Erba). Il campione è stato inizialmente riscaldato a 250°C sotto vuoto, per eliminare acqua ed eventuali altre molecole adsorbite sulla superficie; dopo questo pretrattamento, il campione è mantenuto a 77K in un bagno di azoto liquido e su di esso viene inviato lentamente azoto gassoso, il quale si adsorbe nelle porosità e sulla superficie del campione. Dall'equazione BET è stato possibile calcolare il volume di monostato e quindi l'area superficiale del campione.

4. Risultati e discussione

4.1 Test preliminare

Prima di effettuare i test catalitici, si è eseguita una serie di prove alimentando il 1% di etanolo in aria a differenti temperature in assenza di catalizzatore (figura 4.1). Tali prove sono necessarie per determinare l'influenza delle possibili reazioni tra etanolo e ossigeno che avvengono anche senza catalizzatore. Le rese dei prodotti ottenuti, così come la conversione dell'etanolo, risultano essere molto basse in tutto l'intervallo di temperature indagato, e ciò permette di concludere che l'alcol è poco reattivo in presenza del solo ossigeno molecolare. L'esigua quantità di prodotti formati include acetaldeide, etilene, CO e CO₂ in tutte le prove condotte, fatta eccezione per l'etere etilico che compare solo nella prima prova. L'incremento della temperatura favorisce soprattutto i processi termici di disidratazione dell'alcol ad olefina e di deidrogenazione ad aldeide.

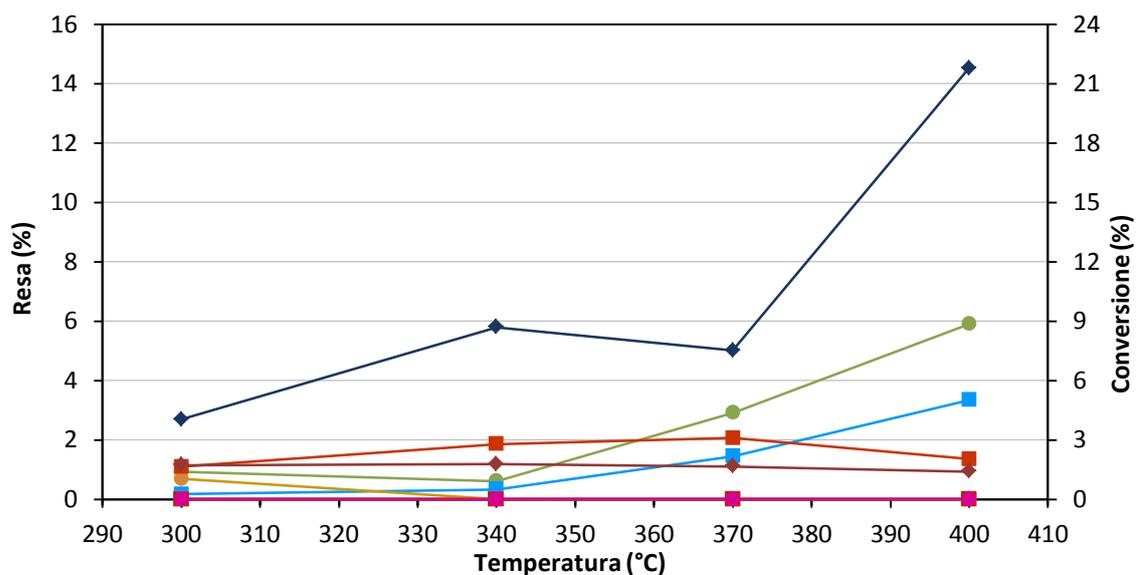


figura 4.6 Effetto della temperatura in assenza di catalizzatore con alimentazione 1% EtOH, 20% di O₂, 79% di N₂ e τ di 1.3 g-s/ml.

Poco rilevanti, indipendentemente dalla temperatura utilizzata, appaiono i processi di combustione per la produzione di CO_x . I risultati ottenuti permettono di affermare che, in queste condizioni, dell'etanolo alimentato soltanto una minima parte viene ossidata in fase gas e che questa può considerarsi trascurabile qualora si volesse giudicare il contributo dell'ossigeno molecolare nei processi di ossidazione catalitica in cui è coinvolto l'alcol. E' possibile pertanto affermare che tutti i prodotti che verranno osservati nelle successive prove di reattività deriveranno esclusivamente da reazioni che vengono promosse dal sistema catalitico impiegato.

Come detto precedentemente nello scopo, tale lavoro di tesi è stato suddiviso in funzione della tipologia di approccio catalitico utilizzato. Il primo, cosiddetto "a cascata" prevede l'utilizzo di due differenti sistemi catalitici posti in sequenza all'interno del reattore, il primo atto alla trasformazione dell'etanolo in molecole a C_4 , mentre il secondo atto all'ossidazione di quest'ultime ad anidride maleica. Il secondo approccio vede l'utilizzo di un unico letto catalitico nel quale avvengono tutte le reazioni sopracitate.

4.2 Studio del sistema "a cascata"

Per quanto riguarda il sistema "a cascata" è stato scelto di utilizzare come primo letto il sistema catalitico a base di $\text{Mg}/\text{Si}/\text{O}$, denominato MS2_L, poiché da test catalitici precedenti ha mostrato una buona resa in 1,3 butadiene e altre molecole C_4 . Mentre per lo step di ossidazione è stato scelto il pirofosfato di vanadile, poiché è noto essere attivo e selettivo nella produzione di AM da C_4 . Prima di testare il sistema completo, sono state condotti dei test catalitici sui singoli sistemi.

4.2.1 MS2_L

Il catalizzatore, ottenuto per miscelazione fisica e successiva calcinazione di MgO e SiO_2 in rapporto Mg/Si pari 2, è stato innanzitutto caratterizzato al fine di definire le proprietà cristallografiche e l'area superficiale che lo caratterizzano. Quest'ultima mediante metodo BET è risultata di $230 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$, mentre dall'analisi XRD (figura 4.2) è stato ottenuto il diffrattogramma in figura 4.2 nel quale sono ben visibili i riflessi del sistema MgO .

Su tale sistema sono state condotti dei test catalitici alle temperature di 400 e 340°C con un tempo di contatto di 1.3 g·s/ml (tabella 4.1 e 4.2) utilizzando sia aria che N_2 . La scelta

di studiare il sistema in aria ed in N₂ è stata fatta poiché test precedenti hanno mostrato che è opportuno lavorare in condizioni riducenti e ad una temperatura di 400°C⁽²²⁾ mentre, come visto precedentemente, il VPP DuPont mostra una maggiore selettività in AM a 340°C e in condizioni ossidanti⁽¹⁵⁾.

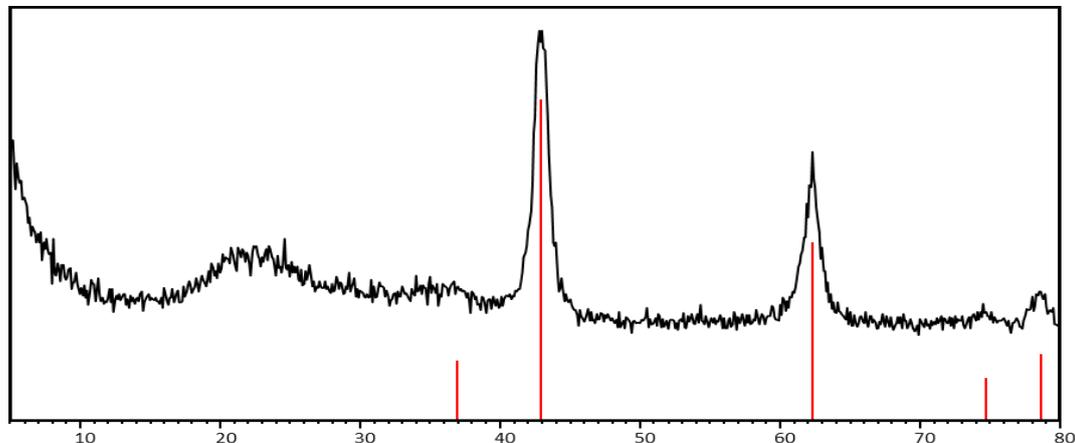


figura 4.2 Diffratogramma di raggi X del sistema MS2_L.

	Conv (%)	Selettività (%)						
	EtOH	1,3 BDE	C ₄	Etilene	Acetald.	CO _x	Altri	C-loss
N ₂	82	44	6	34	2	0	7	6
Aria	90	0	3	0	44	49	4	0

tabella 4.1 Risultati ottenuti su MS2_L a 400°C alimentando 2% EtOH in N₂, oppure con 20% di O₂ e 78% di N₂.

	Conv (%)	Selettività (%)						
	EtOH	1,3 BDE	C ₄	Etilene	Acetald.	CO _x	Altri	C-loss
N ₂	16	0	10	0	36	0	7	47
Aria	56	0	3	0	63	29	6	0

tabella 4.2 Risultati ottenuti su MS2_L a 340°C alimentando 1% EtOH in N₂, oppure con 20% di O₂ e 79% di N₂.

Confrontando i risultati ottenuti a 400 °C, riportati in tabella 4.1, si osserva che l'attività del catalizzatore in N₂ e in aria è comparabile, mentre, per quanto riguarda i prodotti, si registra una rilevante variazione nelle selettività. In N₂ si ha una elevata selettività in 1,3 butadiene e C₄, nei quali sono compresi differenti butenoli ma anche 1-butano e butirraldeide, mentre in aria non si osserva la formazione di 1,3 butadiene, ma solo basse quantità di C₄; ciò è spiegabile in quanto, in condizioni ossidanti e ad elevate temperature, diventano preponderanti i prodotti di combustione totale. Cercando di voler

massimizzare la formazione di C_4 , i quali possono poi essere ossidati ad anidride maleica, si è dunque investigato il comportamento catalitico a 340°C . Dai risultati in tabella 4.2 si vede come il catalizzatore abbia una differente attività tra l' N_2 e l'aria, dove in quest'ultimo caso si registra una maggiore conversione. Per quanto riguarda i prodotti di reazione, si osserva l'assenza di 1,3 butadiene in entrambe le condizioni, mentre per quanto riguarda i C_4 , come visto precedentemente, sono maggiori in N_2 . E' presente anche differente selettività in acetaldeide, la quale è maggiore in aria, poiché è ipotizzabile che l'ossigeno ne favorisca il desorbimento dalla superficie del catalizzatore, diminuendo così la formazione degli intermedi C_4 , poiché è fondamentale nella loro formazione, come visto precedentemente. Le condizioni ossidanti, come visto anche a 400°C , portano alla formazione di CO e CO_2 , derivanti dai processi di ossidazione non selettivi che avvengono in fase gas. I risultati dunque indicano che operando in aria si potrà avere solo un'esigua resa in anidride maleica, poiché in tale condizione si ha una bassa resa nei prodotti C_4 .

4.2.2 VPP DuPont

Il catalizzatore è stato caratterizzato mediante spettroscopia Raman, diffrazione a raggi X e determinazione dell'area specifica mediante il metodo BET. Quest'ultimo permette di ricavare il valore di area superficiale specifica che risultata pari a $40 \pm 4 \text{ m}^2/\text{g}$. Il diffrattogramma in figura 4.3 confermano la presenza della fase di $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ del catalizzatore in quanto i riflessi presenti coincidono con quelli riportati nella banca dati (e riportati in rosso).

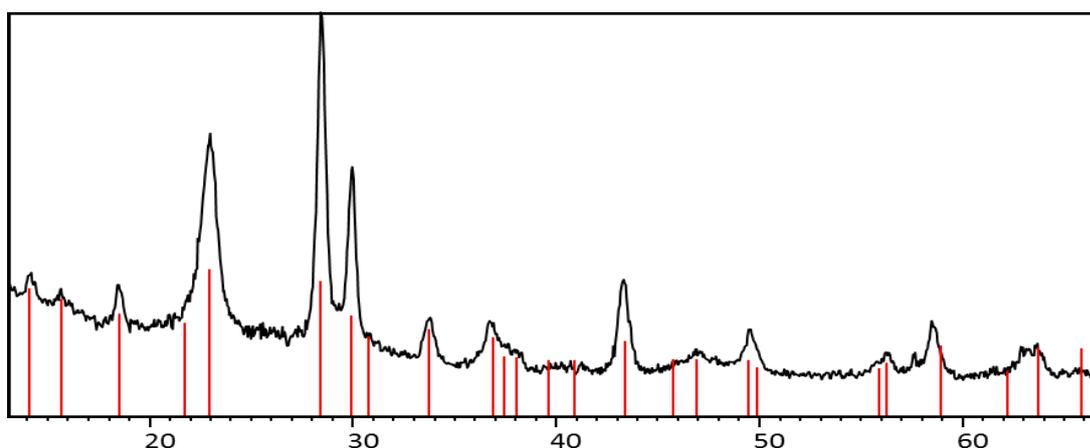


figura 4.3 Diffrattogramma di raggi X del sistema VPP DuPont.

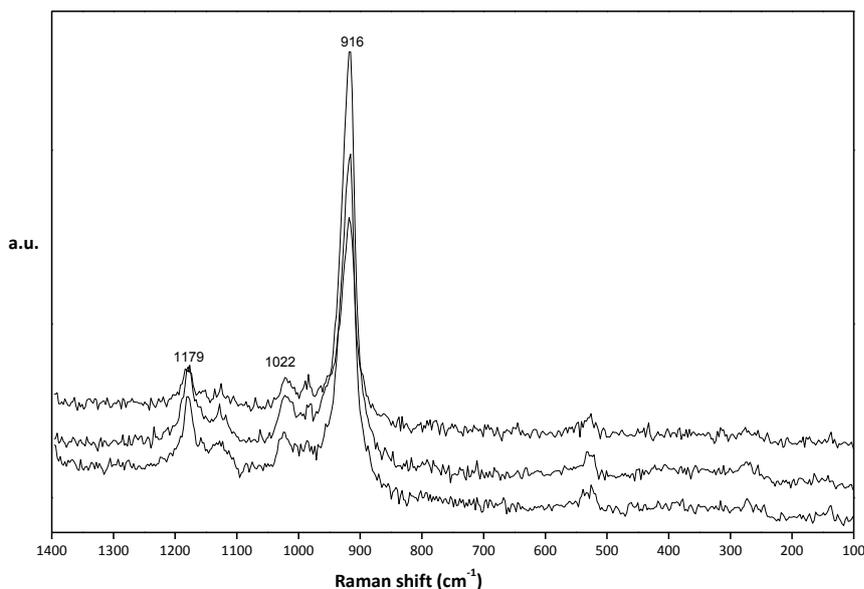


figura 4.4 Spettri Raman del sistema VPP DuPont.

Anche gli spettri Raman, riportati in figura 4.4, confermano la presenza del VPP, in quanto sono presenti i segnali caratteristici a 1179, 1022 e 916 cm^{-1} . Confermata la presenza della fase del VPP, si è passati allo studio del comportamento catalitico in funzione della temperatura. Tutte le prove sono state condotte con una alimentazione all'1% di EtOH in aria ed un tempo di contatto di 1.3 g-s/ml, in quanto sono risultati essere i parametri ottimali nel processo via 1-butanolo. Dai risultati in figura 4.5 è possibile osservare che nell'intervallo di temperature indagato, tra 260 e 400°C, la conversione dell'etanolo è sempre unitaria, indice della notevole attività catalitica del VPP nei confronti dell'etanolo. Analizzando i prodotti ottenuti a basse temperature (<300°C) si osserva che il maggioritario risulta essere l'etilene, derivante dalla reazione di disidratazione dell'etanolo in corrispondenza dei siti acidi presenti sulla superficie catalitica del VPP. Il secondo prodotto maggioritario è l'etil acetato (selettività del 15%), derivante da possibili processi di condensazione tra due molecole di acetaldeide (mediante la reazione di Tishchenko), ma anche tra una molecola di etanolo ed una di acetaldeide con formazione dell'emiacetale e sua successiva deidrogenazione. I prodotti minoritari sono CO e CO₂, che derivano da processi di ossidazione totale e presentano una selettività inferiore al 10%, indicando così che il VPP ha uno scarso potere ossidante a basse temperature. Incrementando la temperatura si osserva che tra 320 e 340°C i processi di ossidazione selettiva sono maggiormente favoriti poiché si raggiunge la massima selettività in acido acetico e una progressiva diminuzione della selettività in etil acetato ed etilene. Iniziano ad acquisire importanza anche i prodotti di ossidazione totale.

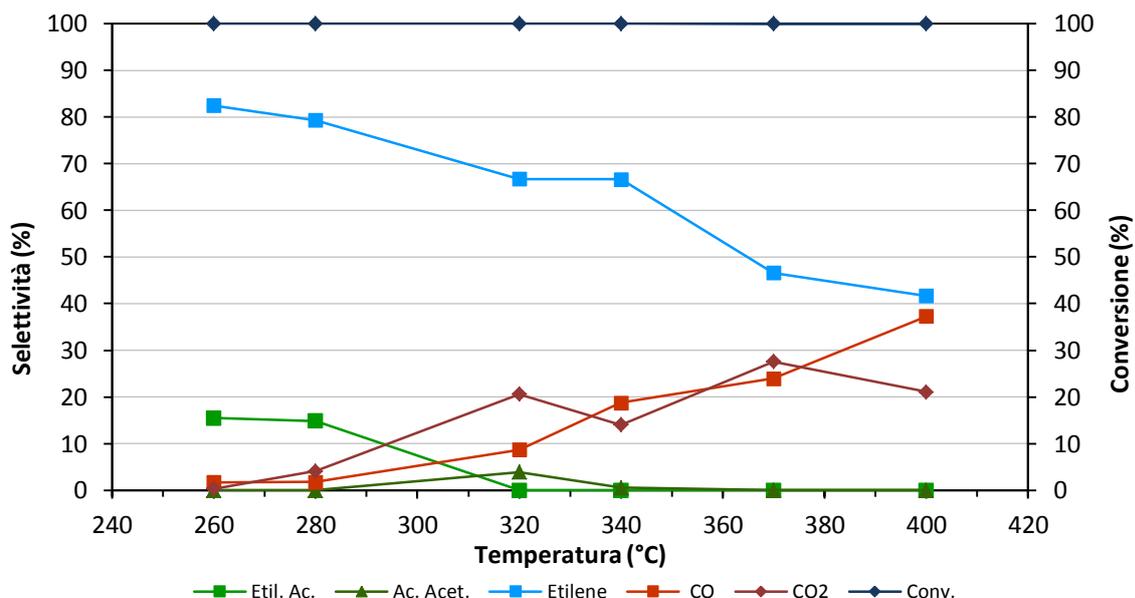


figura 4.5 Effetto della temperatura su VPP DuPont con alimentazione 1% di EtOH, 20% di O₂, 79% N₂ e τ di 1.3g·s/ml.

A temperature più alte, 370-400°C, le reazioni di ossidazione totale che portano alla formazione di CO e CO₂ sono quelle cineticamente favorite e quindi assumono un peso notevole nel processo. Il prodotto maggioritario resta l'etilene, ma la sua selettività continua a decrescere rapidamente. Dai dati ottenuti, l'etanolo reagisce con il VPP in maniera analoga a quanto osservato con l'1-butanol alle stesse condizioni, poiché anche in quest'ultimo caso, a basse temperature i prodotti principali di disidratazione sono 1-butene e 2-butene, presente nei due isomeri *cis* e *trans*, mentre CO e CO₂ divengono predominanti alle alte temperature ⁽¹⁵⁾.

4.2.3 Sistema "a cascata"

Sul sistema "a cascata" è stata investigata l'influenza della frazione molare di ossigeno e di etanolo dell'alimentazione, in maniera tale da cercare di massimizzare la produzione di AM poiché, per quanto riguarda la temperatura come visto precedentemente, si è molto vincolati a causa delle differenti migliori condizioni operative dei due letti.

Dal grafico in figura 4.6 si osserva un'elevata selettività in etilene per basse frazioni molari di ossigeno, ottenuto dalla reazione di disidratazione dell'etanolo sul VPP derivante dal reagente non convertito sul primo letto, la cui quantità è relativamente elevata in quanto, in solo N₂, si è osservata una conversione del solo 16%. Per quanto riguarda la presenza di acido acetico, esso deriva dall'ossidazione selettiva dell'acetaldeide formatasi sempre sul primo letto. Si osserva anche una piccola quantità di anidride maleica e ftalica, indice del basso potere ossidante del VPP nei confronti delle

varie specie C₄ in tali condizioni. Incrementando la frazione molare di ossigeno si ha una maggiore conversione sul primo letto e quindi una diminuzione di selettività in etilene. L'incremento della frazione molare di ossigeno incrementa contestualmente i prodotti di ossidazione totale poiché l'ambiente di reazione diviene sempre più ossidante.

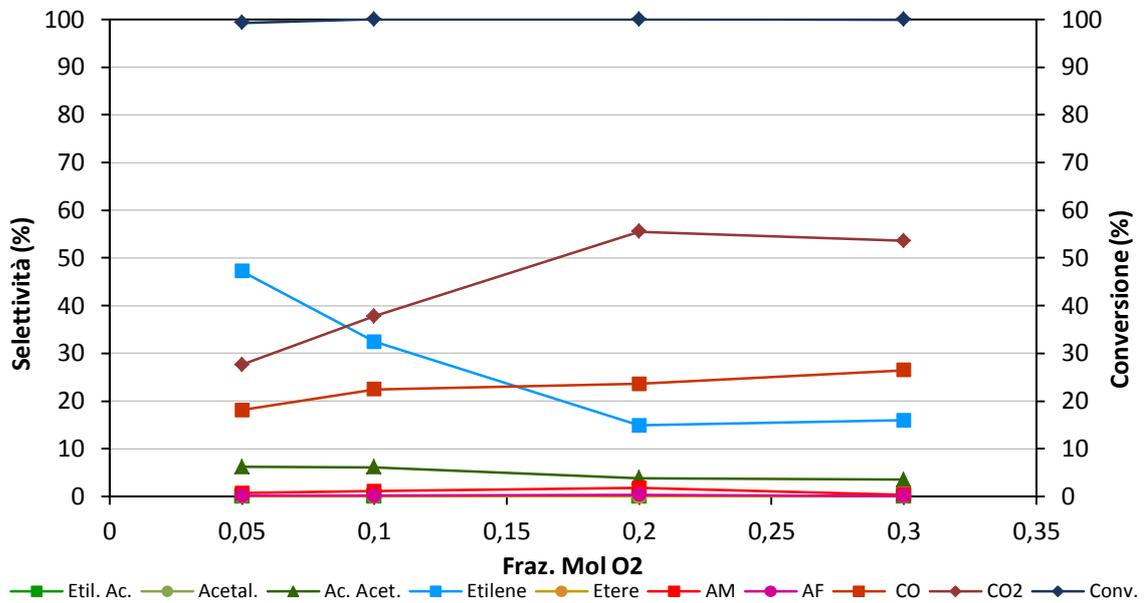


figura 4.6 Effetto della frazione molare di O₂ su doppio letto MS2_L + VPP DuPont a 340°C, 1% EtOH, x O₂ e restante N₂ con τ di 1.3 g·s/ml.

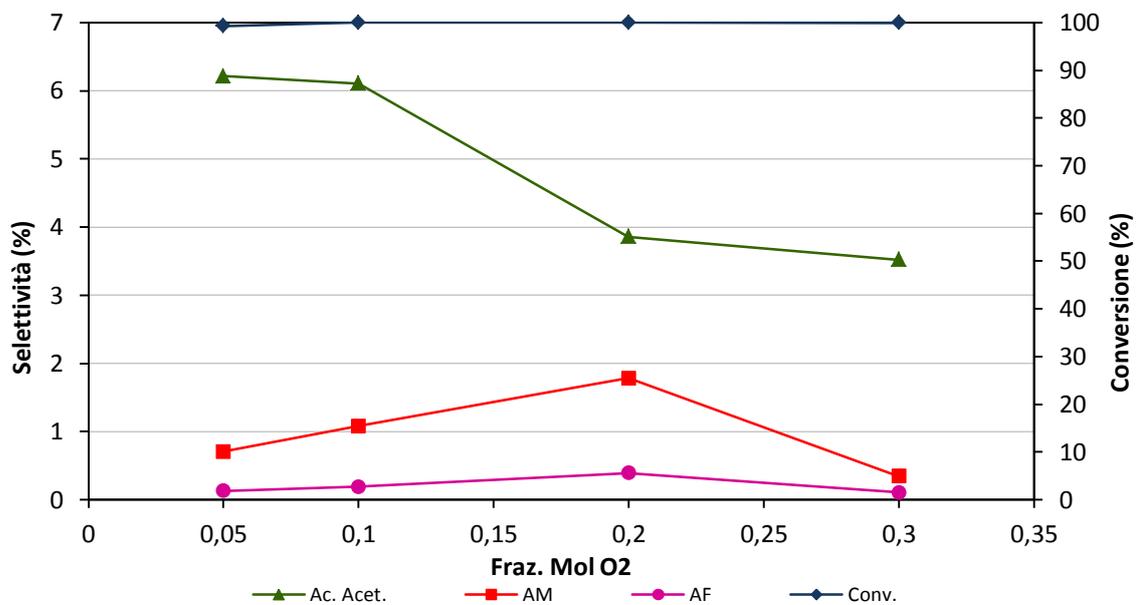


figura 4.7 Zoom su Ac.Acet., AM e AF. Effetto della frazione molare di O₂ su doppio letto MS2_L + VPP DuPont a 340°C, 1% EtOH, x O₂ e restante N₂ con τ di 1.3 g·s/ml.

Analizzando gli andamenti dei prodotti minoritari come l'acido acetico, anidride maleica e ftalica, riportati in figura 4.7, si osserva una diminuzione dell'acido acetico in quanto, anche se si ha un incremento nella produzione di acetaldeide sul primo letto, quest'ultima viene ossidata preferenzialmente a CO e CO₂. Le selettività in anidride maleica e ftalica incrementano raggiungendo un massimo alla frazione molare di O₂ pari a 0,2 poiché si raggiunge il migliore ambiente ossidante per entrambi i letti. Elevate frazioni molari di O₂ favoriscono, in maniera quasi esclusiva, i processi di ossidazione totale a CO e CO₂ facendo così calare tutti gli altri prodotti.

Per quanto riguarda l'effetto della frazione molare di etanolo (figura 4.8 e 4.9) in alimentazione, si osserva che la selettività in etilene aumenta all'incrementare di quest'ultima, ciò è possibile ipotizzare che derivi da una saturazione dei siti sul primo letto catalitico, facendo così incrementare la quantità di etanolo che arriva sul secondo letto e che quindi viene disidratato ad etilene. L'acido acetico mostra il medesimo andamento spiegabile da un incremento nella produzione di acetaldeide che viene selettivamente ossidata al corrispondente acido.

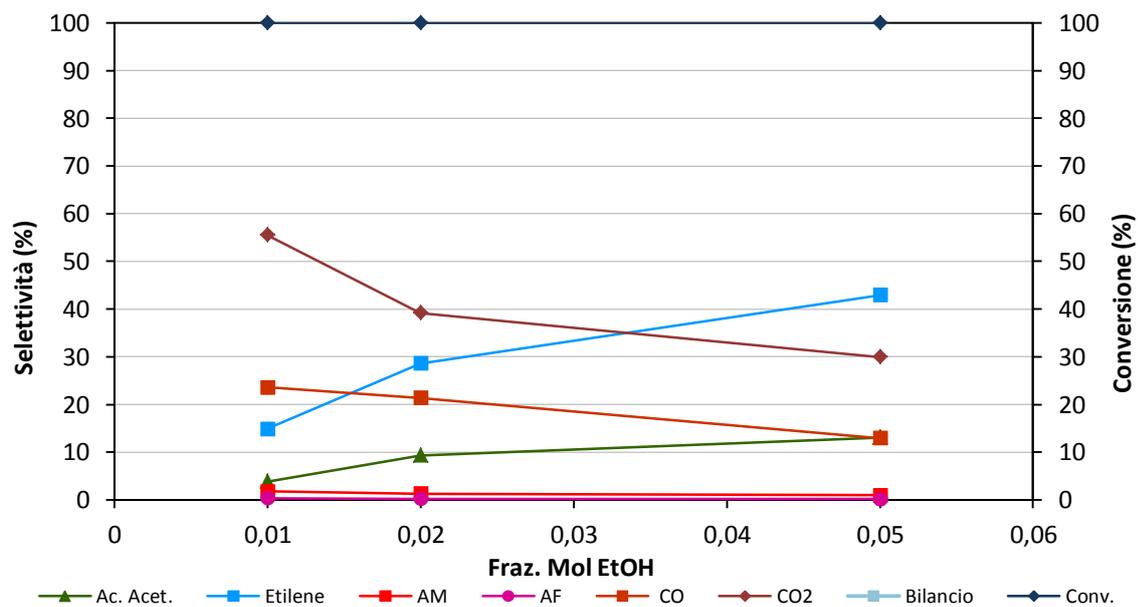


figura 4.8 Effetto della frazione molare di EtOH su doppio letto MS2_L +VPP DuPont a 340°C in aria con τ di 1.3 g·s/ml.

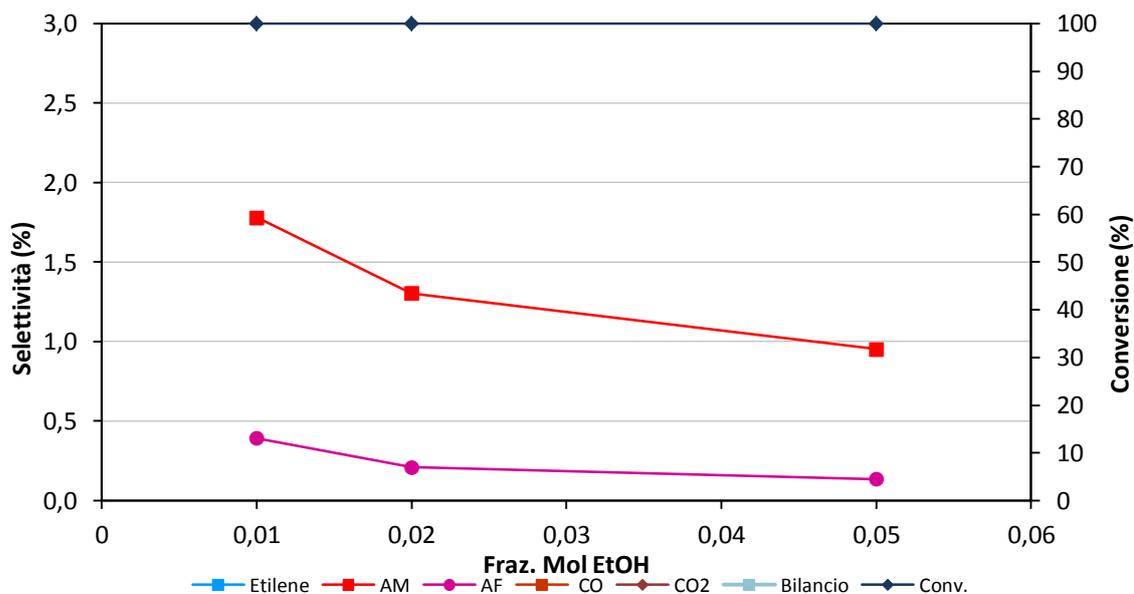


figura 4.9 Zoom AM e AF. Effetto della frazione molare di EtOH su doppio letto MS2_L +VPP DuPont a 340°C in aria con τ di 1.3 g·s/ml.

Tale ipotesi è concorde a quanto visto precedentemente, dove il massimo in acido acetico viene ottenuto a basse frazioni molari di O_2 , indicando dunque la facilità con cui l'acetaldeide può essere ossidata all'acido corrispondente. La selettività negli altri prodotti di ossidazione, sia selettiva (AM e AF) che totale (CO e CO_2) diminuiscono poiché si opera in un minor ambiente ossidante.

4.3 Studio sistema multifunzionale

Per quanto riguarda l'approccio con un solo letto si è cercato di seguire due differenti vie: la prima prevede l'utilizzo di un sistema di tipo $Mg_x(VO)_{2-x}P_2O_7$, con il quale avere in un'unica struttura tutte le funzionalità necessarie grazie alla presenza dei siti acidi (sia di Brønsted che di Lewis derivanti dalla presenza dei sistemi P-OH e degli ioni V^{4+} e V^{5+}), sia dei siti basici derivanti dalla presenza del sistema Mg-O. La seconda prevede la realizzazione di un catalizzatore di tipo "gerarchico" costituito esternamente da un ossido misto di Mg/Si e internamente da VPP. Volendo valutare il sistema Mg/V/P/O si è studiato il comportamento catalitico del solo $Mg_2P_2O_7$ così da determinare se tale sistema è in grado di catalizzare le reazioni che portano alla formazione di C_4 . Mentre, per il sistema "gerarchico" si è pensato di utilizzare il VPP DuPont, in quanto esso si presenta sotto forma di microsferi di fase attiva ricoperte da uno strato di SiO_2 , e depositare su di

esso in differenti modi l'MgO, cercando così di generare un guscio simile al sistema MS2_L visto precedentemente.

4.3.1 GB2_C700

Il catalizzatore $Mg_2P_2O_7$ è stato sintetizzato secondo la procedura descritta nella sezione precedente ed è stato denominato GB2_C700. Seguendo la stessa sequenza di analisi già attuata per la valutazione degli altri sistemi catalitici si è dapprima eseguita la caratterizzazione del campione in esame. Per quanto riguarda l'area superficiale specifica, essa è pari a 12 ± 4 m²/g, mentre le informazioni a proposito della struttura cristallina sono raccolte negli spettri XRD.

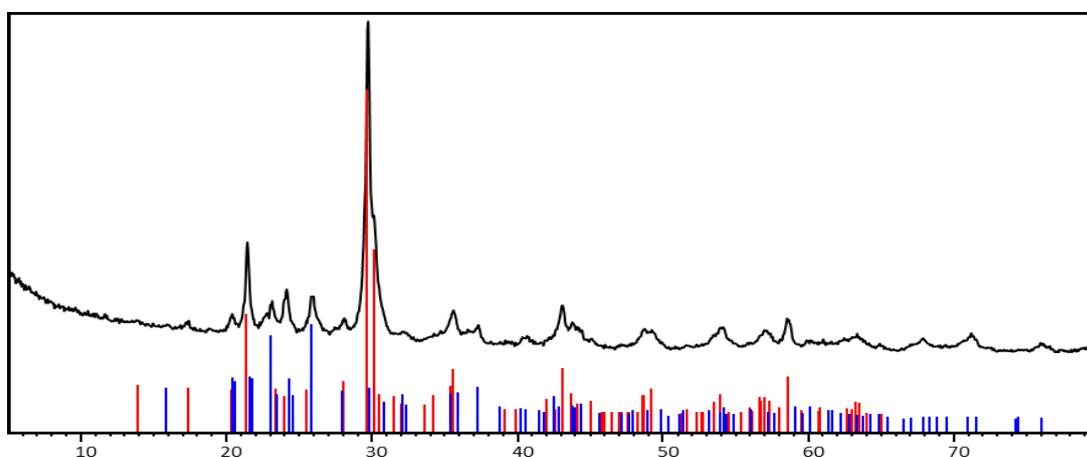


figura 4.10 Diffrattogramma di raggi X del sistema GB2_C700.

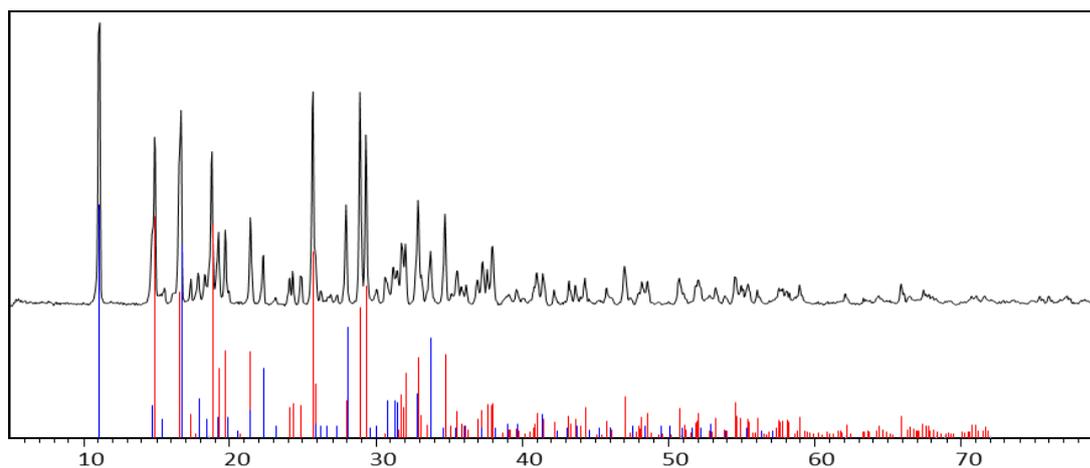


figura 4.11 Diffrattogramma di raggi X del precursore GB2.

Dal diffrattogramma in figura 4.10 è stato possibile individuare la presenza di due differenti fasi, la prima è il sistema $Mg_2P_2O_7$ (in rosso), mentre la seconda corrisponde al $Mg_3(PO_4)_2$ (in blu). La presenza di quest'ultima fase è riconducibile alla metodica di sintesi del precursore $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, indicato semplicemente GB2, nel cui diffrattogramma (figura 4.11) è possibile notare la presenza dell'effettivo precursore (in rosso) ma anche del sistema $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ (in blu). Tale risultato è noto e riportato in letteratura ⁽³⁸⁾.

Anche se in presenza dell'impurezza, si è comunque scelto di studiare il comportamento catalitico del GB2_C700 in funzione della temperatura operando con un'alimentazione al 1% di etanolo in aria e un tempo di contatto di 1.3 g·s/ml.

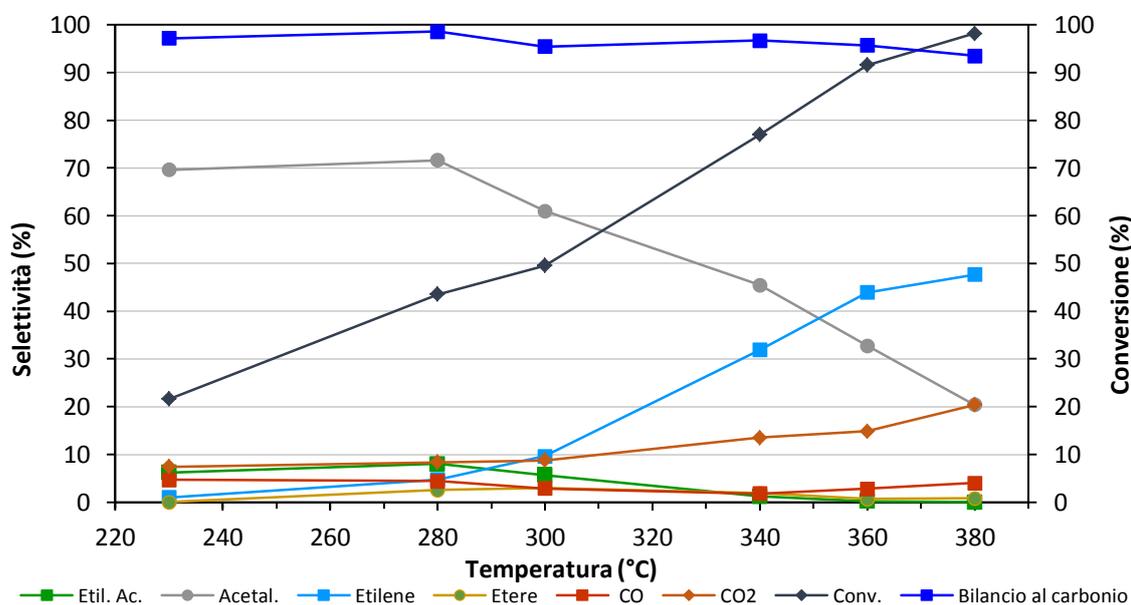


figura 4.12 Effetto della temperatura su GB2_C700 con alimentazione 1%EtOH, 20%O₂, 79%N₂ e τ 1.3g·s/ml.

Dai dati ottenuti è possibile notare che a basse temperature la conversione dell'etanolo è molto bassa e che, per quanto riguarda i prodotti, la maggiore selettività è quella in acetaldeide. Spostandosi a temperature più alte invece, la conversione dell'etanolo incrementa progressivamente e la selettività maggiore diventa quella in etilene. Da questi andamenti si evince che il sistema GB2_C700 divenga sempre più attivo a temperature sempre maggiori; per quanto riguarda le selettività, gli andamenti indicano che a basse temperature vengono favoriti i processi in prossimità dei siti basici (O-Mg-O), come il processo di deidrogenazione per l'ottenimento di acetaldeide, mentre ad alte temperature vengono favoriti i processi in prossimità dei siti acidi (P-OH) che catalizzano il processo di disidratazione dell'etanolo ad etilene. Ciò è ipoteticamente

riconducibile ad una variazione nel processo di adsorbimento dell'etanolo sulla superficie. Analizzando i prodotti minoritari vi è la presenza di etil acetato a basse temperature derivante, come nel caso del VPP DuPont, dalla reazione di dimerizzazione dell'acetaldeide (reazione di Tishchenko), ma anche dalla condensazione di una molecola di etanolo ed una di acetaldeide seguita dalla deidrogenazione dell'emiacetale. Per quanto riguarda l'andamento delle selettività nei prodotti di ossidazione totale, essa raggiunge il massimo a 380°C, dove si ottiene il 25% in selettività. Tale risultato indica lo scarso potere ossidante del sistema catalitico poiché sono assenti i siti catalitici di tipo redox. Confrontando i risultati ottenuti dal GB2_C700 con il sistema MS2_L, si osserva una certa somiglianza di comportamento, in quanto si osserva una conversione simile, come la selettività nei prodotti di ossidazione totale. Acetaldeide ed etilene hanno selettività differenti nei due catalizzatori, poiché è possibile che in tali condizioni i siti acidi del MS2_L siano meno attivi di quelli del GB2_C700.

4.3.2 Sistema “gerarchico”

Per quanto concerne la realizzazione del catalizzatore multifunzione di tipo *gerarchico* si è deciso di partire dal sistema VPP DuPont che, come dichiarato dall'azienda produttrice, appare sotto forma di microsfele di pirofosfato di vanadile che sono state ricoperte da uno strato di SiO₂ volto ad incrementarne le proprietà meccaniche⁽³⁷⁾. Su questo è stato dunque ipotizzato di depositare MgO così da generare uno strato esterno di Mg/Si/O.

4.3.2.1 GB4

Il sistema “gerarchico” denominato GB4_C, è stato ottenuto mediante impregnazione, creando una sospensione di VPP DuPont in una soluzione acquosa di Mg(CH₃OO)₂·4H₂O, eliminando successivamente l'acqua mediante rotavapor ed essiccando in stufa. Il campione una volta calcinato è stato prontamente sottoposto a caratterizzazione con l'obiettivo di verificare se sul sistema ottenuto fossero effettivamente presenti le fasi attive desiderate. Il diffrattogramma registrato è stato riportato in figura 4.13. E' evidente la complessità del sistema, ma le due fasi principali riconoscibili sono l'α VOPO₄ (in rosso) e l'α_{II} VOPO₄ (in blu). A conferma della presenza delle fasi indicate il campione appare visivamente di colorazione gialla. Inoltre

mediante l'analisi di spettroscopia Raman, al microscopio, si presenta sotto forma di polvere e non di microsferiche come atteso. Dall'analisi degli spettri raman riportati in figura 4.14 si osserva che le bande a 1190, 1057 e 644 cm^{-1} sono riconducibili alla presenza della fase γ del VOPO_4 , mentre le bande a 981, 928 e 588 cm^{-1} sono riconducibili alle fasi α_I , α_{II} e al sistema diidrato del VOPO_4 . Mentre le bande a 885 e 424 cm^{-1} derivano dalla presenza della fase β .

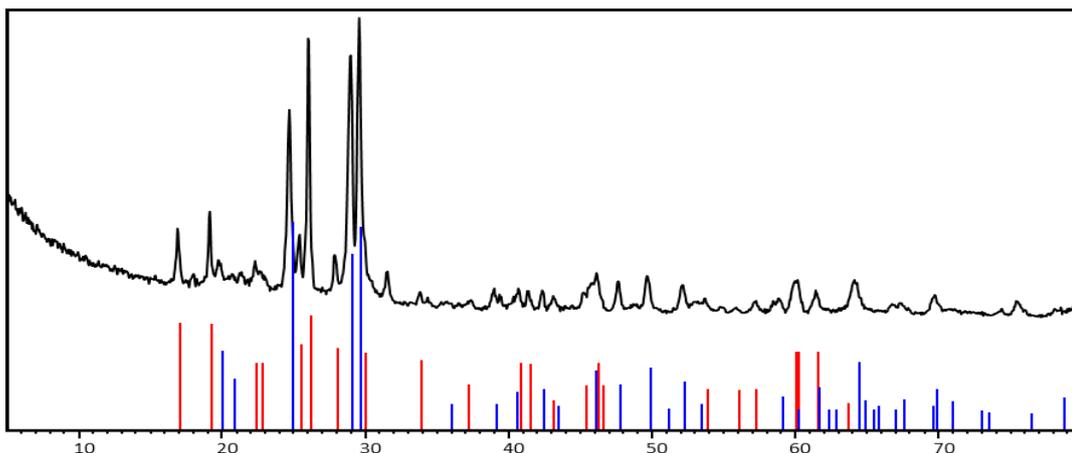


figura 4.13 Diffratogramma di raggi X del sistema GB4_C.

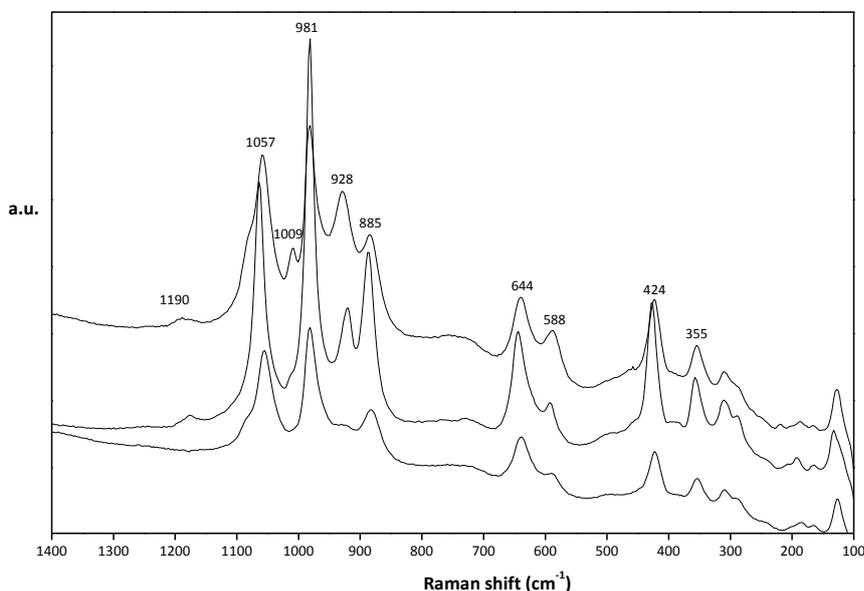


figura 4.14 Spettri Raman del sistema GB4_C.

Entrambe le caratterizzazioni hanno indicato un notevole cambio nella struttura del catalizzatore, portando all'ossidazione totale del $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. Si è dunque scelto di abbandonare questa via di sintesi in quanto è fortemente deleteria per il catalizzatore.

4.3.2.2 GB5_C

Dal risultato ottenuto precedentemente con il GB4, si è pensato di utilizzare la tecnica di *incipient wetness impregnation*. A differenza del GB4, il GB5_C è stato sottoposto ad un processo di calcinazione ad una temperatura inferiore e in atmosfera controllata così da evitare fenomeni di ossidazione indesiderati del catalizzatore. La prima valutazione effettuata è stata rivolta alla determinazione della struttura cristallina e dell'area superficiale. La misura di quest'ultima, eseguita con metodo BET, ha evidenziato che la suddetta tecnica di preparazione non ha influenzato le proprietà iniziali del materiale poiché l'area superficiale specifica del VPP DuPont di partenza è di $40 \pm 4 \text{ m}^2/\text{g}$, mentre quella del GB5_C mostra solo una leggera diminuzione poiché corrisponde a $34 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$. Le caratteristiche strutturali sono ricavate dalle analisi di diffrazione a raggi X e spettroscopia Raman.

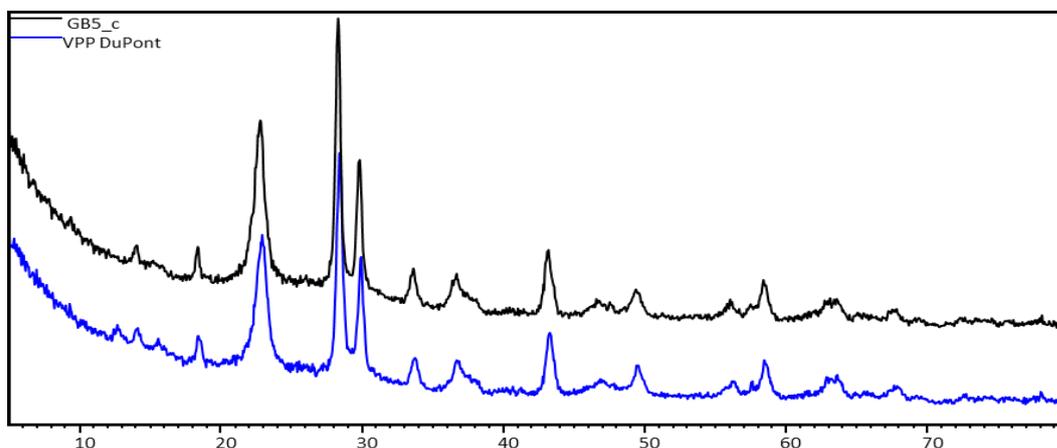


figura 4.15 Diffrattogramma di raggi X del sistema GB5_C (in nero) e del VPP DuPont (in blu).

Le fasi principali riconosciute in figura 4.15 sono quella attiva del $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. Confrontando il diffrattogramma del GB5_C (nero) con quello del solo VPP DuPont (blu), entrambi mostrano gli stessi riflessi riconducibili alla medesima fase cristallina del $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. Non si osserva alcuna fase riconducibile al sistema MgO, ciò può derivare dalla formazione di domini cristallini di dimensioni piccole e quindi non rilevabili mediante l'impiego di questa tecnica.

Gli spettri Raman sono riportati in figura 4.16 confermano le informazioni ottenute dalla diffrazione a raggi X, poiché sono presenti le medesime bande riportate in figura 4.4.

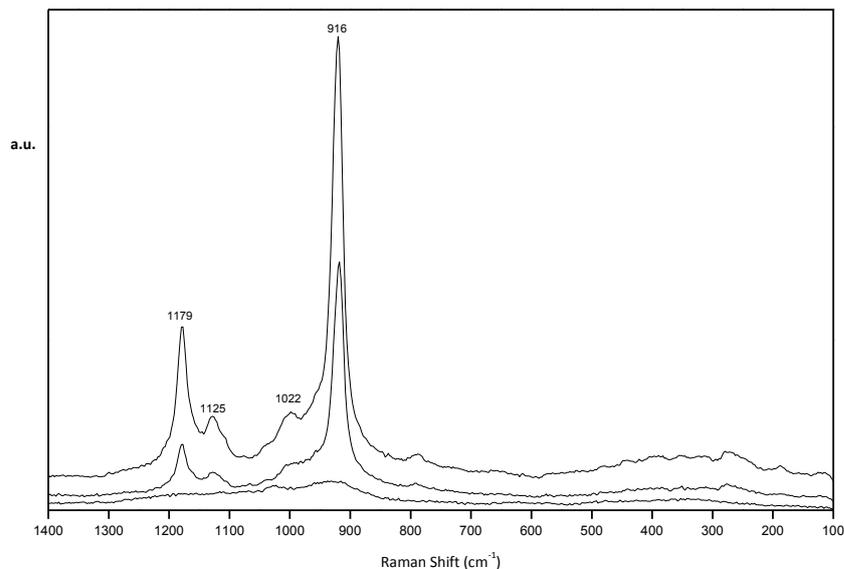


figura4.16 Spettri Raman del sistema GB5_C

I risultati ottenuti dai test catalitici condotti sul catalizzatore multifunzione GB5_C sono riportati in figura 4.16. A differenza degli altri catalizzatori, in questo caso sono stati condotti dei test catalitici mantenendo la temperatura di 340 °C e variando altri parametri operative, come la frazione molare di ossigeno e il tempo di contatto. È però necessario sottolineare la completa conversione dell'etanolo in tutti i test condotti, indice della piena attività catalitica del sistema. Il primo test è stato condotto con miscela di alimentazione composta dall'1% EtOH, 20% O₂ e 79% N₂ e τ pari a 1,3 g·s/mL ha mostrato una selettività in etilene, ma anche l'assenza di intermedi C₄ e l'elevata presenza di CO_x. Tali risultati fanno ipotizzare che quest'ultimi derivino da processi di combustione dei precedenti; per tale motivo si è scelto di diminuire la frazione molare di O₂ nell'alimentazione, passando dal 20% al 4%. Dai risultati ottenuti, si osserva un incremento della selettività in etilene, una diminuzione della selettività in CO₂; ciò deriva da un minore ambiente ossidante che permette di favorire selettivamente il processo di disidratazione. Si osservano anche piccole quantità di acido acetico, ciò fa ipotizzare alla formazione di acetaldeide la quale, come visto nei sistemi precedenti, in presenza di un ambiente poco ossidante viene trasformata selettivamente in acido acetico, mentre in condizioni fortemente ossidanti viene trasformata in CO e CO₂. Per quanto riguarda la selettività in CO, il suo valore resta costante, ciò fa ipotizzare derivi sia da processi di decarbonilazione di molecole come l'acetaldeide o altri intermedi e non solamente da quelli di combustione come accade nella maggior parte dei casi. Infine è necessario sottolineare, anche in questa prova, l'assenza di molecole C₄. Si è dunque scelto di

diminuire il tempo di contatto per cercare di minimizzare la formazione di CO e determinare i possibili intermedi che ne portano la formazione.

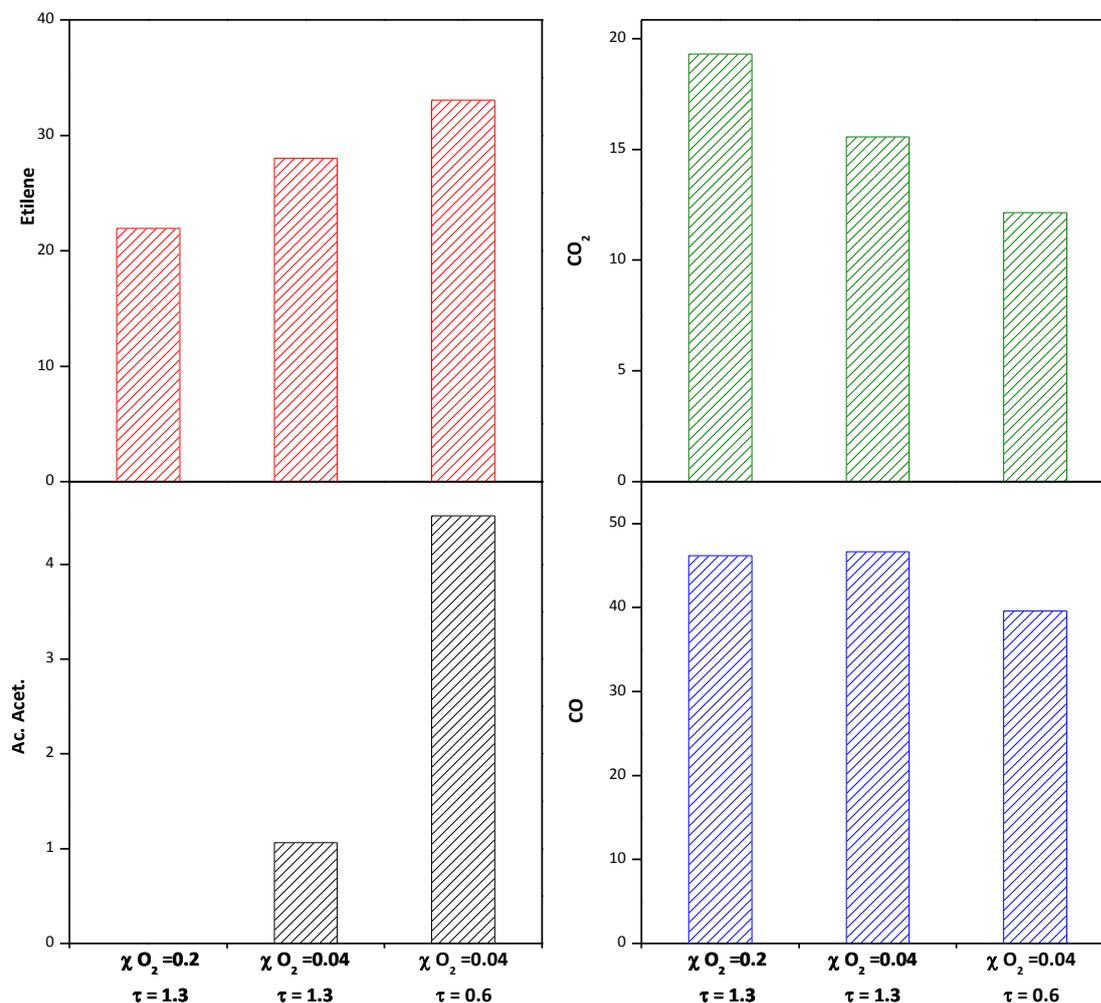


figura 4.16 Effetto della frazione molare di O₂ alimentata e del tempo di contatto sul catalizzatore multifunzionale (GB5_C) a 340°C e 1% di EtOH

Dai risultati riportati nell'ultimo istogramma, si osserva una netta diminuzione della selettività in CO e CO₂ ed un incremento nella selettività in acido acetico ed etilene. Questi risultati mostrano come l'etilene e l'acido acetico derivano da due reazioni parallele, la prima disidratativa che porta alla formazione dell'olefina, mentre la seconda è ipotizzabile che derivi da un primo processo di deidrogenazione dell'etanolo ad acetaldeide e la sua successiva ossidazione ad acido acetico. Per quanto riguarda la CO₂, quest'ultima può derivare da un processo di combustione sia dell'etilene che dell'acetaldeide ed acido acetico. Mentre, il CO, è plausibile che derivi quasi esclusivamente da processi di decarbonilazione sia dell'acetaldeide che dell'acido acetico. Infatti è possibile notare dai grafici, come la misura con cui diminuisce la

selettività in CO in quest'ultima prova corrisponda a quella con cui aumenta quella dell'acido acetico (~ 3.5 punti percentuali).

Confrontando i risultati del GB5_C con il solo VPP Dupont si osserva una minore selettività in etilene attribuibile al processo di deposizione, poiché non è da escludere un processo di scambio ionico tra gli ioni H^+ e Mg^{2+} , ma anche dalla formazione dei microdomini che riducono l'accessibilità ai siti acidi propri del VPP. Per quanto riguarda il CO, questo mostra un notevole incremento derivante, da come visto precedentemente, da processi di decarbonilazione di acido acetico e acetaldeide. Quindi tale sistema sembra prediligere il processo di deidrogenazione piuttosto che quello di disidratazione.

	Conv (%)	Selettività (%)			
		EtOH	Etilene	Ac. Acet	CO
VPP DP	100	67	1	18	14
GB5_C	100	25	0	53	22

tabella 4.3 Risultati dei test catalitici su GB5_C e VPP DuPont a 340°C con alimentazione 1%EtOH, 20%O₂, 79%N₂ e τ di 1.3g·s/ml

5. Conclusioni

Il continuo esaurimento delle risorse petrolifere, l'incremento dell'inquinamento atmosferico, la sempre più crescente domanda di materie, sta portando allo studio nuovi processi per la produzione di *chemicals* e *fuel* basati sull'utilizzo di fonti rinnovabili. Tra le molecole di interesse, un ruolo centrale ce l'ha l'anidride maleica (AM) poiché, grazie alla presenza di 3 gruppi funzionali (un'insaturazione e due gruppi carbossilici) trova impiego nella produzione di polimeri, in particolare come monomero per resine poliestere e come agente reticolante nelle resine alchidiche. Trova anche utilizzo nella produzione di altri *chemicals* a maggior valore, come acido succinico, THF e 1,4 butandiolo. L'importanza di tale molecola è evidenziata anche dal incremento continuo della sua produzione e nel consumo mondiale. Attualmente la produzione di AM si basa su processi di ossidazione selettiva di benzene e *n*-butano, per tale motivo negli ultimi anni sono stati condotti degli studi di processi basati sull'utilizzo di molecole derivanti da fonti rinnovabili. Le molecole finora studiate sono state la furfurale, il 5 idrossimetil furfurale e il 1-butanololo. Tutte e tre presentano degli svantaggi, soprattutto per quanto riguarda l'aspetto economico, poiché il loro prezzo di mercato è nettamente superiore a quello del *n*-butano. È dunque necessario cercare di sviluppare un processo basato su una molecola derivabile da fonti rinnovabili e che abbia un basso costo. Una delle possibili molecole è l'etanolo in quanto il suo prezzo ha ormai raggiunto valori comparabili con il *n*-butano.

È nota in letteratura la possibilità di trasformare l'etanolo in molecole a 4 o più atomi di carbonio, come 1,3 butadiene (processo Lebedev) e 1-butanololo (processo Guerbet) mediante reazione in fase gas con ossidi con caratteristiche acido/base. Sia 1,3 butadiene che il 1-butanololo possono essere trasformati in AM.

Questa tesi si è dunque prefissato l'obiettivo di studiare un processo in fase gas che permettesse la trasformazione dell'etanolo in AM mediante differenti approcci impiantistici.

Il primo sistema studiato è stato quello *a cascata* utilizzando come primo letto un ossido misto di Mg e Si (MS2_L) e come secondo letto il VPP DuPont. Prima di effettuare tale studio si è determinata la reattività dei singoli letti. L'ossido Mg/Si è stato testato prima nelle sue condizioni di lavoro ottimali, ovvero alta temperatura (400°C) e ambiente riducente, poi nelle condizioni di lavoro ottimali per il VPP DuPont, ovvero bassa temperatura (340°C) e ambiente ossidante, poiché nel sistema "a cascata" si sarebbe comunque lavorato in atmosfera di O₂. In aria esso ha mostrato una maggiore conversione dell'etanolo, ma è stato meno selettivo nella produzione di composti C₄ e non ha prodotto 1,3-butadiene. Lo studio preliminare fatto sul VPP DuPont è stato improntato sulla valutazione dell'effetto della temperatura. In questo caso la conversione dell'etanolo è stata sempre unitaria e la selettività maggiore sempre quella in etilene. Avendo valutato separatamente i due letti si è deciso che le prove sul sistema *a cascata* sarebbero state condotte alla temperatura di 340°C, in quanto a temperature inferiori verrebbe sfavorita la formazione degli intermedi C₄ e la loro ossidazione ad AM, mentre a temperature superiori verrebbero favoriti i processi di ossidazione totale a CO e CO₂. Successivamente si è passati allo studio del sistema *a cascata* che, seppur con basse selettività, ha portato alla formazione di anidride maleica, confermando la validità del doppio letto catalitico per un unico reattore. Le basse selettività ottenute nella produzione di composti C₄ e trasformazione di quest'ultimi in AM si è attribuita principalmente alle differenti condizioni ottimali in cui devono lavorare i catalizzatori scelti, MgO-SiO₂ e VPP.

Per quanto riguarda l'utilizzo di un solo sistema catalitico multifunzionale sono state studiate due possibilità. La prima prevede l'utilizzo di un catalizzatore che possieda tutti i siti attivi nella struttura, mentre la seconda prevede l'utilizzo di un sistema di tipo "gerarchico". Per quanto riguarda la scelta del sistema multifunzionale, si è ipotizzato un catalizzatore di tipo Mg_x(VO)_{2-x}P₂O₇, cioè un pirofosfato di vanadile drogato con magnesio, inizialmente si è scelto di studiare il solo sistema Mg₂P₂O₇, così da determinare i prodotti ottenibili e decidere successivamente la composizione del sistema misto. I risultati hanno indicato una certa affinità con il sistema Mg/Si/O in quanto entrambi i catalizzatori sono più attivi nei confronti dell'etanolo a temperature più alte, entrambi sono selettivi a basse temperature in l'acetaldeide e a più alte temperature in etilene e su entrambi si osserva un'esigua formazione di CO_x anche ad alte temperature. È necessario dire però che non è stata notata alcuna presenza di prodotti C₄, quindi è possibile concludere che tale sistema, nelle condizioni in cui è stato testato, non permette

Conclusioni

la trasformazione dell'etanolo in AM, però sarebbe interessante, in una prospettiva futura, studiarne l'attività catalitica in ambiente riducente, simile a quanto visto per il sistema a base di Mg/Si/O, per determinare se è in grado di produrre C₄.

Si è poi effettuata la realizzazione e la valutazione del sistema "gerarchico", costituito esternamente da MgO-SiO₂ e internamente da VPP. Il tentativo più significativo in questo caso è stato ottenuto con il campione sintetizzato mediante "incipient wetness impregnation". Dai test catalitici condotti si è osservata l'assenza di AM e di prodotti C₄ e, confrontandolo con il VPP DuPont, una maggiore selettività in CO_x e una minore selettività in etilene. Dai test si è evinto che la maggiore selettività in CO deriva da un incremento dei processi di decarbonilazione, è dunque possibile ipotizzare che il sistema sia in grado di favorire la formazione di acetaldeide (molecola fondamentale nella sintesi di C₄ via processo Lebedev) rispetto all'etilene, ma che l'elevata presenza di siti redox, favorisce il processo di decarbonilazione e combustione. Questo lavoro di tesi rappresenta una prima indagine sulla produzione di AM in fase gas da etanolo. Non avendo altri esempi in letteratura si è partiti dall'impiego dei catalizzatori, ad oggi, separatamente noti nella trasformazione di etanolo a C₄ e nell'ossidazione selettiva di questi ad AM. E' dunque evidente la necessità di dare un seguito all'indagine iniziata alla luce dei risultati ottenuti con questo lavoro di tesi.

Per quanto riguarda il sistema a cascata, l'obiettivo futuro è trovare due catalizzatori tali da garantire elevata selettività in prodotti C₄ e AM che riescano a operare nelle medesime condizioni, soprattutto per quanto riguarda l'ambiente di reazione, che deve essere ossidante in quanto deve favorire l'ossidazione delle specie ad AM..

Per quanto riguarda il sistema multifunzionale, sarebbe opportuno procedere nell'ottimizzazione del processo di sintesi, sia per quanto riguarda il sistema multifunzionale, cercando di ottenere una fase pura, sia per quanto riguarda il sistema gerarchico, ottimizzando sia la sintesi via "incipient wetness impregnation", al fine di ottenere un'adeguata deposizione dello strato MgO sul VPP Dupont sia studiare nuove tecniche di sintesi e formatura, come per esempio lo spray-drying.

Bibliografia

1. <http://www.prnewswire.com/news-releases/global-maleic-anhydride-market-to-be-worth-42861-million-by-2019-509298051.html>.
2. **Na, A. Z.** *Maleic Anhydride Chain - World Market Overview*. Seul : OrbiChem, 2015.
3. **J.S.Plotkin, H.J.Coleman, A.Coker, M. Denué.** *Report Abstract/Maleic Anhydride*. s.l. : Nexant, Chemsystems, 2009.
4. **T. R. Felthouse, J.C.Burnett, B.Horrell, M.J. Mummey, Y.J. Kuo.** s.l. : Huntsmann Petrochemical Corporation, 2001.
5. **N. Harris, M. W. Tuck.** s.l. : Hydrocarbon Process, Int. Ed., 1990, Vol. 69, p. 79.
6. **J. R. Fernandez, A.Vega, F.V. Diez.** s.l. : Applied Catalysis, 2010, Vol. 376, p. 76-82.
7. s.l. : Green Chem, 2006, Vol. 8, p. 853-860.
8. **A.Corna, S. Iborra, A. Velty.** s.l. : Chemical reviews, 2007, Vol. 107, p. 2411-502.
9. **Z. Du, J. Ma, F. Wang, J. Liu, J. Xu.** s.l. : Green Chem, 2011, Vol. 13, p. 554.
10. **N. Alonso-Fagundez, M. L. Granados, R. Marsical, M. Ojeda.** s.l. : Chem Sustain Chem, 2012, Vol. 5, p. 1984-1990.
11. **WSLYFHCY, Chem.** s.l. : Chem Ind Eng Prog, 2009, Vol. 28, p. 10-19.
12. **D. R. Kreile, V. A. Slavinskaya, E. Y. Lukevits.** s.l. : Chem Heterocycl Compd, 1969, Vol. 5, p. 429-430.
13. **Trifirò, F.** s.l. : La Chimica & l'Industria, Giugno 2010, p. 96-101.
14. **B. G. Harvey, H. A. Meylemans.** s.l. : J. Chem. Technol. Biotechnol., 2011, Vol. 86, p. 2.
15. **G. Pavarelli, J. Valasquez Ochoa, A. Calderelli, F. Puzzo, F.Cavani, J.L. Dubois.** s.l. : ChemSusChem, 2015, Vol. 8, p. 2258.
16. **G. Centi, F. Trifiro, J. R. Ebner, V. Franchetti.** s.l. : Chem. Rev, 1988, Vol. 88, p. 55-80.
17. **F. Cavani, G. Centi, A. Riva, F. Trifirò.** s.l. : Catal. Today, Vol. 1, p. 17-26.
18. *Chemical Market Insight And Foresight Of N-Butanol.*
19. <http://www.nas.daq.com/markets/ethanol.aspx>.
20. **S. Kim, B. E. Dale, Biomass and Bioenergy, 2004, 26, 361-375.** s.l. : Biomass and Bioenergy, 2004, Vol. 26, p. 361-375.
21. **A. Chierigato, J. Valasquez Ochoa, C. Bandinelli, G.Fornasari, F.Cavani, M. Mella.** s.l. : ChemSusChem, 2015, Vol. 8, p. 377-388.
22. **J. Valasquez Ochoa, C.Bandinelli, O. VozniuK, A. Chierigato, A. Malmusi, C.Recchi, F.Cavani.** s.l. : Green Chem, 2015.

23. **F. Cavani, F. Trifirò.** 1994, ChemTech, p. 18.
24. **G. Centi, F. Trifirò, J. R. Ebner and V. Franchetti.** 55, s.l. : Chem. Rev., 1988, Vol. 88.
25. **F. Cavani and F. Trifirò, Appl. Catal. A: General, 88 (1992) 115.** 115, s.l. : Appl. Catal. A: General, 1992, Vol. 88.
26. **Sleight, R. M. Contractor and A. W.** 175, s.l. : Catal. Today, 1988, Vol. 3.
27. **Bordes, E.** s.l. : Catal. Today, 1993, Vol. 16, p. 27.
28. **C. C. Torardi, Z. G. Li, H. S. Horowitz, W. Liang, M. H. Whangbo.** s.l. : Trasformation of VOHPO₄·1/2H₂O to (VO)₂P₂O₇.
29. **K. Ait-Lachgar, M. Abon, J. C. Volta, J. Catal.** 383-390, 1997, Vol. 171.
30. **M. Bacchini, F. Cavani, F. Ghelfi, S. Ligi, S. Masetti, G. Mazzoni, F. Pierelli, F. Trifirò, Atti del congresso "Icheap-5" Firenze 20-23/5/2001, vol. I p. 117.** 117, 20-23/5/2001, Vol. 1.
31. **U. Rodemerck, B. Kubias, H. W. Zanthoff, M. Baerns.** s.l. : Appl. Catal, 1997, Vol. 153, p. 203.
32. **F. Cavani, F. Trifirò.** s.l. : Chem Tech, 1994, Vol. 24, p. 18.
33. **K. Ait-Lachgar, A. Tuel, M. Brun, J.M. Herrmann, J.M. Krafft, J.R. Martin, J.C. Volta.** s.l. : J. Catal, 1998, Vol. 177, p. 224.
34. **G. J. Hutchings, C. J. Kiely, M. T. Sananes-Schulz, A. Burrows, J. C. Volta.** s.l. : Catal. Today, 1998, Vol. 40, p. 273.
35. **E. V. Makshina, M. Dusselier, W. Janssens, J. Degrève, P. A. Jacobs, B. F. Sels.** s.l. : Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 7917–7953, 2014, Vol. 43, p. 7917-.
36. **W. Janssens, E. V. Makshina, P. Vanelderen, F. De Clippel, K. Houthoofd, S. Kerkhofs, J. a. Martens, P. a. Jacobs, B. F. Sels, ChemSusChem, 2014, 8, 994–1008.** s.l. : ChemSusChem, 2014, Vol. 8, p. 994-1008.