

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

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 catalizzatori a base di MgO drogati
con Ta₂O₅ nella reazione di riduzione del
furfurale

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Matteo Deimichei

RELATORE

Prof.ssa Stefania Albonetti

CORRELATORE

Dott. Lorenzo Grazia

Prof. Fabrizio Cavani

Anno Accademico 2016-2017

Abstract

Negli ultimi dieci anni, è stato dedicato un grande impegno allo sviluppo di processi riduttivi nel campo della valorizzazione della biomassa per la produzione sostenibile di biocarburanti, additivi e prodotti chimici. L'idrogenazione del trasferimento catalitico, che usa l'alcool come fonte di idrogeno, è un approccio interessante che evita sia di lavorare con H₂ in condizioni di alta pressione che di utilizzare catalizzatori costituiti da metalli preziosi. In questo lavoro è stata studiata la conversione in fase gas della furfurale, derivante dalla biomassa, in alcool furfurilico e 2-metilfurano, utilizzando metanolo come fonte di idrogeno per la reazione di H-transfer e catalizzatori Ta₂O₅ / MgO. I risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli precedentemente determinati con l'MgO puro, evidenziando che l'introduzione di ossido di tantalio lascia inalterata la capacità del catalizzatore di convertire il substrato alimentato mentre è stata ottenuta una distribuzione completamente diversa dei prodotti. In particolare il sistema drogato con il tantalio ha mostrato, a bassa temperatura, di catalizzare la formazione dell'acetale metilico della furfurale, denominato 2-(dimetossimetil) furano (DMEF), come principale co-prodotto in aggiunta alla FAL.

Abstract

Over the past decade, a great deal of effort has been devoted to developing reductive processes in the field of biomass valorization for the sustainable production of bio-fuel, additives and chemicals. Catalytic transfer hydrogenation, which uses alcohol as the hydrogen source, is an interesting approach that avoids the use of both high H₂ pressure and precious metal catalysts. In this work, the gas-phase conversion of biomass-derived furfural (FU) into furfuryl alcohol (FAL) and 2-methylfuran (MF), using methanol as the H-transfer agent and Ta₂O₅/MgO catalysts was studied. The obtained results were compared to the ones previously determined with the pristine MgO, highlighting that the introduction of tantalum oxide left unaltered the ability of the catalyst to convert the fed substrate while a complete different products distribution was obtained. In particular the tantalum doped system showed, at low temperature, to catalyze the formation of the methyl acetal of furfural, named 2- (dimethoxymethyl) furan (DMEF), as the main co-product in addition to FAL.

Parole chiave

Riduzione selettiva della furfurale

Catalizzatori a base di MgO e Ta₂O₅

Metanolo come fonte di idrogeno

Reazione di Hydrogen-Transfer

INDICE

Scopo della tesi	1
CAPITOLO 1. Valorizzazione delle biomasse	5
1.1 Introduzione.....	5
1.2 La bioraffineria integrata.....	6
1.3 Molecole piattaforma	9
1.3.1 5-idrossimetilfurfurale (HMF).....	10
1.3.2 2-furfuraldeide o furfurale (FU).....	11
1.4 Produzione di alcol furfurilico (FAL) e metil-furano (MF)	13
1.4.1 Produzione di alcol furfurilico (FAL).....	14
1.4.2 Produzione del 2-metilfurano (MF).....	17
CAPITOLO 2. Reazione di Hydrogen-Transfer.....	19
2.1 Introduzione.....	19
2.2 Reazione di MPV.....	19
2.2.1 Reazione di MPV utilizzando catalizzatori omogenei	21
2.2.2 Reazione di MPV utilizzando catalizzatori eterogenei.....	22
2.3 Prospettive.....	25
CAPITOLO 3. Catalizzatori basici.....	27
3.1 Introduzione.....	27
3.2 Catalisi basica in petrolchimica.....	28
3.3.1. Produzione Biodiesel	29
3.3.2. Depolimerizzazione lignina.....	31
3.3.3. Produzione acido lattico da carboidrati	32
3.3.4. Upgrade molecole bio-based mediante Hydrogen Transfer.....	32
CAPITOLO 4. Parte sperimentale.....	35
4.1 Introduzione.....	35
4.2 Materie prime utilizzate.....	35

4.2 Sintesi catalizzatore	36
4.3 Caratterizzazione dei catalizzatori.....	38
4.3.1 Diffrazione a raggi X (XRD).....	38
4.3.2 Determinazione dell'area superficiale (BET)	40
4.3.3 Microscopia elettronica a scansione SEM.....	41
4.3.4 Determinazione dell'acidità e della basicità totale TPD	44
4.4 Purificazione della furfurale	45
4.5 Impianto di laboratorio.....	46
4.5 Analisi della miscela di reazione.....	49
4.5.1 Analisi HPLC	49
4.5.2 Analisi GC	51
4.6 Elaborazione dei dati catalitici	51
4.7 Catalisi eterogenea e fenomeni di diffusione.....	52
CAPITOLO 5. Risultati e discussione	57
5.1 Introduzione.....	57
5.2 Sintesi dei sistemi catalitici	57
5.3 Caratterizzazione dei catalizzatori sintetizzati:	59
5.4 Test catalitici.....	67
5.4.1 Attività catalitica dell'ossido puro MgO.....	68
5.4.2 Effetto del Ta ₂ O ₅ : variazione della temperatura	71
5.4.3 Effetto del Ta ₂ O ₅ : prove a diverso tempo di contatto	84
5.4.4 Effetto del contenuto di Ta ₂ O ₅ :.....	89
5.5 Prove su supporto inerte	95
CAPITOLO 6. Conclusioni.....	99

Scopo della tesi

La necessità di fornire risposte concrete all'aumento dell'emissione di gas serra e far fronte al progressivo esaurimento delle riserve mondiali di petrolio ha spinto la comunità scientifica a trovare materie prime alternative a quelle tradizionali di natura fossile.

Attualmente le biomasse sono l'alternativa più promettente per la produzione di prodotti chimici e carburanti da fonti rinnovabili^{1,2}. Tuttavia il loro utilizzo ha suscitato diverse polemiche di natura etica, per esempio per quanto riguarda la produzione di bio-etanolo, che si ottiene principalmente utilizzando come materie prime barbabietole e canna da zucchero³. All'interno di questo contesto si sono inserite in modo preponderante le biomasse di seconda generazione o più comunemente chiamate biomasse lignocellulosiche. I principali vantaggi di quest'ultime sono di tipo logistico, a causa della loro elevata disponibilità, in quanto presente in quasi tutte le piante, ed etico, non essendo in conflitto con scopi agro-alimentari come mais, barbabietola ecc...⁴. L'idrogenazione dei derivati delle biomasse è una reazione chiave nell'upgrade di tali molecole. In questo contesto, la 2-furfurale (FU), ottenuta in scala industriale attraverso una idrolisi-deidratazione dell'emicellulosica contenuta nelle biomasse lignocellulosiche^{5,6}, è un precursore chiave per la sintesi di derivati con applicazioni nell'industria polimerica e di carburanti⁷. In particolare è possibile idrogenare il gruppo aldeidico di tale molecola ottenendo così il corrispondente alcol, l'alcol furfurilico (FAL), e successivamente il 2-metilfurano (MF). Il FAL è un importante intermedio nell'industria polimerica per la produzione di resine termostatiche resistenti ad acidi e basi, resine liquide per il potenziamento delle ceramiche e nella sintesi di fibre sintetiche. Inoltre è utilizzato come intermedio nella sintesi di lisina, vitamina C, lubrificanti, agenti disperdenti e plasticizzanti⁸. Il MF invece oltre ad essere principalmente noto nell'ambito dei biocarburanti in quanto presenta caratteristiche simili a quelle dell'etanolo e della benzina a 95 ottani, viene utilizzato come intermedio per la produzione di pesticidi, profumi e come farmaco contro la malaria⁹. In letteratura sono riportati numerosi processi che permettono di ottenere questi due prodotti, i quali usano H₂ come agente riducente, a cui sono associate problematiche di sicurezza e gestione degli impianti¹⁰. Inoltre, i catalizzatori tradizionalmente utilizzati per la produzione di tali molecole

presentano caratteristiche che incidono negativamente sulla sostenibilità dei processi nei quali vengono impiegati, come ad esempio la tossicità¹¹, la scarsa selettività¹² e la rapida disattivazione¹³. In questo contesto si inserisce la reazione di Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV), messa a punto negli anni '20 e che prende il nome dagli omonimi scopritori¹⁴. Questa reazione offre un approccio alternativo nella riduzione di aldeidi e chetoni ad opera di un agente donatore di idrogeno evitando l'utilizzo di H₂ molecolare. Nei laboratori di Sviluppo dei Processi Catalitici, all'interno dei quali ho svolto la mia attività di tesi, è stata riposta una particolare attenzione alla riduzione in fase liquida della furfurale, utilizzando metanolo come fonte di idrogeno ed in presenza di diversi sistemi catalitici quali MgO, CaO, SrO, FeVO₄^{15,16,17} senza fare ricorso all'idrogeno molecolare, utilizzando un processo di H-transfer¹⁸. La reazione è stata inizialmente condotta in fase liquida, utilizzando come catalizzatore MgO e metanolo come fonte di idrogeno, ottenendo nelle condizioni ottimali di reazione (160°C) una conversione della furfurale pari al 100% e 100% di selettività in alcol furfurilico. In fase liquida però la reazione presenta delle limitazioni operative dovute all'aumento della pressione a causa dell'ebollizione del metanolo rendendo impossibile ulteriori aumenti di temperatura. Lavorando in fase gas si ha il vantaggio di poter esercitare condizioni più blande (pressione atmosferica) andando a valutare in modo più approfondito l'effetto della temperatura e di lavorare con una maggiore produttività intrinseca per via dell'utilizzo di un processo in continuo. In letteratura viene inoltre riportato come acidi di Lewis possono essere impiegati nella reazione di MPV per la riduzione dell'HMF e della FU^{19,20}. Avendo preso coscienza degli effetti di acidi di Lewis e di ossidi basici nella reazione di H-transfer si è pensato di studiare un sistema catalitico in cui fosse presente un effetto sinergico di queste due tipologie di catalizzatori.

Lo scopo del mio lavoro di tesi è stato quello di studiare il sistema catalitico costituito da MgO ad elevata area superficiale drogato con Ta₂O₅ nel processo in continuo di riduzione in fase gas della furfurale (FU) ad alcol furfurilico (FAL) e metilfurano (MF), sfruttando il meccanismo H-transfer attraverso l'utilizzo di metanolo come fonte alternativa di idrogeno. Il lavoro è stato strutturato in modo da confrontare l'attività catalitica del catalizzatore costituito dai due ossidi con quella dell'MgO puro studiato in precedenza per la medesima reazione e di valutare l'influenza delle principali variabili operative come l'effetto della

temperatura di reazione, del tempo di contatto del tempo di reazione e del contenuto di Ta_2O_5 sull'attività del sistema in modo da avere una visione d'insieme dei fenomeni che intervengono durante la reazione quanto più ampia e dettagliata possibile.

CAPITOLO 1. Valorizzazione delle biomasse

1.1 Introduzione

Negli ultimi decenni il continuo incremento del fabbisogno globale di prodotti derivanti dall'industria petrolchimica e dalle fonti fossili, con un conseguente aumento delle emissioni di CO₂, ha indotto la comunità scientifica a trovare delle alternative rinnovabili per la produzione di prodotti chimici e carburanti^{21,22}. Ad oggi oltre il 75% dell'energia prodotta a livello globale deriva da fonti fossili come carbone, petrolio e gas naturale²³. Uno degli ambiti più interessanti, ma certamente non l'unico nella nascente **green chemistry**, è l'utilizzo di biomasse per la produzione di combustibili (*biofuels*) e di sostanze chimiche di base (*bioproducts*) in sostituzione alle tradizionali materie prime di origine fossile. Infatti, l'utilizzo di materiali derivanti da fonti rinnovabili comporta un calo delle emissioni di CO₂ nell'atmosfera poiché essa è parte della rigenerazione delle biomasse. Tenendo conto di questo, la sfida della comunità scientifica sarà quindi quella di sviluppare dei nuovi processi, sostenibili sia da un punto di vista ambientale, che da un punto di vista economico (creando prodotti di lavorazione competitivi sul mercato), per la conversione dei derivati delle biomasse in carburanti e prodotti chimici ad alto valore aggiunto. Una delle conseguenze maggiori di questa transizione sarà quella di delocalizzare l'approvvigionamento delle materie prime che, per quanto riguarda le importazioni di greggio in Europa, è determinato da pochi paesi del Medio Oriente, del Nord Africa e dell'Ex URSS²⁴, creando così maggiore occupazione e valorizzando le aree locali. La comunità europea, attraverso il progetto Horizon 2020, si è posta l'obiettivo dello sviluppo della bioeconomia come elemento chiave per una crescita "intelligente e verde" dei Paesi europei "in grado di riconciliare la sicurezza alimentare con lo sfruttamento sostenibile delle risorse rinnovabili a fini industriali garantendo al contempo la protezione dell'ambiente"²⁵. Per quanto riguarda gli Stati Uniti, dove nel 2010 per soddisfare la domanda di carburanti sono stati raffinati 7 miliardi di barili di petrolio²⁶, un comitato consultivo, il Department of Energy (DOE), ha predetto che entro il 2030 il 20% dei carburanti ed il 25% dei prodotti chimici potrebbe essere prodotto da biomasse lignocellulosiche²⁷.

Al momento è possibile suddividere le biomasse in tre differenti gruppi (prima, seconda e terza generazione) che si differenziano in base alla natura della materia prima e della tecnologia utilizzata per la loro produzione. Non tutte le biomasse però godono della stessa attenzione da parte della comunità scientifica, infatti, sebbene quelle di prima generazione (1G), come ad esempio mais, barbabietola da zucchero o semi oleosi commestibili abbiano un grande potenziale, esse posseggono svariate ed importanti problematiche di carattere economico ed ambientale come ad esempio la competizione di terreni adibiti alla coltivazione di biomassa per la bio-production con terreni utilizzabili per produzioni agro-alimentari. Le piattaforme di seconda generazione (2G) utilizzano come materia prima biomassa ligninocellulosica e semi oleosi non commestibili che possono essere utilizzate a livello industriale realizzando coltivazioni intenzionali a rapida crescita (ciclo breve di carbonio)²⁸ su terreni non utilizzabili per scopi agro-alimentari o, meglio ancora, valorizzando biomasse di scarto generate dalla produzione di colture commestibili (paglia di grano, paglia di mais, bagassa della canna da zucchero, lolla di riso, ecc...) Infine esistono biomasse basate sulla coltura di alghe, dette di terza generazione (3G), che non competono con l'utilizzo seminativo o alimentare ma dispongono di quantitativi molto bassi tale da rendere questa filiera ancora poco attraente dal punto di vista economico^{29,30}. Ad oggi la nuova e promettente bio-economy sta concentrando le sue risorse sul pieno utilizzo delle biomasse lignocellulosiche di seconda generazione per la produzione di prodotti chimici e carburanti più sostenibili.

1.2 La bioraffineria integrata

Come introdotto precedentemente, la sfida principale per la bioraffineria consiste nel produrre carburanti (es. biodiesel, bioetanolo) integrando la produzione prodotti chimici e materiali ad alto valore aggiunto utilizzando biomasse come materia prima, sfruttando coprodotti e sottoprodotti del ciclo produttivo e garantendo un maggiore ritorno economico rispetto ai soli biocarburanti³⁰. Per implementare ulteriormente e rendere così più remunerativo il ciclo produttivo si cerca di ottimizzare il rapporto fra gli input (energia, acqua e materie prime) e gli output (energia, sostanze di scarto, trattamenti delle emissioni e delle acque reflue) del processo^{31,32}. In Figura 1.1 viene illustrato lo schema semplificato di

funzionamento di una bioraffineria integrata, impianto nel quale viene integrata la conversione delle biomasse alla produzione di combustibili, calore e prodotti chimici ad elevato valore aggiunto³³.

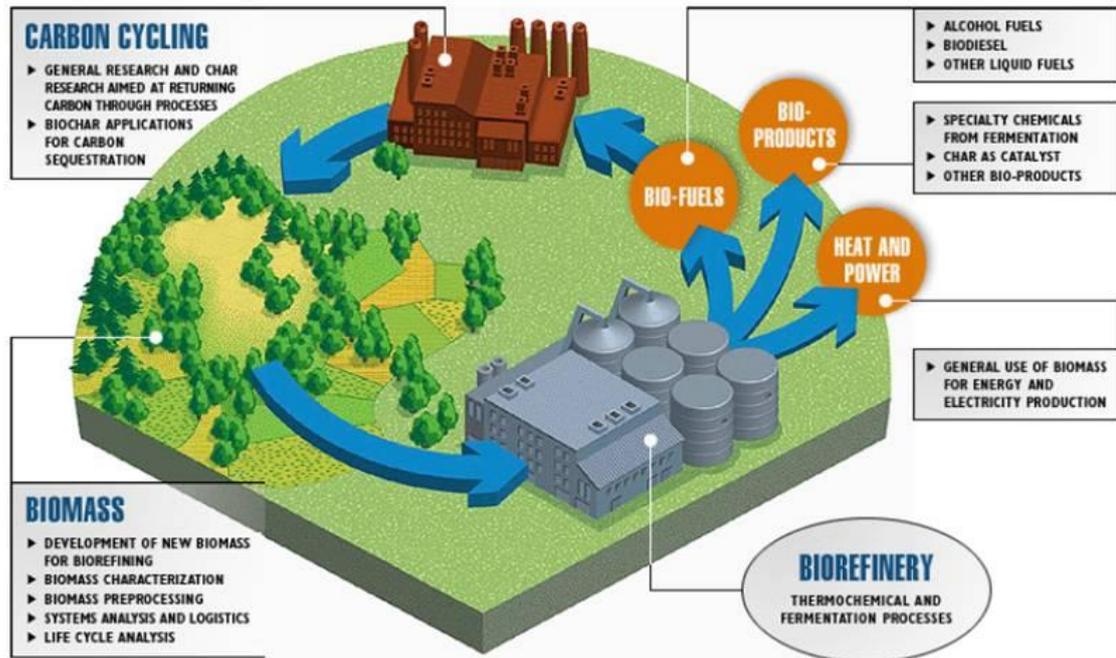


Figura 1.1. Schema semplificato del ciclo produttivo alla base della bioraffineria.

Lo scopo che si radica quindi alla base di una raffineria integrata è quindi quello di sostituire a fonti non rinnovabili materia prima rinnovabile, creando così un circuito positivo che consenta di valorizzare ed inserire nella filiera produttiva di composti utili all'uomo coprodotti, sottoprodotti e prodotti di scarto. Un ulteriore grande vantaggio nell'utilizzare biomassa come materia prima consiste nel fatto che le molecole piattaforma che possono essere ricavate dal processo possiedono, spesso, un elevato grado di funzionalizzazione; questo comporta una diminuzione del numero di passaggi di sintesi per l'ottenimento di specifiche molecole target rispetto a processi che hanno come punto di partenza building block derivanti da fonti di tipo fossile, con un conseguente calo del numero di sottoprodotti³⁴. Nonostante si potrebbe considerare la bioraffineria e la raffineria come due processi analoghi per la trasformazione delle materie prime negli intermedi destinati alla produzione di prodotti chimici e carburanti³⁵, i due processi ed i prodotti finali ottenuti sono contraddistinti da proprietà e strutture chimiche molto divergenti fra loro. Un esempio lo si può trovare nell'elevato contenuto di ossigeno nelle molecole piattaforma derivanti da biomasse; questa potrebbe essere una caratteristica positiva per la sintesi di biochemicals, in quanto ne

potrebbe facilitare il coinvolgimento in numerose reazioni di sintesi, ma potrebbe essere d'altro canto deleterio per quanto concerne la produzione di carburanti che, come per quelli tradizionali (ottenuti dalla distillazione frazionata del petrolio), posseggono un tenore di ossigeno pressoché nullo^{36,37}. Uno dei principali svantaggi relativi all'utilizzo di risorse rinnovabili per la produzione di biocarburanti e prodotti chimici in un impianto di bioraffineria sta nel fatto che i processi di trasformazione non sono sostenibili dal punto di vista economico. Infatti, i processi termocatalitici relativi la trasformazione di sostanze fossili in carburanti sono stati sviluppati da circa un secolo, subendo così sviluppi e ottimizzazioni che hanno permesso la costruzione di grandi impianti dall'elevata produttività. Per compensare questo svantaggio è stato ideato il concetto di bioraffineria integrata, ovvero impianti chimici che sfruttano materie prime rinnovabili come input ma che affiancano ai processi di produzione di biocarburanti e energia, economicamente in perdita per il sito produttivo, impianti di produzione di prodotti chimici ad elevato valore aggiunto che sono invece remunerativi dal punto di vista economico consentendo di ottenere un bilancio economico complessivo positivo. Di seguito vengono riportate le principali operazioni compiute in bioraffineria; nello specifico in questi impianti le biomasse possono essere convertite in:

- gas di sintesi e bio-oli attraverso processi di gassificazione o pirolisi. Questi ultimi richiedono però energia e risulta quindi necessario fare prima un'analisi del ciclo di vita per valutarne la sostenibilità;
- prodotti chimici di elevato valore aggiunto attraverso processi catalitici, partendo da carboidrati, ad esempio, glucosio e saccarosio;
- prodotti chimici mediante nuove vie di sintesi, basate su reazioni in singolo stadio, per ridurre drasticamente i costi di processo.

Attualmente vi è inoltre un grande interesse nello studio di nuove tecnologie e reazioni semplici per la conversione di biomasse a sostanze che possono essere utilizzate per ottenere prodotti chimici di vasto interesse industriale, al fine di rendere la bioraffineria del futuro simile all'industria petrolchimica del presente²³.

Negli ultimi anni è stata stilata una lista dei 12 più importanti building blocks derivanti dalla trasformazione di zuccheri (Figura 1.2); questi composti possono essere trasformati in un elevato numero di prodotti utilizzabili nell'industria di polimeri, utilizzandoli direttamente come monomeri, o come carburanti^{38,39}.

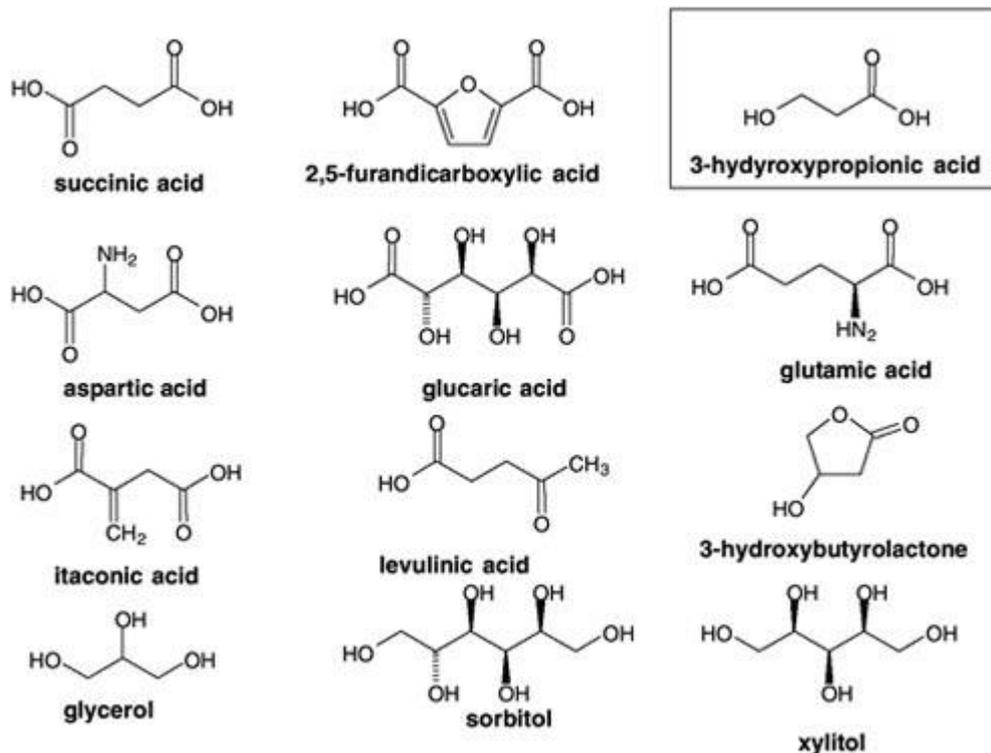


Figura 1.2: lista dei più promettenti building block derivanti dalla trasformazione degli zuccheri.

1.3 Molecole piattaforma

Al giorno d'oggi le molecole piattaforma che stanno promuovendo la *chimica bio-based* sono quelle derivanti da biomassa lignocellulosica. La lignocellulosa è un materiale fibroso naturale presente in tutte le piante e per questo disponibile in grandi quantità³⁰. Essa è principalmente composta due polimeri naturali: cellulosa (40-45%), costituita da unità β -D-glucosio, e emicellulosa (25-35%) contenente xilosio, glucosio, arabinosio, mannosio e galattosio^{40,41}. Questi carboidrati polimerici sono protetti da un ulteriore polimero: la lignina (15-20%)⁴². Attualmente una famiglia di molecole piattaforma sulla quale si sta incentrando notevole interesse è quella dei furani⁴³. Come riportato in Figura 1.3 i principali componenti di questa famiglia sono due: la furfurale (FU) e il 5-idrossimetilfurfurale (HMF), entrambi ottenuti rispettivamente per disidratazione acido catalizzata di zuccheri C₅ e C₆, ottenuti a loro volta per idrolisi di emicellulosa e cellulosa.

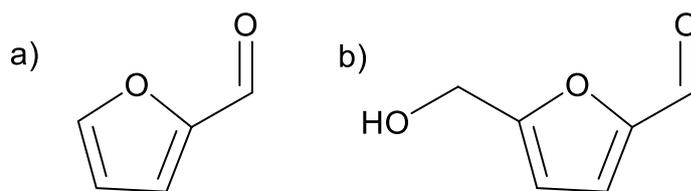


Figura 1.3: (a) Furfurale (FU) e (b) 5-idrossimetilfurfurale (HMF).

1.3.1 5-idrossimetilfurfurale (HMF)

Come menzionato in precedenza, a causa della sua elevata reattività e della sua polifunzionalità data dalla presenza di un gruppo aldeidico, da un gruppo alcolico e da un anello furanico, l'HMF rappresenta una delle molecole piattaforma su cui la comunità scientifica sta focalizzando la sua attenzione. Queste caratteristiche rendono infatti questa molecola un ottimo materiale di partenza per la produzione di macrocicli, polimeri termoresistenti e precursori per l'industria farmaceutica⁴⁴. Attualmente sono riportate diverse procedure di sintesi dell'HMF⁴⁵. Una possibile via di sintesi di questo composto furanico consiste nella disidratazione in ambiente acido dei monosaccaridi esosi che vengono ricavati attraverso il processo di idrolisi acido-catalizzato della parte cellulosa della lignocellulosa. Tuttavia tali processi non hanno ancora trovato impieghi su scala industriale e questo è dovuto alle difficoltà riscontrate nel processo di isolamento e separazione del prodotto finale⁴⁶. Come accennato, a causa della polifunzionalità di questa molecola è possibile eseguire su di essa svariate strategie di upgrade costituite principalmente da reazioni di ossidazione e riduzione selettiva dei gruppi funzionali, alcolico ed aldeidico, presenti sull'anello furanico.

Un esempio di reazione di ossidazione selettiva è quella che prevede la trasformazione dell'HMF nel suo corrispondente diacido, l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), utilizzabile come monomero di partenza per la produzione di poliesteri. In particolare l'FDCA può essere utilizzato come sostituto dell'acido tereftalico, utilizzato nella produzione del PET, per produrre il polietilenefuranoato (PEF). Tale polimero è il corrispondente poliestere nel quale l'unità aromatica dell'acido tereftalico viene sostituita da quella furanica dell'FDCA⁴⁷. In letteratura sono riportate differenti procedure sintetiche, in catalisi eterogenea, per la produzione dell'FDCA a partire dall'HMF; in Figura 1.4 **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** sono riportati i principali passaggi tramite i quali avviene la reazione:

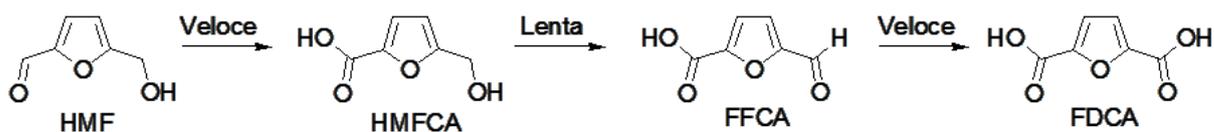


Figura 1.4: Schema di ossidazione della 5-idrossimetilfurfurale al corrispondente diacido

Per quanto riguarda le reazioni di riduzione dei gruppi funzionali, la maggior parte dei processi si focalizzano sulla possibilità di ridurre completamente entrambi i gruppi funzionali, sia quello alcolico che quello aldeidico, al fine di ottenere il 2,5-dimetilfurano (DMF), molecola che trova applicazione nel campo dei biocarburanti per via del suo elevato contenuto energetico, elevato numero di ottano e bassa solubilità in acqua⁴⁸.

1.3.2 2-furfuraldeide o furfurale (FU)

La furfurale o 2-furaldeide viene considerata, assieme all'HMF, la capostipite della famiglia dei composti furanici derivanti dalle biomasse. Tale molecola ha acquisito negli ultimi anni, ed in particolare nel corso dell'ultimo decennio, un ruolo sempre più centrale nello scenario delle molecole piattaforma, così come testimoniato dal lavoro di Bozell et al.⁴³, che nel 2010 ha implementato la lista di molecole piattaforma elaborata da Werpy e Petersen per conto del Dipartimento dell'Energia degli USA⁴⁹, introducendo la furfurale nel novero di molecole piattaforma di primario interesse scientifico/tecnologico e questo grazie anche alla sua produzione di quasi 450000 tonnellate annue, di cui circa il 50% in Cina⁵⁰.

A livello industriale, la furfurale viene sintetizzata esclusivamente a partire da materie prime rinnovabili, questo a causa della scarsa competitività economica dei processi basati su materie prime di origine fossile, come ad esempio l'ossidazione catalitica degli 1,3-dieni⁵¹. Il nome deriva dal latino *furfur* che significa crusca in quanto si ottiene principalmente da zuccheri quali xilosio e arabinosio (a cinque atomi di carbonio) presenti in pannocchie di mais, crusca, avena, canna da zucchero, ecc. Il processo tradizionale per la produzione della furfurale è basato sull'utilizzo di catalizzatori acidi omogenei come HCOOH, CH₃COOH, HCl, H₂SO₄, HNO₃ e H₃PO₄ in soluzione acquosa^{52,53,54}. Questi catalizzatori acidi omogenei presentano delle problematiche, sono infatti molto corrosivi e possono creare alti rischi per l'ambiente^{55,56}. Recentemente sono stati effettuati numerosi studi utilizzando acidi solidi, acidi di Lewis e svariati solventi (come ad esempio liquidi ionici con lo scopo di adempiere a queste problematiche rendendo così il processo

più ecosostenibile. Ad esempio, O'Neill et al.⁵⁷ ha studiato la deidratazione dello xilosio utilizzando H-ZSM-5 come catalizzatore e riuscendo ad ottenere una resa in furfurale del 46% dopo 18min a 200°C.

Questa importante aldeide eteroaromatica trova numerosi impieghi grazie alle sue eccezionali *proprietà fisiche*. Essa è sfruttata come solvente selettivo: per rimuovere gli aromatici da oli lubrificanti, migliorando così il rapporto della viscosità in funzione della temperatura, per rimuovere aromatici da combustibili diesel, migliorando le proprietà di accensione, e per formare polimeri reticolati. Inoltre, è stato utilizzato anche come fungicida efficace e come inibitore per la crescita di fuliggine nel grano^{58,59}. Questa molecola piattaforma attira molto interesse da parte della comunità scientifica anche grazie alle sue *proprietà chimiche* essendo di fatto una molecola polifunzionale, la furfurale possiede infatti un gruppo aldeidico ed un anello furanico che grazie alle sue insaturazioni coniugate può essere sfruttato, tramite processi di upgrade, per ottenere molecole ad elevato valore aggiunto⁶⁰, come riportato in Figura 1.5:

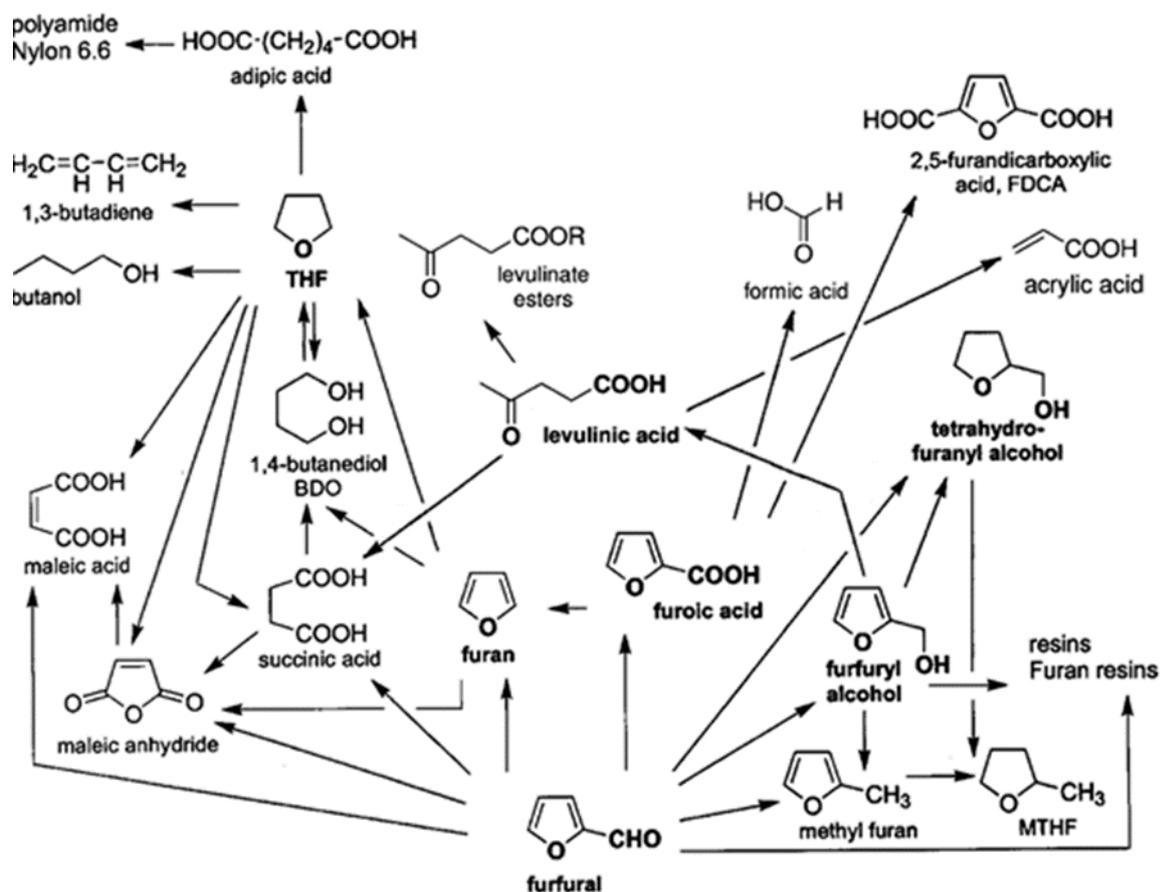
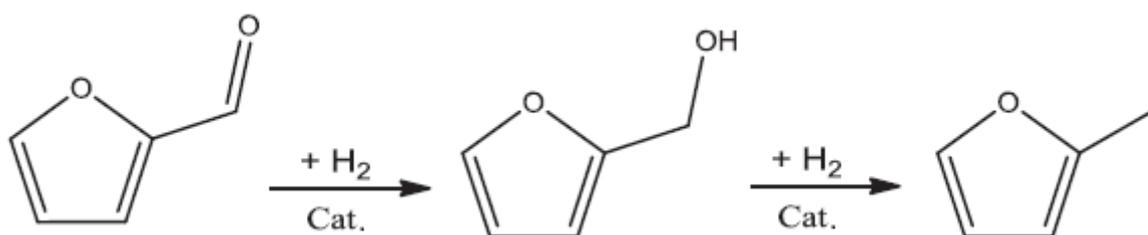


Figura 1.5. Schema di upgrade della furfurale

Il gruppo aldeidico può subire numerose reazioni come acetalizzazione, acilazione, condensazione aldolica e di Knoevenagel, può essere ridotto ad alcol, la riduzione di alcoli, amminazione riduttiva di ammine, decarbonilazione, l'ossidazione di acidi carbossilici, e le reazioni di Grignard. L'anello furanico può subire processi di alchilazione, idrogenazione, ossidazione, alogenazione, apertura dell'anello per ottenere prodotti lineari. A causa dell'effetto sterico ed elettron-attrattore del gruppo carbonile, l'anello furanico risulta essere meno accessibile e meno reattivo se comparato con quello dei derivati aromatici benzenici. Per questo le reazioni più importanti studiate su questa molecola riguardano le trasformazioni del gruppo aldeidico⁶¹.

1.4 Produzione di alcol furfurilico (FAL) e metil-furano (MF)

Solo alcuni fra i numerosi percorsi sintetici che trattano la furfurale hanno trovato applicazioni in ambito industriale. Un esempio è l'applicazione della furfurale nel processo di produzione di nylon 6,6, brevettato da DuPont, in cui la furfurale viene utilizzata come precursore di entrambi i monomeri costituenti il polimero. Tuttavia però l'ultimo impianto dedicato a questo processo venne chiuso nel 1961, a causa del minor costo delle materie prime di origine fossile⁵¹. La conversione del furfurale in alcol furfurilico (FAL) e metilfurano (MF), tramite idrogenazione selettiva del gruppo aldeidico, è la fonte industriale più recente e più strategica per la produzione di un'ampia gamma di bioprodotto e biocarburanti da fonti rinnovabili⁶²



Schema 1.1: Idrogenazione selettiva del FU a FAL e MF.

L'**alcol furfurilico (FAL)** è il primo prodotto ottenuto per idrogenazione selettiva della funzionalità aldeidica presente sull'anello aromatico della furfurale (Schema 1.1). Il FAL è un importante prodotto chimico molto conosciuto nell'industria, si stima infatti che più del 60% della produzione mondiale di furfurale è dedicata alla produzione di tale molecola⁶¹. Esso trova largo impiego soprattutto nell'industria

polimerica, questo grazie all'elevata resistenza all'attacco di solventi e agenti corrosivi, ma anche in processi chimici in cui si usano solventi aromatici clorurati o organici ossigenati. In particolare trova un maggiore utilizzo nella la produzione di resine termostatiche resistenti ad acidi, basi e vari solventi, di resine liquide per il potenziamento delle ceramiche e nella sintesi di fibre sintetiche, di gomme, resine e di prodotti chimici agricoli. Inoltre, oltre ad essere molto utilizzato come solvente, è conosciuto come intermedio chimico nella sintesi di lisina, vitamina C, lubrificanti, agenti disperdenti e plasticizzanti^{37,63}.

Il **2-metilfurano (MF)** ha attirato l'attenzione della comunità scientifica nell'ambito dei biocarburanti grazie al suo alto rendimento come combustibile nei motori. Il MF possiede infatti un elevato numero di ottano, superiore persino di quello della benzina (103 vs 96,8 RON) e densità di energia comparabili (28,5 MJ/L vs 31,9 MJ/L). Questo significa che a parità di volume di combustibile il MF contiene il 34% di energia in più rispetto all'etanolo leader nel mercato dei biocarburanti⁶⁴. Esso è inoltre un intermedio chimico molto versatile usato per la produzione di pesticidi, profumi e come farmaco contro la malaria²⁹.

Come osservabile nello schema di reazione riportato in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**, sia il FAL che il MF vengono ottenuti dalla idrogenazione selettiva del furfurale, in particolare sono il prodotto di due reazioni consecutive: nella prima il gruppo carbonilico del FU viene ridotto a gruppo alcolico del FAL, mentre nella seconda, l'idrogenolisi del gruppo alcolico con conseguente perdita di acqua permette di ottenere il MF⁶⁵.

Come risaputo, le reazioni di idrogenazione necessitano di catalizzatori a base di metalli nobili i quali presentano però una serie di problematiche; essi infatti sono molto costosi e spesso risultano essere anche tossici, caratteristica quest'ultima che costringe ad implementare la fase di separazione rendendo il processo ancora più oneroso.

1.4.1 Produzione di alcol furfurilico (FAL)

Come riportato in precedenza l'alcol furfurilico viene prodotto principalmente per idrogenazione selettiva in fase gas o in fase liquida della furfurale. Attualmente, a livello industriale, si fa ricorso a catalizzatori la cui fase attiva è costituita da metalli come Cu, Cr, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, e Pt ed in particolare tra questi, i catalizzatori a base di cromo, e nello specifico quelli rame-cromo (Cu-Cr), sono stati nell'ultimo

decennio quelli di maggior successo commerciale⁶⁶. Nonostante questi sistemi mostrino una buona selettività in FAL (in grado di raggiungere il 98%) ed una discreta conversione della furfurale, la tossicità di questo tipo di catalizzatori⁶⁷, è tale da non consentirne lo smaltimento in discarica⁶⁸ e la necessità di far ricorso a condizioni di reazione “spinte”, si è attualmente alla ricerca di catalizzatori non tossici che garantiscano inoltre la possibilità di progettare processi che operino in condizioni più moderate di temperatura e pressione⁶⁹.

Per far fronte a queste problematiche ed in modo particolare al fine di superare il problema relativo alla tossicità intrinseca dei catalizzatori a base di cromo, negli anni sono stati messi a punto svariati sistemi catalitici che consentono di ridurre la furfurale in condizioni di temperatura e pressione più blande utilizzando idrogeno come agente riducente e catalizzatori che permettano uno smaltimento più eco-sostenibile.

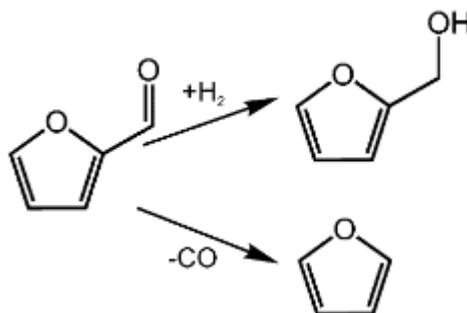
Nello specifico i catalizzatori a base di rame con elevata area superficiale (Cu/SiO₂, Cu/ SiO₂-TiO₂, Cu/C, Cu/MgO)^{70,71} sono quelli più studiati, questo è dovuto alla loro elevata attività e selettività nell'idrogenazione del FU a FAL, generando basse rese di MF come sottoprodotto.

A causa del suo elevato potere riducente nei confronti della furfurale è stata riposta particolare attenzione anche ai sistemi catalitici a base di Pt. Al fine però di migliorare la selettività nella idrogenazione del doppio legame C-O piuttosto che il doppio legame C-C dell'anello sono stati proposti diversi accorgimenti nella preparazione di tali catalizzatori, come ad esempio il drogaggio con un metallo di transizione elettropositivo (Sn, Fe, Ga)⁷² o la deposizione del metallo su superfici parzialmente riducibili (TiO₂, ZrO₂)⁷³.

Un metallo più economico, meno tossico e con caratteristiche catalitiche simili a quelle del Platino è il Nichel (appartenente al medesimo gruppo). Per via di questi motivi sono state studiate per la reazione di idrogenazione della furfurale leghe amorfe a base di Nichel, come il Ni-B o Ni-Raney ma questi sistemi hanno presentato problemi connessi alla bassa attività e specialmente bassa selettività. Al fine di porre rimedio a tali problematiche sono stati svolti degli studi aggiungendo un metallo di transizione (Ce⁴¹, Fe⁴², Sn⁴³) per formare un catalizzatore bimetallico oppure aggiungendo ossidi di metallo (Al₂O₃, AlOH,

carboni attivi (AC), SiO₂, and TiO₂) per avere migliore attività, selettività e anche stabilità durante l'idrogenazione.

Per quanto riguarda invece i catalizzatori di più recente sviluppo, sono da sottolineare quelli costituiti da nanoparticelle metalliche supportate. In questo tipo di reazioni la determinazione delle proprietà catalitiche del sistema è influenzata non solo dalla composizione chimica del catalizzatore e dalla natura del supporto, così come visto per i catalizzatori descritti in precedenza, ma anche dalle caratteristiche geometriche delle nanoparticelle, come testimoniato dal lavoro di Somorjai et al.⁷⁴. In particolare, questo lavoro evidenzia l'influenza che dimensioni e forma delle nanoparticelle di Pt disperse su silice mesoporosa hanno sull'esito della reazione fra furfurale e idrogeno in fase gassosa. In tali condizioni la furfurale può essere soggetta a due differenti reazioni tra di loro in competizione: la decarbonilazione, che porta alla produzione di furano, e la riduzione ad alcool furfurilico, così come mostrato nello Schema 1.2:



Schema 1.2: Reazioni di idrogenazione della furfurale ad alcool furfurilico e di decarbonilazione a furano tra di loro in competizione in presenza di catalizzatori a base di nanoparticelle di Pt

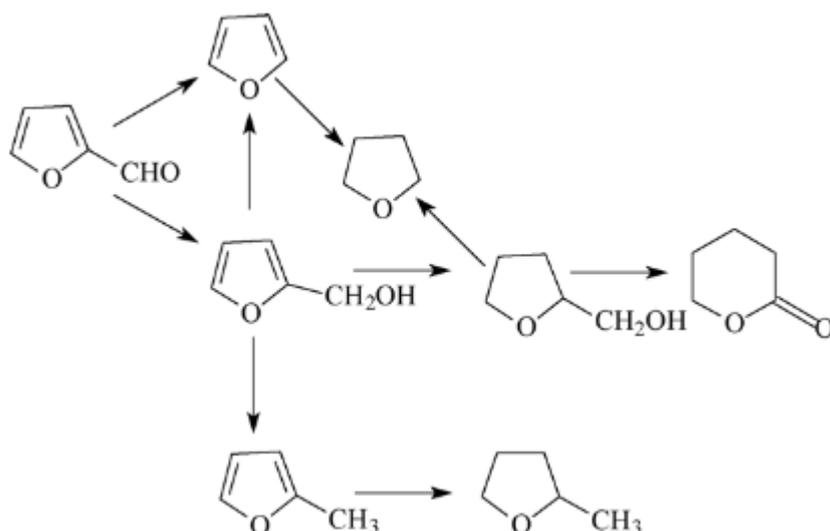
I test catalitici effettuati hanno mostrato come un catalizzatore costituito da nanoparticelle di dimensioni inferiori ai 3nm determini una selettività maggiore in furano, mentre nanoparticelle le cui dimensioni sono comprese fra 3 e 7nm favoriscano la reazione di riduzione ad alcool furfurilico.

I sistemi nanoparticellari a base di Pt sono oggetto di indagine anche per quanto riguarda la loro applicabilità in fase liquida. Taylor et al.⁷⁵ hanno dimostrato che nanoparticelle di Pt di dimensioni di 4 nm supportate su diversi ossidi, come MgO, CeO₂ e μ -Al₂O₃ sono altamente selettive nella produzione di alcool furfurilico, utilizzando metanolo e butanolo come solventi.

1.4.2 Produzione del 2-metilfurano (MF)

È dimostrato che la produzione di 2-metilfurano da furfurale procede attraverso l'alcol furfurilico come intermedio⁷⁶. La maggioranza dei processi riportati in letteratura per il processo di idrogenazione- idrogenolisi della FU per ottenere MF viene eseguita in fase liquida con catalizzatori eterogenei, soprattutto metalli nobili supportati o catalizzatori bimetallici. Il metallo maggiormente impiegato infatti è il Platino, come dimostrano gli studi di Hronec et al.⁷⁷ che utilizzano Pt/C, in cui utilizzando diversi solventi a 175°C e 80 bar di H₂ ottengono conversione totale di FU e rese dal 4% (usando H₂O) al 40% (usando butanolo).

I catalizzatori a base di rame (Cu-Zn-Al, Cu-Mn-Si) sono molto impiegati per processi in fase gas permettendo di ottenere selettività del 95% nel prodotto di interesse e operanti ad alta temperatura e bassa pressione, per esempio 200-300°C e 1 atm⁷⁸. È noto però che questi catalizzatori subiscono una rapida disattivazione, principalmente a causa della formazione di composti pesanti sulla superficie derivanti dalla polimerizzazione del FAL, che possono essere rimossi facilmente per combustione a 400°C. Nello studio di H.-Y. Zheng et al.⁷⁹ sono stati studiati due catalizzatori (Cu/Zn/Al/Ca/Na e Cu/Cr/Ni/Zn/Fe) entrambi attivi nella idrogenazione del FU a MF, esponendo una conversione quasi totale nell'intervallo tra 200-300°C. Questi hanno mostrato buone selettività nella conversione della furfurale a metilfurano, come nel caso del catalizzatore Cu/Zn/Al/Ca/Na = 59:33:6:1:1 per il quale è riportata una resa del 87% in metilfurano, e inoltre hanno permesso di gettare luce sui percorsi di reazione che portano ai vari prodotti di idrogenazione della furfurale.



Schema 1.3. Meccanismo di riduzione della furfurale in presenza di catalizzatori polimetallici a base di Cu⁷⁹

Sempre facendo ricorso a catalizzatori a base di Cu, Stevens et al.⁸⁰ hanno mostrato come sia possibile mettere a punto sistemi che possano favorire selettivamente l'idrogenazione della furfurale ad alcool furfurilico o a metilfurano, modificando esclusivamente la temperatura di reazione. Questo particolare processo viene condotto in CO₂ supercritica, condizioni nelle quali l'agente riducente, l'idrogeno molecolare, risulta essere totalmente miscibile nell'ambiente di reazione. Di conseguenza i fenomeni di trasporto di materia risultano essere trascurabili, rendendo le reazioni di idrogenazione più veloci in tali condizioni rispetto a quanto accade nelle idrogenazioni condotte in presenza di solventi tradizionali⁸¹.

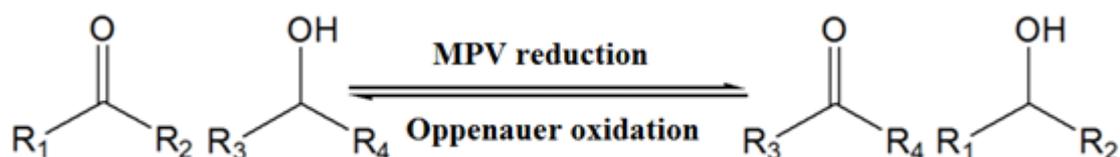
CAPITOLO 2. Reazione di Hydrogen-Transfer

2.1 Introduzione

A differenza delle fonti fossili, caratterizzate da un elevato rapporto H/C, stabilità chimica ed un peso molecolare medio/basso, le risorse rinnovabili, sono costituite da un elevato tenore di carboidrati funzionalizzati con un'abbondanza di ossigeno⁸². Essendo le molecole derivanti da biomassa composti altamente ossidati, una trasformazione di questi composti a combustibili alternativi e prodotti chimici richiede un processo di idro-deossigenazione (HDO) volto alla diminuzione del contenuto di ossigeno. Per i processi riduttivi l'idrogenazione catalitica è ancora la tecnica principalmente utilizzata.⁸³ Tuttavia la riduzione di gruppi carbonilici utilizzando alcoli come fonti di idrogeno, cioè la reazione **Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV)**, offre un approccio alternativo rispetto ai processi che prevedono l'utilizzo di H₂. L'utilizzo di idrogeno molecolare, gas facilmente infiammabile ad alta diffusività, sono spesso effettuati in condizioni di elevata pressione e con catalizzatori a base di metalli preziosi, con conseguente aumento dei costi e della complessità di gestione degli impianti⁸⁴.

2.2 Reazione di MPV

La reazione di idrogenazione a trasferimento catalitico (CTH) o reazione di Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) il cui meccanismo comporta un trasferimento di idrogeno da un alcol a un carbonio carbonilico⁸⁵. La riduzione di MPV è stata scoperta all'inizio del ventesimo secolo Meerwein e Schmidt, e separatamente da Verley nel 1925 riscontrando che etossido di alluminio ed etanolo erano in grado di ridurre le aldeidi nei loro rispettivi alcoli^{86,87}. Successivamente Ponndorf applicò la reazione ai chetoni utilizzando isopropanolo come alcol e isopropossido di alluminio come catalizzatore⁸⁸. In un secondo tempo Oppenauer scoprì che alcoli secondari venivano ossidati in presenza di acetone⁹² (Schema 2.1).



Schema 2.1. Riduzione di Meerwein-Ponndorf-Verley e ossidazione di Oppenauer.

La reazione è chemo-selettiva, infatti, nelle condizioni di riduzione di MPV, aldeidi insature e chetoni non sono ridotti ad alcol saturi⁸⁹. Questa reazione viene studiata inizialmente in catalisi omogenea utilizzando acidi di Lewis come alcossidi di Al, B o Zr e complessi di Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Fe, Ni e Co. Tuttavia, con questi materiali, la reazione richiede un eccesso di alcossido di almeno 100-200 volte e quindi la necessità di neutralizzarlo a fine reazione con una forte acido⁹⁰. Al contrario, l'impiego di catalizzatori eterogenei è stato ampiamente esplorato. I catalizzatori solidi possono essere generalmente classificati in due tipi. Il primo è il caso in cui cationi metallici come Al³⁺, Zr⁴⁺ e Sn⁴⁺, sono incorporati, come siti acidi di Lewis all'interno di zeoliti^{91, 92, 93} o supportati su ossidi⁹⁴. La seconda possibilità è l'utilizzo di ossidi basici, quali MgO o ossidi anfoteri come catalizzatori (MgO, ZrO₂)⁹⁵. L'efficienza della reazione è determinata in parte da aspetti termodinamici. Infatti, alcoli secondari sono riducenti migliori di alcoli primari e le aldeidi sono più facilmente riducibili rispetto ai chetoni. Di conseguenza, l'isopropanolo è il donatore di idrogeno più comunemente usato. La reazione è un equilibrio e di solito è spinto a destra utilizzando un forte eccesso di agente riducente; questa è la ragione per cui nei processi in fase liquida gli alcoli vengono utilizzati sia come donatore di idrogeno che come solvente. I vantaggi più grandi per questa reazione sono la semplicità operativa e il rispetto per l'ambiente, infatti nessun rifiuto pericoloso viene prodotto dalla reazione. Quando viene utilizzato 2-propanolo come donatore di idrogeno, l'unico sottoprodotto che si forma è acetone, che viene facilmente rimosso per distillazione. Sia il 2-propanolo che l'acido formico sono spesso usati come donatori di idrogeno in quanto non sono tossici e sono poco costosi. Tuttavia lo svantaggio più grande risiede nel fatto che ogni fase del ciclo è reversibile e la selettività è guidata dalle proprietà termodinamiche dei prodotti e degli intermedi. È stato però studiato che se si utilizza formiato come donatore di idrogeno la reazione diventa irreversibile in quanto c'è perdita di CO₂⁹⁵. Pasini et Al. hanno recentemente riportato l'uso di metanolo come fonte di idrogeno e

l'utilizzo di MgO come catalizzatore presenta un'elevata attività, nonostante gli alcoli C1 siano meno reattivi rispetto al 2-propanolo essi producono solamente sottoprodotti gassosi derivanti dalla degradazione della formaldeide (CO, CO₂ e CH₄). La formazione di prodotti gassosi leggere è un'ottima driving force termodinamica in grado di spostare l'equilibrio della reazione verso destra⁹⁶. Per queste ragioni la reazione di H-transfer sta riscuotendo particolare attenzione nelle reazioni di idrogenazione di molecole bio-based⁹⁷.

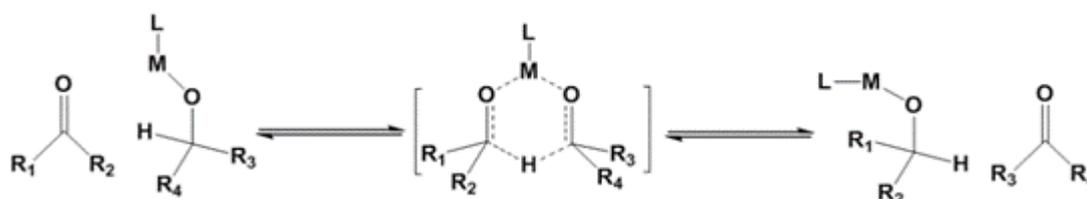
2.2.1 Reazione di MPV utilizzando catalizzatori omogenei

La CTH in catalisi omogenea è stata ampiamente studiata⁹⁴ ed è stato dimostrato che essa avviene principalmente attraverso due meccanismi:

1. Il trasferimento diretto di idrogeno (MPV)
2. La formazione dell'idruro metallico^{98,99}

In generale, il meccanismo concertato viene proposto per elementi del 1° e 2° gruppo mentre la formazione dell'idruro è considerata la via principale per i metalli di transizione.

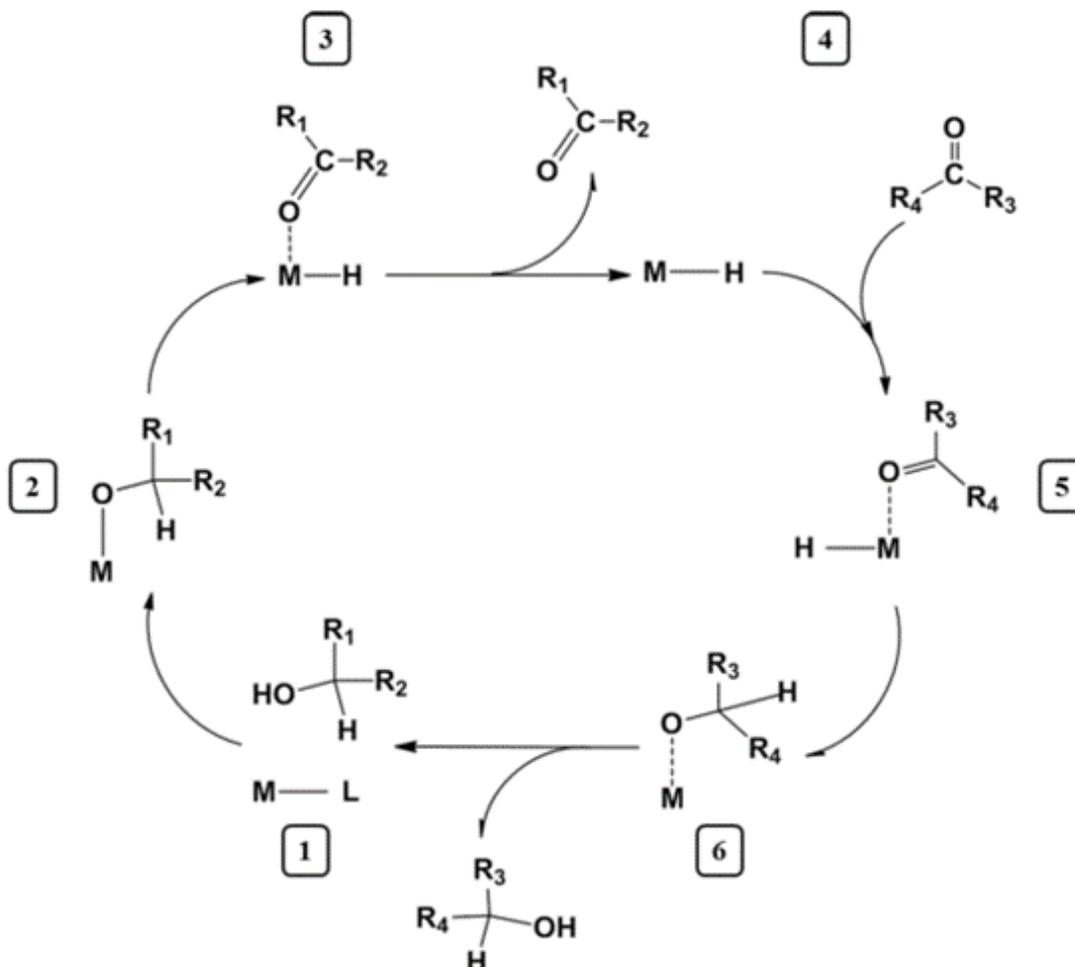
1) L'idrogeno viene trasferito direttamente dal donatore all'accettore senza alcun coinvolgimento di idruri metallici ovvero l'idrogeno alfa viene trasferito dal carbonio alfa dell'alcol al carbonio carbonilico attraverso la formazione di un ciclo a sei membri dello stato di transizione¹⁰⁰. Questo meccanismo è stato originariamente proposto per la riduzione Meerwein-Ponndorf-Verley, dove veniva utilizzato come catalizzatore Al (Oi-Pr)₃ (**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata. Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**).



Schema 2.2. Meccanismo concertato di hydrogen transfer attraverso la formazione di un ciclo a sei membri.

2) Il percorso procede in modo graduale attraverso una formazione di idruri metallici. Tipicamente, il catalizzatore metallico rimuove un idrogeno dal donatore attraverso l'eliminazione di un β-idruro (Schema 2.3). L'idrogeno viene poi

trasferito dal metallo all'acceptore, ad esempio un chetone. I catalizzatori che di solito operano con questo tipo di meccanismo sono composti da metalli di transizione.



Schema 2.3. Trasferimento di idrogeno via idruro metallico.

Uno dei principali vantaggi nell'uso di reazione MPV per la riduzione dei composti carbonilici, è la sua alta selettività per il doppio legame C=O. È noto che i composti carbonilici α - β insaturi possono essere selettivamente ridotti tramite reazione MPV lasciando intatto il doppio legame C=C.

2.2.2 Reazione di MPV utilizzando catalizzatori eterogenei

L'elevata quantità di reagenti e la presenza di reazioni indesiderate sono i principali inconvenienti della riduzione MPV utilizzando catalizzatori omogenei. Per superare questi problemi, la reazione è stata studiata su diversi catalizzatori eterogenei, contenenti ossidi metallici, zirconio, idrotalciti, zeoliti e persino alcossidi metallici immobilizzati su materiali mesoporosi. È stato dimostrato che la

reazione di riduzione mediante H-transfer per mezzo di donatori di idrogeno su catalizzatori eterogenei ha molti vantaggi interessanti, rispetto alla procedura di riduzione classica, che richiede l'idrogeno molecolare. Pertanto, nel corso degli ultimi due decenni, un numero crescente di studi su catalizzatori eterogenei per la reazione MPV sono stati pubblicati¹⁰¹. La maggior parte dei catalizzatori solidi riportati in letteratura sono basati su ossidi alcalini e alcalino-terrosi, che a volte vengono studiati inserendo atomi di metallo all'interno della struttura cristallina, conferendo al catalizzatore proprietà acide di Lewis. I catalizzatori solidi che sono stati studiati per questo tipo di reazione possono essere suddivisi in tre gruppi principali: basi di Lewis, acidi di Lewis e metalli supportati. In Tabella 2.1 sono riportati i catalizzatori utilizzati più di frequente.

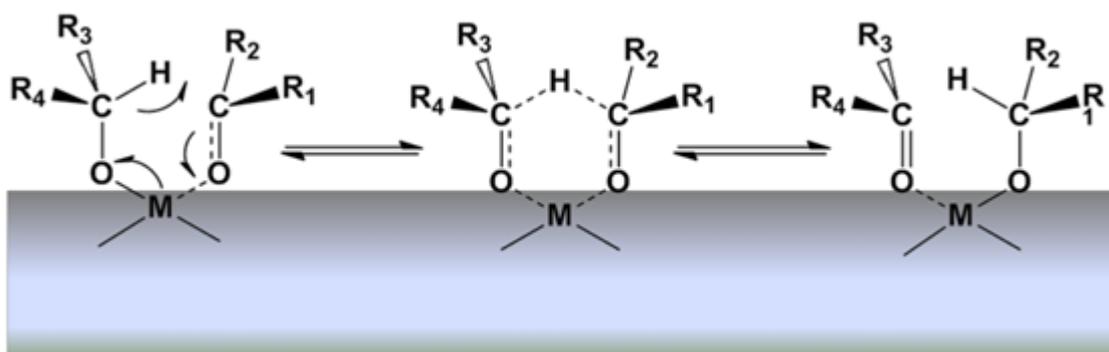
Acidi di Lewis	Zr containing catalyst
	Metal doped zeolites (with Ti, Sn, Zr)
	Alumina
	Metal-doped mesoporous silica
Basi di Lewis	Mg based mixed oxide
	CuO
	MnO _x
Metalli Supportati	Pt, Au, Pd, Ir,
	Co, Cu, Ni
	Ru, RuO _x

Tabella 2.1. Lista dei catalizzatori eterogenei più utilizzati nella reazione di H-Transfer.

Tra i catalizzatori tipo acidi di Lewis la zeolite beta si è visto essere il catalizzatore maggiormente stereoselettivo nella riduzione MPV soprattutto quando qualche elemento metallico come Ti, Sn e Zr viene introdotto nella struttura. Ad esempio, le zeoliti come H-beta^{102, 103, 104} e allumina¹⁰⁵ sono stati utilizzati nella reazione H-transfer usando isopropanolo, etanolo, o ciclopentanol come donatore di

idrogeno. Corma et al.¹⁰⁶ hanno sviluppato un sistema catalitico tipo acido di Lewis (zeolite Sn-beta) totalmente resistente all'acqua. Per quanto riguarda i sistemi a base di Zr, i risultati più rilevanti sono stati ottenuti con ZrO₂ e zirconio idrato, sia drogato che innestato su supporti^{107, 108}. Nel campo dei catalizzatori tipo basi di Lewis, l'ossido di magnesio è sicuramente quello maggiormente studiato nelle reazioni di H-transfer. Tra i più utilizzati ci sono MgO puro oppure drogato con un metallo di transizione per formare ossidi misti, che sono stati utilizzati per la riduzione di diversi substrati quali cicloesanoone, acetofenone, esanoone, acetone, benzaldeide e, in generale come già visto, per le varie aldeidi e chetoni alifatici. Nella maggior parte dei casi, isopropanolo è stato usato come reagente H-transfer, con poche eccezioni in cui si usa etanolo¹⁰⁹ o altri alcol C₄¹¹⁰. La maggior parte di questi processi sono stati effettuati in fase liquida. Studi in fase gas utilizzando MgO e Mg/Al idrotalciti sono stati riportati da Cosimo et al.¹¹¹ Gliński¹¹² e Jyothi et al.¹¹³ che hanno studiato la riduzione di chetoni alchilici arilici e ciclici. Altri catalizzatori basici quali CuO¹¹⁴, MnO₂¹¹⁵ hanno dimostrato invece avere elevata efficienza nella riduzione di aldeidi in presenza di cicloesanoone, 1,4-butandiolo o etanolo come donatore di idrogeno. Di principale importanza è anche lo studio di Grazia et al.¹¹⁶ in cui i catalizzatori ossido MgO e ossido misto Mg/Fe/O sono stati studiati nella reazione di riduzione della 2-furfuraldeide ad alcol furfurilico e 2-metilfurano utilizzando metanolo come donatore di idrogeno che ha il vantaggio di rendere irreversibile la reazione di H-transfer liberando CO₂ e di produrre solamente sottoprodotti gassosi (CO₂, CH₄, CO). Tra i sistemi catalitici eterogenei i catalizzatori a base di metalli nobili supportati in particolare a base di Pt^{117,118}, Au^{119,120}, Pd¹²¹ e Ir¹²² sono risultati essere efficaci e riutilizzabili nella reazione MPV. Au supportato su diversi supporti (TiO₂, Fe₂O₃) e Pd/C sono stati utilizzati come catalizzatore per l'idrogenazione di acetofenone e molti altri composti carbonilici, utilizzando 2-propanolo come donatore di idrogeno. Pt-TiO₂ è stato testato nella riduzione di acetofenone in presenza di KOH, raggiungendo alti valori di resa del prodotto in tempi di reazione molto brevi¹¹⁷.

Un meccanismo di reazione simile ai catalizzatori omogenei (alcoossidi) è stato proposto per catalizzatori eterogenei. Nel percorso di trasferimento di idrogeno sia l'alcool (donatore) che il composto carbonilico (accettore) coordinano lo stesso centro metallico. Quindi si forma un anello a sei membri con successivo trasferimento concertato e formazione di nuovi prodotti (Schema 2.4).



Schema 2.4. Formazione del ciclo a 6 membri nella reazione di H-transfer.

Questo meccanismo è stato accettato per la maggior parte dei catalizzatori eterogenei, soprattutto per coloro che sono caratterizzati da siti acidi di Lewis come Al^{3+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} .

2.3 Prospettive

La vasta gamma di catalizzatori e reagenti fino ad oggi studiati per la reazione di Hydrogen-Transfer hanno dimostrato l'importanza di questo processo come un approccio efficace per l'upgrade di materie prime derivanti da biomasse. L'impiego di donatori di idrogeno organici introduce percorsi alternativi a quelli tradizionali basati sull'impiego di idrogeno molecolare. Come infatti si è visto nei capitoli precedenti, l'utilizzo di questa nuova tipologia di reazione di idrogenazione mostra notevoli vantaggi rispetto a quelle tradizionali tra cui^{112,123}:

- economicità ed elevata disponibilità delle molecole H-donatrici
- processi intrinsecamente più sicuri
- idrogenazione selettiva della funzionalità carbonilica
- catalizzatori più economici

Inoltre, la prospettiva di utilizzare donatori di idrogeno organici rinnovabili potrebbe ridurre ulteriormente l'impronta di carbonio di origine fossile eliminando la dipendenza da idrogeno derivante da gas naturale. Per fare in modo che i processi di H-transfer abbiano un impatto reale nella conversione delle biomasse, è fondamentale che i processi diventino competitivi o al meglio complementari ai tradizionali processi basati sull'utilizzo di idrogeno ad alta pressione, che comunque resterà dominante nel futuro prossimo.

CAPITOLO 3. Catalizzatori basici

3.1 Introduzione

Alla fine degli anni Novanta del 20° secolo, i processi dell'industria petrolifera, petrolchimica e chimica si avvalevano di oltre 100 catalizzatori solidi di natura acida, di una decina di catalizzatori solidi di natura basica e di una quindicina di catalizzatori solidi bifunzionali acido-basici¹²⁴. Anche se la catalisi con solidi acidi, come manifesta questo dato appena riportato, ha ricevuto negli anni molta attenzione grazie alla sua importanza nei processi di raffinazione del petrolio, relativamente pochi studi si sono concentrati sulla catalisi basica. In particolare la catalisi acida eterogenea ha ricevuto molta attenzione in quanto utilizzata nel processo di cracking-catalitico che è il più importante tra i processi chimici industriali. Studi approfonditi del processo di cracking-catalitico intrapresi negli anni '50 hanno rivelato che il meccanismo catalitico sfrutta l'acidità del catalizzatore il quale provoca scissioni eterolitiche dei legami chimici producendo carbocationi. Per questo la generazione di siti acidi sui solidi è stato ampiamente studiato. Come risultato di un gran numero di studi, silice-allumina amorfa è stata indicata come catalizzatore ottimale di cracking, e successivamente in forma cristallina alluminosilicato (zeolite). Tuttavia catalizzatori di carattere basico svolgono un ruolo determinante in una serie di reazioni essenziali per la chimica fine¹²⁵. Inoltre la catalisi basica sta avendo un ruolo fondamentale per quanto riguarda la nascente green chemistry basata principalmente sulla produzione di biofuels e bioproducts da materie prime rinnovabili. Gli studi su catalizzatori solidi basici sono stati avviati da Pines et al¹²⁶. a metà degli anni '50, in cui venne dimostrato che il sodio metallico depositato su allumina agiva come un catalizzatore efficace per l'isomerizzazione del doppio legame di alcheni. Più tardi, nel 1970, il libro "*Solid Acids and Bases*"¹²⁷, contenente i lavori più importanti degli anni 1950-1960 sancisce l'importanza e la popolarità della catalisi basica eterogenea¹²⁸. In anni recenti, molti catalizzatori di tipo sia ossidi che non-ossidi sono stati riconosciuti come catalizzatori basici. I più importanti catalizzatori solidi basici (o solidi eterogenei) sono elencati in Tabella 3.1. Questa tipologia di catalizzatori in generale agiscono nei confronti dei reagenti o mediante estrazione di un protone (base di Brønsted) o mediante donazione di una coppia di elettroni

ai reagenti (base di Lewis) per formare intermedi anionici. Tranne che per i catalizzatori 'non-ossido', si ritiene che i siti basici siano localizzati sugli atomi superficiali di ossigeno in quanto sarebbero in grado di interagire con un protone.

Types of heterogeneous basic catalysts

Single component metal oxides

- Alkaline earth oxides
- Alkali metal oxides
- Rare earth oxides
- ThO₂, ZrO₂, ZnO, TiO₂

Zeolites

- Alkali ion-exchanged zeolites
- Alkali ion-added zeolites

Supported alkali metal ions

- Alkali metal ions on alumina
- Alkali metal ions on silica
- Alkali metal on alkaline earth oxide
- Alkali metals and alkali metal hydroxides on alumina

Clay minerals

- Hydrotalcite
- Chrysotile
- Sepiolite

Non-oxide

- KF supported on alumina
 - Lanthanide imide and nitride on zeolite
-

Tabella 3.1. Lista catalizzatori solidi basici di maggiore importanza.

3.2 Catalisi basica in petrolchimica

Nei processi di raffinazione in cui si utilizzano catalizzatori basici, la catalisi procede essenzialmente attraverso la formazione di carboanioni, cioè specie cariche negativamente che si formano con la rimozione di un protone da un alcano o da un altro idrocarburo. Le basi solide sono costituite principalmente da ossidi e ossidi modificati per esempio Al₂O₃-NaOH-Na, Al₂O₃-KOH-K, ZrO₂-KOH, ZrO₂-K₂O, MgO, MgO-Al₂O₃, idrotalciti, silici mesoporose modificate con gruppi amminici, CsNaX, CsNaY e altre zeoliti trattate con alcali¹²⁹.

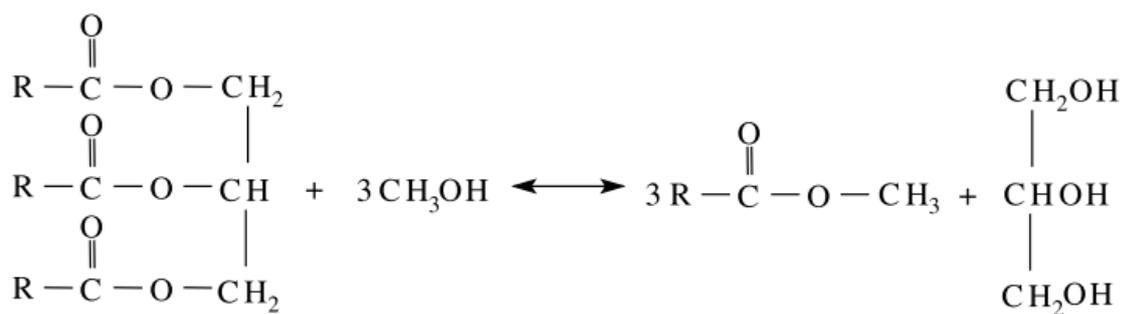
Le zeoliti basiche contengono o siti basici di Lewis, associati agli ioni ossigeno di reticolo, o siti basici di Brønsted, associati ai gruppi ossidrilici, o entrambi. I primi vengono influenzati dalla carica negativa sull'ossigeno, mentre i secondi

dipendono dalla natura dei cationi presenti nella zeolite. La forza basica della zeolite cresce con l'aumentare del contenuto di alluminio di reticolo e con il crescere del raggio ionico del catione di scambio ($\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$). Al contrario di quanto avviene nella metilazione del toluene catalizzata da acido, dove viene attaccato l'anello aromatico e i prodotti sono xileni, le zeoliti basiche alchilano la catena laterale e formano etilbenzene e stirene. L'alchilazione base-catalizzata della catena laterale degli alchilaromatici procede in condizioni blande. Composti eteroaromatici, come per esempio l'anilina, sono alchilati con metanolo con elevata conversione e selettività a dare N-alchilati, quali N-metil- e N,N-dimetilanilina e N,N-dimetilparatoluidina.

Le zeoliti basiche catalizzano anche le condensazioni di Knoevenagel (formazione di un legame C=C fra un carbonile e un gruppo metilene) e le condensazioni aldoliche (che coinvolgono due legami C=O). Le forme sodiche delle zeoliti beta di Al, Ga, Si e Ge catalizzano la condensazione della benzaldeide con cianoacetato di etile, acetoacetato di etile e malonato di etile. La zeolite Na-beta è più basica rispetto alle NaY e NaX. La sostituzione dell'alluminio con gallio e del silicio con germanio aumenta ulteriormente la basicità. La sostituzione dell'alluminio con titanio crea un nuovo tipo di zeolite basica. Philippou e Anderson¹³⁰ hanno dimostrato che i materiali di tipo ETS-10 scambiati con ioni cesio sono molto attivi e selettivi nella condensazione aldolica catalizzata da una base.

3.3.1. Produzione Biodiesel

Il biodiesel prodotto dalla transesterificazione di oli vegetali e grassi animali è una delle più importanti alternative alle risorse di origine fossile per le sue caratteristiche di rinnovabilità, mancanza di composti aromatici, elevata biodegradabilità, bassi SOx e contenuti particolato^{131,132}. La transesterificazione (reazione tra un estere – trigliceridi – e un alcool per formare un nuovo estere) è uno dei metodi più utilizzati per produrre biodiesel (Schema 3.1).



Schema 3.1. Transesterificazione di trigliceridi ad opera del metanolo (metanolisi).

Il metodo di produzione tipica per il carburante biodiesel è un processo in cui si utilizza un catalizzatore omogeneo come KOH o NaOH. Sebbene si ottengano alte rese di prodotto in condizione blande (P atm e T=60°C)¹³³, vi sono problematiche legate alla separazione del catalizzatore dalla miscela di reazione e alla tossicità delle acque reflue legate alla basicità del catalizzatore che rendono il processo in fase omogenea non competitivo. Per questo diversi sistemi che utilizzano catalizzatori basici eterogenei sono stati studiati. Idrossidi metallici, complessi metallici, ossidi metallici come CaO, MgO, ZrO₂ e catalizzatori supportati sono stati studiati nei processi di transesterificazione di trigliceridi. I catalizzatori solidi non vengono disciolti nella reazione e quindi possono essere facilmente separate dai prodotti. Come risultato, i prodotti non contengono impurità del catalizzatore e il costo della separazione finale potrebbe essere ridotta¹³⁴. Tra gli ossidi metallici alcalini, il CaO ha riscosso un importante successo nella produzione di biodiesel via transesterificazione in quanto possiede elevata forza basica e basso impatto ambientale grazie alla sua scarsa solubilità in metanolo; inoltre può essere sintetizzato da fonti a basso costo come calcare e idrossido di calcio. Granados et al.¹³⁵ hanno utilizzato l'ossido di calcio nel processo di metanolisi dell'olio di girasole, dopo aver investigato la disattivazione del catalizzatore ad opera di CO₂ e H₂O quando esposto all'aria, con riformazione della specie carbonata sono stati svolti test catalitici in cui dopo 100 minuti, T=60°C, rapporto molare alcol/olio=13:1 peso del catalizzatore pari al 3% in peso dell'olio utilizzato è stata ottenuta una conversione del 94% e resa dell'80% nel prodotto (metilestere). Inoltre è stato constatato che piccole quantità di acqua possono migliorare l'attività catalitica del CaO in quanto questo è in grado di estrarre un protone dalla molecola di acqua e generare in situ specie OH⁻, estremamente attive nella formazione di anioni metossido, che sono molto più

efficienti nell'attacco del trigliceride¹³⁶. Siano et al.¹³⁷ hanno brevettato l'applicazione di Mg-Al idrotalcite per la produzione di biodiesel da olio di soia e hanno scoperto che l'attività del catalizzatore viene influenzata dal rapporto Mg/Al e che il valore ottimale del rapporto Mg/Al è 3/8. Il catalizzatore è stato trovato adatto ad oli con elevata quantità di acqua (10.000 ppm). I test catalitici hanno portato ad una conversione del 92% in 1 h di reazione utilizzando 5% in peso di catalizzatore e rapporto in peso alcol/olio=0.45 a T=180°C. Tra i catalizzatori basici supportati di rilevante importanza c'è potassio su allumina Al₂O₃/KNO₃ preparato con il metodo dell'impregnazione di una soluzione acquosa di nitrato di potassio su allumina. Utilizzando questo catalizzatore nella metanolisi dell'olio di soia si può ottenere una conversione dell'87% dopo 8 ore di reazione e rapporto metanolo/olio di soia=15:1 e 6,5% in peso del catalizzatore.

3.3.2. Depolimerizzazione lignina

Nonostante la lignina costituisce solo il 15-20% della lignocellulosa, biomassa protagonista della nascente green chemistry, le strategie per la sua valorizzazione, che allo stato attuale consiste solo nella combustione per recuperare calore ed energia, saranno essenziali per la vitalità economica delle bioraffinerie moderne. Attualmente la lignina viene prodotta per l'industria cartaria in forma di Kraft o soda lignina. Dalla lignina così prodotta si ricava inoltre vanillina e ligninsolfonati che sono i prodotti dominanti della lavorazione della lignina. La depolimerizzazione base catalizzata (BCD) della lignina utilizzando idrossido di sodio (NaOH) e altri supporti basici si è dimostrata essere un approccio per la trasformazione di questo biopolimero^{138,139}. La BCD è stata studiata da più gruppi per oltre 2 decenni. Shabtai¹⁴⁰, Chornet¹⁴¹, Johnson¹⁴² e collaboratori hanno pubblicato una serie di studi in cui descrivono un processo che impiega BCD per depolimerizzare la lignina seguita da idrodeossigenazione per produrre benzina. In un ulteriore studio Miller et al. hanno esaminato una varietà di basi mostrando che le basi forti (KOH, NaOH) sono in grado di produrre maggiori rese di specie a basso peso molecolare rispetto alle basi deboli (LiOH).

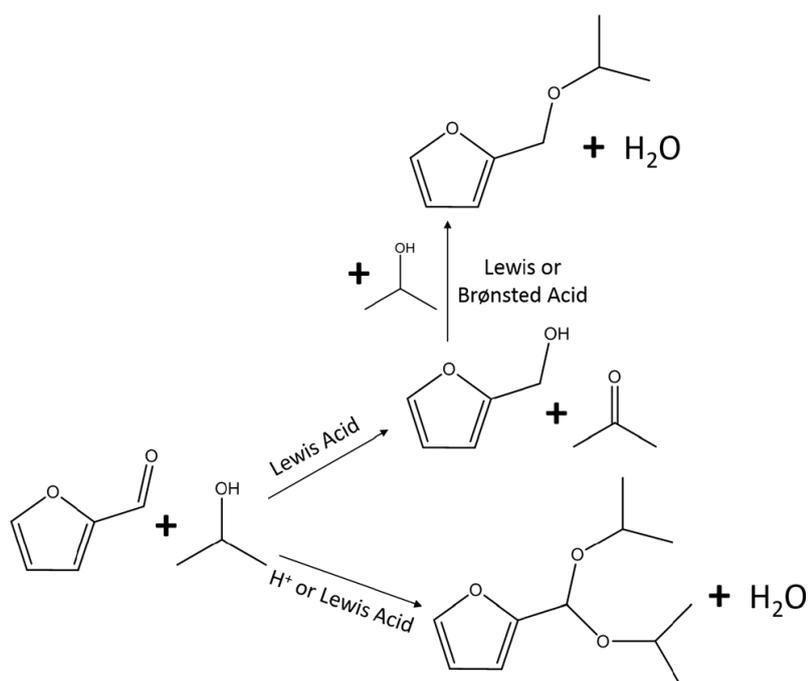
3.3.3. Produzione acido lattico da carboidrati

L'acido lattico è particolarmente interessante nell'industria polimerica per produrre polimeri biodegradabili. Attualmente, la fermentazione di amido è il metodo più comune per la produzione di acido lattico. Tuttavia, non potendo utilizzare processi fermentativi per la conversione di cellulosa o lignocellulosa, si stanno studiando vie alternative per sfruttare anche queste materie prime. Tra i diversi processi di produzione dell'acido lattico da cellulosa, il trattamento idrotermale è tra quelli più promettenti. Questo processo si basa sull'utilizzo di acqua come mezzo di reazione ad alta temperatura e pressione. È noto inoltre che l'acido lattico è un prodotto nella conversione base catalizzata dei carboidrati¹⁴³. Nello studio di Yan et al.¹⁴⁴ è stata studiata conversione idrotermale del glucosio ad acido lattico utilizzando come catalizzatori NaOH e Ca(OH)₂. L'acido lattico è stato ottenuto con il più alto rendimento (27%) alla temperatura di reazione di 300°C e tempo di reazione di 1 min con una soluzione 2,5 M di NaOH. Nel caso del Ca(OH)₂ il più alto rendimento di acido lattico è stato del 20%, che è stato ottenuto alla temperatura di reazione di 300°C e il tempo di reazione di 1 min usando una soluzione 0,32 M di Ca(OH)₂.

3.3.4. Upgrade molecole bio-based mediante Hydrogen Transfer

La catalisi basica per l'upgrade di molecole derivanti da biomassa è l'applicazione più promettente e innovativa di questa tipologia di catalizzatori. In particolare nel corso degli ultimi due decenni, un numero crescente di studi su catalizzatori basici eterogenei per la reazione MPV, già discussa nel Capitolo 2, sono stati pubblicati¹⁴⁵. La maggior parte dei catalizzatori solidi riportati in letteratura sono basati su ossidi alcalini e alcalino-terrosi, che a volte si caratterizzano per l'inserimento di atomi di metallo, apportando proprietà acide di Lewis. Nel campo dei catalizzatori solidi basici, l'ossido di magnesio (MgO) è stato ampiamente studiato nella suddetta reazione, sia puro che drogato (Mg/M/O) a formare ossidi misti, che sono stati utilizzati per la riduzione di diverse specie carboniliche¹⁴⁶. Alcuni catalizzatori a base di ossidi alcalini sono stati segnalati anche essere efficienti nella riduzione catalitica di aldeidi; in particolare Chuah e coworker¹⁴⁷ hanno studiato la riduzione della benzaldeide su fosfato di potassio con 2-propanolo come fonte di idrogeno. Ossidi di metalli di transizione, come CuO^{148,149}

e catalizzatori a base di MnO_2 ¹⁵⁰, con cicloesano, 1,4-butandiolo e etanolo come donatori di idrogeno sono stati studiati. Anche all'interno del laboratorio di ricerca di Catalisi dell'Università di Bologna sono stati condotti studi incentrati sulla riduzione della furfurale mediante H-transfer. Il primo di questi¹⁵¹ ha riguardato la possibilità di utilizzare metanolo come agente H-donatore in fase liquida utilizzando MgO come catalizzatore. Nelle condizioni ottimali (160°C) la resa in alcol furfurilico registrata è stata pari al 97%. Il MgO si è rivelato essere un ottimo catalizzatore poiché in grado di attivare il metanolo anche a basse temperature; inoltre l'uso del metanolo come specie H-donatrice fa sì che nelle condizioni operative riportate gli unici sottoprodotti siano specie gassose come CO, CO₂ e CH₄ e quindi facilmente allontanabili dalla miscela di reazione. Lo studio del comportamento di tale catalizzatore è stato eseguito anche per reazioni condotte in fase gas¹⁵², utilizzando sempre metanolo come fonte di idrogeno, dimostrando come il sistema risulti essere totalmente selettivo nella conversione della furfurale ad alcool furfurilico per temperature comprese fra 200° e 320°C, mentre per temperature superiori si ha una progressiva diminuzione della selettività in alcool furfurilico a vantaggio del 2-metilfurano. Un altro catalizzatore che è stato studiato per la riduzione in fase gas della furfurale è il Mg/Fe/O, il quale, nelle condizioni ottimali (380°C) converte il 90% delle furfurale alimentata nell'arco di un'ora di reazione con una selettività in 2-metilfurano pari a 80%. Sistemi costituiti da zeoliti ed acidi di Lewis hanno suscitato un forte interesse nell'ambito della valorizzazione di risorse rinnovabili da parte della comunità scientifica in seguito alla scoperta che un sistema di Sn-Beta fosse in grado di catalizzare il processo di isomerizzazione del glucosio a fruttosio¹⁵³. Beta zeoliti sostituite con titanio e zirconio hanno mostrato di essere in grado di catalizzare la reazione di MPV selettivamente su composti carbonilici^{154,155}. Acidi di Lewis possono essere impiegati anche nella reazione di MPV per la riduzione dell'HMF e della FU^{156,157}. Anche R.F. Lobo et al in un loro lavoro hanno studiato la reattività di acidi di Lewis supportati su beta zeoliti per la reazione di riduzione della furfurale attraverso il meccanismo di MPV (Hf^{4+} , Zr^{4+} e Sn^{4+})¹⁵⁸.



Schema 3.2. Reazione di riduzione della furfurale mediante l'utilizzo di beta zeoliti contenenti acidi di Lewis.

CAPITOLO 4. Parte sperimentale

4.1 Introduzione

In questo capitolo sono riportate tutte le operazioni pratiche compiute per la raccolta e l'elaborazione dei dati sperimentali del seguente progetto, presso i laboratori di *Sviluppo dei Processi Catalitici* del Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" di Bologna.

Il lavoro di tesi è stato incentrato sulla sintesi e caratterizzazione dei vari sistemi catalitici costituiti da ossido di tantalio supportato su ossido di magnesio ad alta area superficiale e sullo studio delle proprietà catalitiche di tale solido nella reazione di riduzione della 2-furaldeide (FU) in fase gas utilizzando metanolo (CH₃OH) come fonte di idrogeno, sfruttando il meccanismo di Hydrogen-Transfer. Saranno quindi descritte le materie prime utilizzate, la preparazione e le tecniche di caratterizzazione dei catalizzatori, la struttura e il funzionamento dell'impianto di laboratorio, le condizioni di esercizio dell'impianto per le prove catalitiche, tecniche di analisi utilizzate e calcoli effettuati per l'elaborazione dei dati.

4.2 Materie prime utilizzate

In Tabella 4.1 è riportato l'elenco dei composti e delle materie prime utilizzati nella sintesi dei sistemi catalitici costituiti da Ta₂O₅/MgO e nell'esecuzione dei test catalitici.

Composto	Stato fisico	PM (g/mol)	Purezza (%)	Produttore
TaCl ₅	Solido bianco	358	99	Sigma-Aldrich
SiO ₂	Solido bianco	60		Grace
Na ₂ CO ₃ * 10 H ₂ O	Solido bianco	286	≥ 99	Sigma-Aldrich
Mg(NO ₃) ₂ * 6 H ₂ O	Solido bianco	256	98	Alfa Aesar

NaOH	Pellets bianchi	40	98	Sigma-Aldrich
HNO₃	Liquido incolore	63	Soluzione al 65%	VWR Chemicals
2-furaldeide	Liquido giallo paglia	96	99	Sigma-Aldrich
Alcol furfurilico	Liquido ambrato	98	99	Sigma-Aldrich
Metilfurano (MF)	Liquido giallo	82	99	Sigma-Aldrich
2-dimetilfurano (DMF)	Liquido giallo-scuro	96	99	Sigma-Aldrich
Metanolo	Liquido incolore	32	≥ 99,9	Sigma-Aldrich
Etanolo	Liquido incolore	40	99	Sigma-Aldrich
2-propanolo	Liquido incolore	60	99	VWR Chemicals
Acetonitrile	Liquido incolore	102	≥ 99,9	Sigma-Aldrich
Acetone	Liquido incolore	58	100	VWR Chemicals

Tabella 4.1: Caratteristiche generali materie prime utilizzate.

4.2 Sintesi catalizzatore

Mediante la tecnica di precipitazione sono stati preparati i precursori tipo idrotalcite; nel caso della sintesi dell'ossido puro MgO l'idrotalcite ottenuta è la brucite Mg(OH)₂. Per la preparazione sono stati utilizzati il sale nitrato del catione, nello specifico magnesio nitrato esaidrato [Mg(NO₃)₂ * 6 H₂O] in quanto gli anioni nitrato sono facilmente rimuovibili mediante calcinazione. Una soluzione circa 1M di questo sale viene preparata e introdotta in un imbuto separatore per poter essere aggiunta goccia a goccia alla soluzione degli anioni sotto agitazione magnetica. Questa soluzione anionica contiene gli anioni interstrato che hanno lo scopo di bilanciare l'eccesso di carica positiva che si genera nei fogli idrotalcitici quando viene aggiunto un catione trivalente; nello specifico si tratta di una soluzione 1M di carbonato di sodio (Na₂CO₃ * 10 H₂O). Durante lo sgocciolamento

della soluzione cationica in quella anionica, il pH viene continuamente monitorato utilizzando un pHmetro dotato di elettrodo a vetro e mantenuto costante al valore di 10,5 mediante l'aggiunta di NaOH 3M. Questo valore di pH è stato scelto in quanto è quello ottimale per garantire la precipitazione degli idrossidi dei metalli coinvolti. La temperatura durante tutta la durata della sintesi viene mantenuta costante attorno ai 55°C.

Al termine dello sgocciolamento il precipitato che si ottiene viene invecchiato per un'ora nelle stesse condizioni di temperatura e pH della sintesi. Il solido viene quindi filtrato e lavato con H₂O tiepida in modo tale da rimuovere tutti gli ioni in eccesso, CO₃²⁻, NO₃⁻, OH⁻, Na⁺; per questa operazione in particolare sono necessari in media 3,5 l di acqua per 10 g di ossido ottenuto dopo calcinazione. Il solido viene poi essiccato per tutta la notte in stufa a 70°C; infine l'ossido viene ottenuto a seguito di calcinazione a 500°C per 5h. Durante lo svolgimento di queste operazioni è fondamentale il controllo dei parametri operativi sopra riportati in quanto essi andranno ad influenzare direttamente alcune proprietà, come l'area superficiale, del MgO. Sull'ossido di magnesio così ottenuto è stato quindi depositato il precursore dell'ossido di tantalio (TaCl₅) attraverso la tecnica di wet-impregnation. Sulla base del rapporto in peso fra i due ossidi che si desidera ottenere, il tantalio cloruro viene fatto sciogliere in etanolo e successivamente viene aggiunto l'ossido di magnesio. La sospensione viene lasciata sotto una vigorosa agitazione per circa tre ore, al termine della quale il solvente viene eliminato al rotavapor; il solido così ottenuto viene poi essiccato per una notte in stufa alla temperatura di 120°C. Il prodotto viene quindi nuovamente calcinato a 500°C in modo tale da portare alla formazione dell'ossido di tantalio disperso omogeneamente sull'ossido di magnesio.

Nel corso del lavoro di tesi si è reso poi necessario sintetizzare un catalizzatore costituito dall'ossido di tantalio disperso su un supporto considerato inerte, ovvero la silice (Ta₂O₅/SiO₂). Per la produzione di questo sistema è stata utilizzata una silice commerciale (GRACE QM 08-308-951-W) sulla quale è stato disperso con il medesimo procedimento di wet impregnation sopra riportato la quantità di tantalio cloruro necessario per ottenere il rapporto tra i due ossidi. Il catalizzatore impregnato è stato anche in questo caso lavato, essiccato al rotavapor ed in stufa e calcinato in aria ad una temperatura di 500°C al fine di ottenere il prodotto desiderato.

4.3 Caratterizzazione dei catalizzatori

Lo scopo delle analisi effettuate sui catalizzatori sintetizzati è quello di valutare l'effettiva formazione dei composti desiderati mediante tecniche spettroscopiche quali la diffrazione a raggi X (XRD) e la microscopia elettronica a scansione (SEM-EDS). Oltre a queste sono state effettuate altre analisi il cui obiettivo è stato quello di avere ulteriori informazioni sulle caratteristiche del catalizzatore come la determinazione dell'area superficiale mediante la tecnica BET o l'analisi delle caratteristiche acido-basiche

4.3.1 Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X (XRD) è una tecnica molto utilizzata per lo studio delle proprietà di massa di un solido.

Quest'analisi permette di determinare:

- La cristallinità di un solido o di un componente;
- Le dimensioni dei cristalliti;
- Il tipo di fasi presenti;
- Le dimensioni dell'unità di cella e il tipo di atomi che la compongono.

L'analisi si effettua facendo incidere sul campione un fascio collimato di raggi X, che viene diffratto solo in particolari direzioni dello spazio, a seconda delle fasi cristalline presenti seguendo la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

dove n è un numero intero, λ è la lunghezza d'onda del raggio X incidente, d è la distanza tra gli strati atomici in un cristallo e θ è l'angolo di incidenza.

L'intensità del raggio diffratto viene misurata in funzione dell'angolo di diffrazione. E' possibile stimare le dimensioni dei cristalliti di fase attiva presenti. L'equazione utilizzata è la seguente:

$$d = K\lambda / b \cos \theta$$

dove $b = \sqrt{B^2 - \beta^2}$ (B = larghezza del riflesso a metà altezza e β = allungamento strumentale), θ è l'angolo di incidenza, λ è la lunghezza d'onda del raggio X incidente e K è una costante con un valore intorno a 0,9-1.

Ogni riflesso di diffrazione è collegato tramite la legge di Bragg ad una certa distanza interplanare d ; per questo motivo dall'analisi di queste distanze, caratteristiche di ogni cella cristallina, è possibile identificare la fase presente, confrontando il diffrattogramma ottenuto con quelli registrati con gli standard JCPDS.

Le analisi sono state effettuate a temperatura ambiente con un diffrattometro Philips X'Pert **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**, sia sui precursori ottenuti per precipitazione sia sugli ossidi ottenuti per calcinazione dei precursori, utilizzando come fonte di raggi X un anodo al rame ($K\alpha$, $\lambda = 1,5718$ nm).

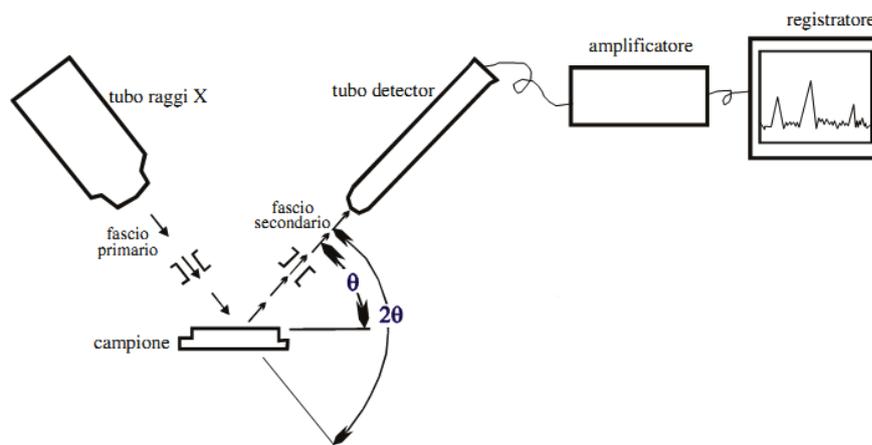


Figura 4.1. Schema di un diffrattometro a raggi X.

Sia per i precursori di tipo idrotalcitico che per gli ossidi ottenuti per calcinazione le analisi sono state eseguite con acquisizioni nella finestra $5 - 80^\circ 2\theta$ con step di $0,1^\circ$ ogni 2 secondi.

Preparazione dei campioni

La preparazione dei campioni per analisi XRD è molto semplice in quanto è sufficiente prendere una piccola quantità sia del precursore che dell'ossido ottenuto per trattamento termico e macinarli finemente in un mortaio.

4.3.2 Determinazione dell'area superficiale (BET)

L'area superficiale specifica di un catalizzatore rappresenta il rapporto tra la superficie complessiva del campione e il peso dello stesso ed è generalmente espresso in m^2/g .

Si tratta inoltre di uno dei principali parametri che caratterizzano un materiale dal punto di vista catalitico. Lo strumento utilizzato per la determinazione dell'area superficiale è un BET (**Brunauer–Emmett–Teller**) Fisons Sorpty 175.

L'area superficiale viene misurata tramite la determinazione della quantità di gas (solitamente N_2 a 77 K) che viene adsorbito fisicamente come strato monomolecolare, conoscendo la sezione della molecola di N_2 ($0,162 \text{ nm}^2$). Si ricorre a questo processo poiché:

- è spontaneo;
- possiede un basso grado di specificità, perciò viene ricoperta tutta la superficie e non solo determinati siti;
- è veloce;
- è reversibile.

Dopo una fase di degassaggio per eliminare gas e composti adsorbiti sulla superficie, il campione viene mandato in vuoto e si procede con l'adsorbimento del N_2 .

Il volume di gas adsorbito fisicamente viene misurato dalla differenza di conducibilità termica del gas prima e dopo l'adsorbimento. Questa differenza di conducibilità è data dalla diminuzione di azoto (che viene adsorbito). Dato che le condizioni più favorevoli per l'adsorbimento del gas sulla superficie del solido si verificano alla temperatura dell'azoto liquido (77 K), la misura della superficie specifica avviene pertanto subito dopo il raffreddamento del campione con azoto liquido.

Al termine dell'analisi si ottengono delle curve isoterme di adsorbimento e desorbimento del gas.

Questa tecnica utilizza il modello BET (metodo sviluppato da Brunauer, Emmett e Teller), rappresentato dall'equazione:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{P(C - 1)}{V_m C P_0}$$

Si tratta dell'equazione di una retta dove:

V=volume totale adsorbito;

V_m=volume di saturazione con un monostrato di molecole;

P=pressione del gas adsorbito;

P₀=pressione di saturazione del gas;

C=costante di BET, legata alla forza d'interazione tra il primo strato e la superficie.

Da questa, conoscendo le variabili necessarie, si ricava il valore del volume del monostrato gassoso (V_m) che, una volta inserito nell'equazione riportata di seguito, permette di ottenere l'area superficiale del campione (S_{BET}):

$$S_{BET} = \frac{\frac{V_m}{V_0} * N_A * A_{N_2}}{g}$$

V₀=volume molare del gas;

N_A=numero di Avogadro;

A_{N₂}=sezione della molecola N₂;

g=massa del campione analizzato.

Preparazione dei campioni

Il campione in polvere viene posto nell'apposito portacampione in un quantitativo non superiore a 0,3 g e si effettua un pretrattamento sotto vuoto a 120 °C.

4.3.3 Microscopia elettronica a scansione SEM

Le tecniche microscopiche possono essere applicate per effettuare uno studio morfologico dei materiali.

La microscopia a scansione permette di visualizzare la superficie di un materiale. Anziché essere attraversato da una radiazione elettromagnetica come nel TEM, un sottile fascio di elettroni di 5-10nm di diametro (elettroni primari) è passato sulla

superficie del campione. La superficie produce degli elettroni “scatterati” che possono essere rilevati da un detector. Si produce quindi un’immagine in cui viene evidenziata la profondità di campo, apparendo così tridimensionale. La profondità di campo è molto maggiore di quella ottenibile con un sistema a trasmissione, potendo così osservare campioni non piani che risultano a fuoco contemporaneamente. L’immagine ottenuta risulta essere 300-6000 volte migliore di quella ottenuta con un microscopio ottico. I microscopi SEM hanno ingrandimenti che vanno da x20 a x100000, il potere risolutivo è minore di quello del TEM arrivando a 10-50 Å. Per avere delle immagini ben risolte, soprattutto ad elevato ingrandimento, è necessario che i campioni siano elettronduttori.

Le radiazioni che emergono dal materiale a seguito dell’urto di elettroni primari sono:

- Elettroni retroriflessi: sono elettroni del raggio incidente che rimbalzano con energie diverse a seconda delle caratteristiche del campione nel punto di incidenza.
- Elettroni secondari: sono elettroni dello stato di valenza degli elementi costituenti il materiale strappati dagli elettroni primari che durante l’impatto cedono energia.
- Raggi X: radiazioni emesse dagli elementi del campione a seguito dell’eccitazione degli elettroni interni prodotta dall’impatto del raggio incidente.

Queste tre radiazioni possono essere tutte utilizzate per formare delle immagini dell’oggetto osservato.

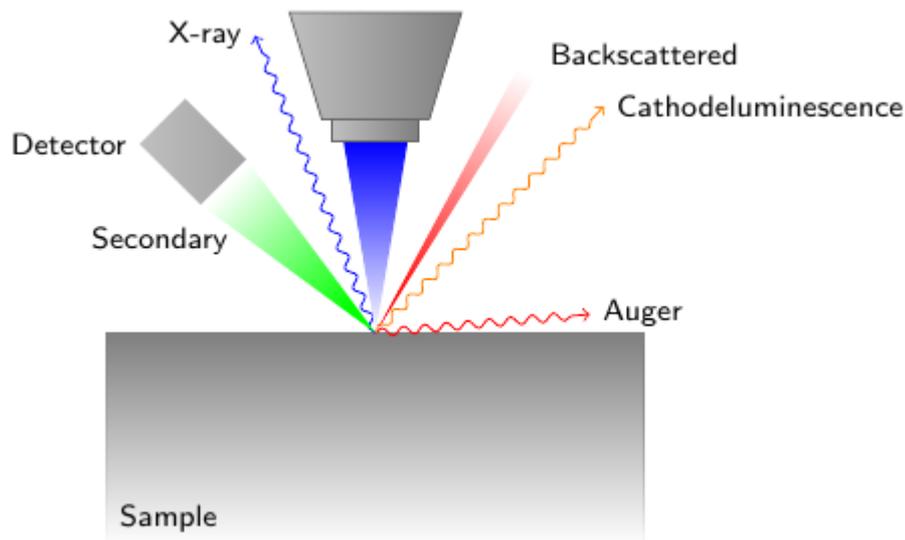


Figura 4.2: Schema di funzionamento del microscopio elettronico a scansione.

Caratteristiche dello strumento:

- Sistema di illuminazione: filamento di tungsteno riscaldato sotto vuoto, gli elettroni emessi vengono focalizzati da lenti magnetiche.
- Sistema di formazione dell'immagine: si forma sulla superficie del tubo a raggi catodici che segue il sistema di illuminazione durante la scansione del campione.
- Sistema di vuoto: lo strumento opera in alto vuoto (10^{-4} - 10^{-6} torr) ottenuto accoppiando pompe meccaniche e pompe a diffusione a pompe turbomolecolari.

Per quanto riguarda le dimensioni del campione, non essendo una tecnica di trasmissione, possono variare da pochi mm^2 fino ad alcuni cm^2 ; non è quindi necessario avere un campione di basso spessore tale da poter essere attraversato dalla radiazione incidente. Il contrasto dell'immagine dipende dall'intensità degli elettroni secondari, l'intensità varia nei vari punti del campione e dipende fortemente dall'angolo di incidenza.

Il microscopio elettronico SEM, per quanto sofisticato, fornisce indicazioni soltanto sulla morfologia di una superficie ma l'interazione tra il fascio di elettroni ed il campione fornisce segnali che si possono sfruttare per avere informazioni sulla sua composizione.

Uno dei segnali più utilizzati è l'emissione di raggi X che permette di eseguire una microanalisi a raggi X rendendo possibile effettuare una descrizione elementale

del microvolume in osservazione. Si ottengono infatti spettri caratteristici di tutti gli elementi presenti nella zona di interesse.

La tecnica EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) mostra una diversa sensibilità nei confronti dei vari elementi: è praticamente cieca agli elementi più leggeri della tavola periodica ma permette di rilevare perfettamente la presenza di quelli aventi un peso atomico superiore al carbonio, risultando particolarmente efficiente nella determinazione dei soli prodotti inorganici.

4.3.4 Determinazione dell'acidità e della basicità totale TPD

La TPD è una tecnica che studia l'interazione fra la superficie di un solido ed una molecola sonda gassosa che viene fatta adsorbire su di essa. La TPD è ampiamente usata per studiare le caratteristiche acido-base superficiali di un solido. Le proprietà dei siti basici vengono determinate studiando la loro interazione con molecole acide (ad esempio il biossido di carbonio), mentre le proprietà dei siti acidi vengono studiate facendo adsorbire molecole basiche come l'ammoniaca, la piridina e la n-propilammina.

Determinazione dell'acidità totale

L'analisi NPA TGA-MS è stata effettuata sui catalizzatori freschi per quantificare la quantità totale di siti acidi. L'adsorbimento irreversibile di ammine, come la n-propilammina, rappresenta un metodo alternativo al più comune NH_3 -TPD per la determinazione della quantità totale dei siti acidi. Tuttavia, a seconda del meccanismo di desorbimento del NPA, potrebbero essere ottenute informazioni relative alla forza o alla natura Lewis / Bronsted dei siti. In genere, 25-30 mg di polvere sono saturati con n-propilammina liquida per 30 minuti; dopo di che il campione è stato trattato durante la notte in un forno a vuoto a 30°C per rimuovere l'eccesso di NPA fisisorbito. Infine, il campione è stato riscaldato da 40 a 800°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) in un flusso di azoto ($40 \text{ ml}/\text{min}$). Il flusso di uscita dalla TGA è stato poi trasferito alla MS attraverso una linea riscaldata.

Determinazione della basicità totale

L'A.A. ADS rappresenta un metodo alternativo al più comune CO_2 -TPD per la determinazione dei siti basici di un catalizzatore. In particolare questo metodo è stato trovato idoneo per gli ossidi derivati da precursori di tipo idrotalcitico per i quali è nota la formazione di specie di carbonato come conseguenza del

trattamento in corrente di CO₂. Generalmente 20-40 mg di polvere vengono aggiunti a 20 ml di una soluzione di acido acrilico circa 20 mM in cicloesano. L'adsorbimento è stato eseguito per 4 ore in recipienti chiusi, dopo che il materiale è stato filtrato utilizzando filtri a siringa (Chromafil, PTFE, dimensione pori 0,2 µm). La concentrazione di acido acrilico nel filtrato è stata determinata mediante un'analisi HPLC usando uno strumento Agilent Technologies 1260 Infinity dotato di un rilevatore DAD UV-Vis e una colonna Aminex HPX-87H 300 mm x 7.8 mm, utilizzando una soluzione di H₂SO₄ da 0,005 M in acqua come fase mobile.

4.4 Purificazione della furfurale

Al pari di altre molecole piattaforma, la furfurale è soggetta a problematiche relative alla conservazione che col passare del tempo ne alterano il grado di purezza. Nel caso della furfurale è noto che la stessa possa subire l'ossidazione al corrispondente acido in presenza di acqua o ossigeno atmosferico e luce. Inoltre l'aumento di acidità, può catalizzare la formazione di oligomeri della furfurale. Questi fenomeni che compromettono la purezza della furfurale hanno anche degli effetti visivi sulla furfurale stessa, la cui colorazione tende ad imbrunirsi in presenza di oligomeri.

Da un punto di vista pratico, la presenza di oligomeri nella furfurale porta a due problematiche non trascurabili: la prima riguarda l'impossibilità di effettuare un calcolo accurato del numero di moli di furfurale effettivamente iniettate durante le ore di reazione; la seconda, invece, riguarda la rapida ostruzione delle linee di alimentazione in impianto nel corso dei test di reazione. Poiché la furfurale fornita dalle aziende produttrici è sempre molto scura, si è messo a punto un sistema di distillazione azeotropica con acqua, così come avviene a livello industriale. Il vantaggio della distillazione azeotropica è che l'azeotropo acqua/furfurale smiscela a temperatura ambiente; inoltre, essendo un azeotropo di minimo (97°C) si scongiurano eventuali fenomeni di degradazione termica cui la furfurale potrebbe andare incontro se venisse purificata per distillazione semplice. Di seguito viene riportato il procedimento eseguito per effettuare la distillazione:

- Prendere un becker da 3 litri e riempirlo con 1 litro di olio di silicone; porre il tutto su una piastra riscaldante munita di controllo di temperatura e riscaldare il tutto fino alla temperatura di 130°C;

- Prendere un pallone a un collo da 0,5 l e introdurre all'interno la FU e l'acqua in rapporto azeotropico;
- Collegare al pallone la colonna di distillazione (piena di corpi di riempimento in quarzo);
- Posizionare quindi il sistema di refrigerazione in testa alla colonna; collegare infine un imbuto separatore nel quale raccogliere e far smiscelare l'azeotropo distillato.

4.5 Impianto di laboratorio

L'impianto da laboratorio per la conduzione delle prove catalitiche è stato assemblato in maniera tale da poter facilmente intervenire sui parametri operativi fondamentali come temperatura di reazione, tipo di alimentazione, tempo di contatto e concentrazione dei reagenti.

L'impianto utilizzato per i test catalitici è schematizzato in Schema 4.1 e può essere suddiviso in tre zone:

- Zona di alimentazione
- Zona di reazione
- Zona di raccolta

Zona di alimentazione

Nella zona di alimentazione sono posti tutti i dispositivi necessari per l'invio e il controllo del flusso dei reagenti. L'alimentazione gassosa è costituita da azoto puro, la cui portata volumetrica viene regolata e mantenuta costante utilizzando un mass-flow-meter, tarato mediante un flussimetro a bolle situato a monte dell'impianto. Subito dopo il regolatore di flusso viene posto un manometro, necessario per avere sempre un'indicazione della pressione di esercizio all'interno dell'impianto e essere quindi in grado di rilevare nel minor tempo possibile eventuali problematiche di intasamento delle linee di alimentazione.

L'alimentazione dei reagenti organici liquidi avviene, mediante l'utilizzo di una pompa ad infusione ad alta precisione, in una linea termostata a 180°C, grazie a fasce riscaldanti, che vaporizza istantaneamente sia la FU che il metanolo.

La temperatura delle linee viene mantenuta costante da un controllore di temperatura associato ad una termocoppia.

Zona di reazione

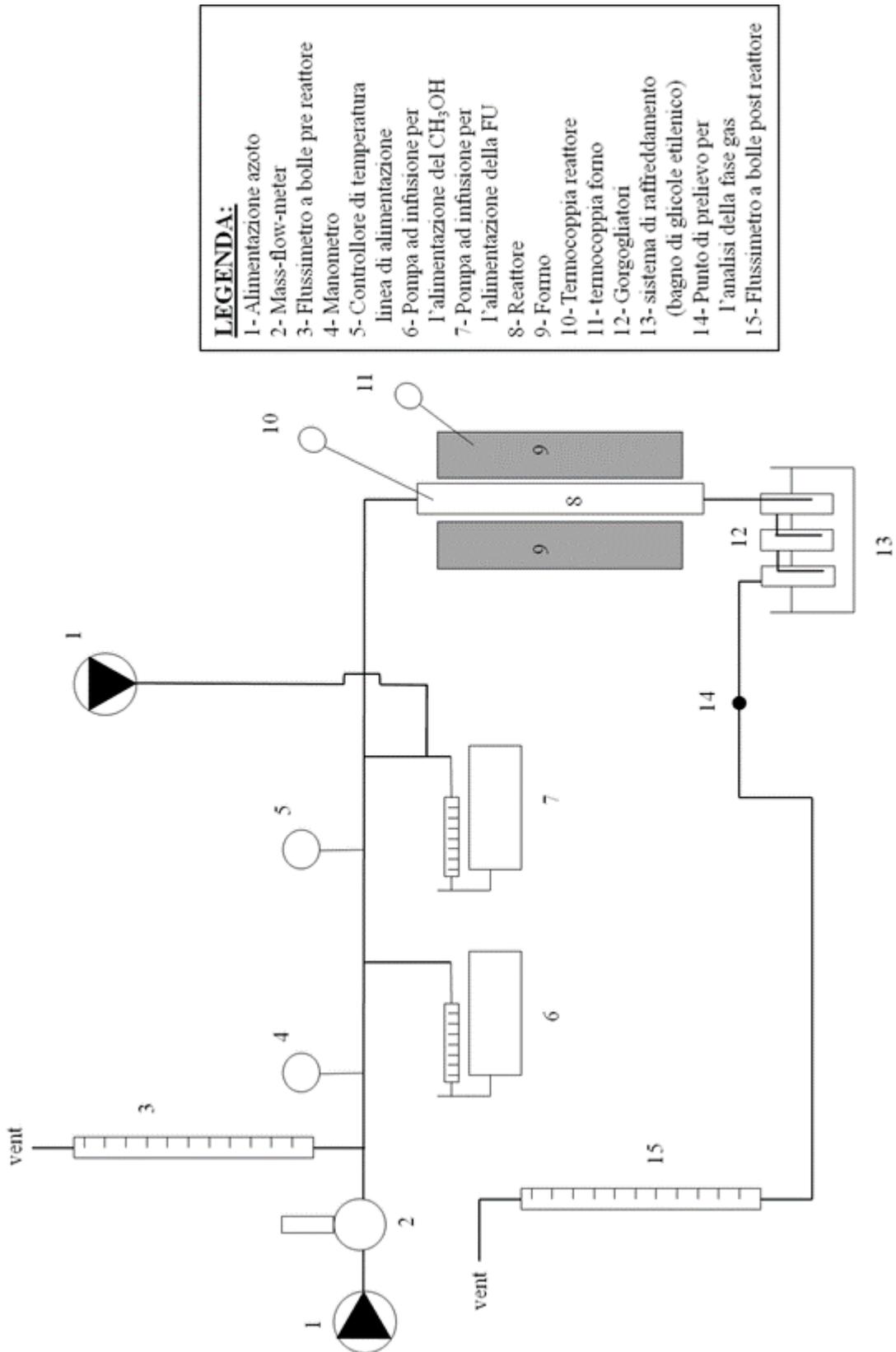
La zona di reazione dell'impianto è costituita dal reattore e dal forno. Al fine di avere tutto il letto catalitico sempre alla stessa temperatura è stato studiato il profilo termico del forno per stabilire quale fosse la zona isoterma.

Il reattore, di tipo tubolare, è costituito da un tubo di vetro con un diametro interno di circa 0,8 cm e lungo 35 cm e presenta tre aperture, rispettivamente per l'ingresso dei reagenti, l'uscita dei prodotti e per la termocoppia. All'interno del reattore viene posizionato un setto ceramico sul quale viene adagiato il catalizzatore; tale setto permette inoltre di mantenere quest'ultimo nella zona isoterma.

Il reattore viene quindi collocato all'interno del forno. La temperatura del forno viene controllata da un controllore collegato ad una termocoppia posizionata all'interno della camicia riscaldante. Per monitorare invece la temperatura del letto catalitico, si inserisce una termocoppia all'interno del reattore, mediante l'utilizzo di un porta-termocoppia in vetro.

Zona di raccolta

All'uscita del reattore sono posizionati 2 gorgogliatori montati in serie ed immersi in un bagno di glicole raffreddato alla temperatura di -26°C con un criostato contenente una miscela di glicole etilenico : $\text{H}_2\text{O} = 1:1$; il primo di questi è riempito circa per metà con acetonitrile allo scopo di strappare la componente organica condensabile, il secondo è invece pieni di corpi di riempimento come graniglia e palline di vetro in maniera tale da bloccare quella frazione di acetonitrile che viene strappata dal gas mentre attraversa il primo gorgogliatore. A valle dei gorgogliatori sulla linea che porta la corrente gassosa al *vent*, è posizionato un setto attraverso il quale è possibile effettuare i prelievi per l'analisi della corrente gassosa.



Schema 4.1. Schema dell'impianto di laboratorio utilizzato per la conduzione.

4.5 Analisi della miscela di reazione

Saranno qui descritte le metodologie di analisi utilizzate l'elaborazione dei risultati. La corrente gassosa uscente dal reattore, convogliata nel sistema di gorgogliatori sopra descritto, è suddivisa in:

- Una fase liquida analizzata in discontinuo per ogni ora di reazione, in cui sono presenti le specie organiche che verranno analizzate tramite HPLC in maniera tale da poter ricavare i valori di conversione dei reagenti e selettività dei prodotti ottenuti;
- Una fase gas incondensabile, composta dai prodotti di decomposizione della formaldeide (coprodotto delle reazioni di H-transfer che il metanolo subisce), che una volta attraversato il sistema di gorgogliatori viene inviata ad un GC.

4.5.1 Analisi HPLC

L'analisi della miscela di reazione è stata effettuata utilizzando lo strumento HPLC (Agilent Technologies 1260 Infinity), con rivelatore DAD UV-Vis, dotato di una colonna C-18 (core shell) Agilent POROshell 120 4.6x50mm ideale per la separazione composti organici. Nello specifico tale analisi viene effettuata per quantificare la furfurale non reagita e i prodotti di riduzione di questa, alcol furfurilico e metilfurano. L'analisi viene condotta con un'eluizione a gradiente utilizzando acqua e acetonitrile come solventi di eluizione. L'eluizione viene condotta per i primi 4 minuti con una miscela acqua:acetonitrile 90:10; dopo 4 minuti tale composizione passa a 50:50 ed infine dopo 8 minuti viene portata a 30:70. Complessivamente in tempo di eluizione è di 10 minuti, a seguito dei quali viene effettuata un'operazione di postrun che consiste nel far eluire in colonna una miscela che gradualmente ritorna al rapporto iniziale per far sì che la colonna non subisca repentini sbalzi di pressione. Per la quantificazione di questi composti è stata eseguita una taratura utilizzando standard commerciali. Le aree dei prodotti vengono misurate alla lunghezza d'onda massima di assorbimento tipica di ciascun composto, ovvero rispettivamente a 253 nm per la FU e 215 nm per il FAL e il MF.

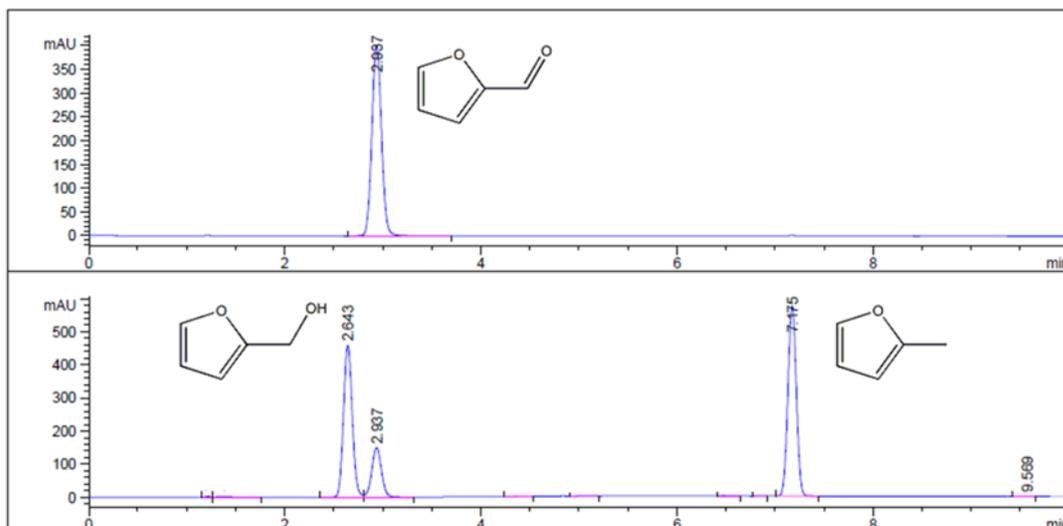


Figura 4.3. Esempio di cromatogramma HPLC (acquisito a 253 nm e 215 nm) con picchi e tempi di ritenzione dei composti aromatici:

- FU: $t_{rit} = 2,907$ min a 253 nm;
- FAL: $t_{rit} = 2,643$ min a 215 nm;
- MF: $t_{rit} = 7,175$ min a 215 nm.

Il principio di funzionamento che permette di ottenere l'ottima separazione tra le molecole iniettate è quello della cromatografia a *fase inversa*, ovvero avere una colonna con una fase stazionaria apolare e quindi affine con i composti organici ed utilizzare una fase mobile polare che fa correre più velocemente in colonna i composti più polari. Nel nostro caso la fase stazionaria della colonna è costituita da sferette di piccole dimensioni di silice sulla cui superficie viene legata una catena alchilica costituita da 18 atomi di carbonio (C-18). L'eluente è invece costituito da una miscela di acqua e acetonitrile a composizione variabile nel tempo. Con questa tecnica i primi composti ad uscire in colonna quelli più polari in quanto generano le interazioni più deboli con la fase stazionaria e parallelamente quelle più forti con l'eluente polare. L'uscita dei nostri composti dalla colonna è in accordo con quanto detto poiché il primo prodotto che è eluito è il FAL, il secondo la FU ed infine esce il MF, il meno polare di tutti.

Preparazione del campione

Il contenuto del primo gorgogliatore viene trasferito in un matraccio da 50 ml insieme all'aliquota di acetonitrile utilizzata per lavare i riempimenti del secondo e del terzo; il tutto viene quindi portato a volume con acetonitrile da HPLC. Con una

micropipetta tarata, 1 ml della soluzione viene prelevato e introdotto in un matraccio da 10 ml dal quale si preleva un'aliquota, la si inserisce in un vial per HPLC posizionando infine quest'ultimo in un campionatore, dal quale un sistema automatizzato effettuerà la misura. Si risale alla concentrazione dei prodotti e dei sottoprodotti grazie alla costruzione di una retta di taratura mediante soluzione standard a concentrazione nota.

4.5.2 Analisi GC

L'analisi dei gas di reazione è stata effettuata utilizzando lo strumento Perkin Elmer Clarus 500 I gas incondensabili (CO, CO₂, CH₄ and H₂) sono stati analizzati on line con il gascromatografo PerkinElmer Clarus 500 equipaggiato con un detector TCD ed una colonna Carbosphere® 80/100 mesh.

4.6 Elaborazione dei dati catalitici

Dall'analisi HPLC è possibile risalire ai valori di conversione, selettività e resa che rappresentano le grandezze caratteristiche delle prove catalitiche.

$$\text{Conversione } (X_A) = \frac{n^{\text{ro}} \text{moli}_{A, IN} - n^{\text{ro}} \text{moli}_{A, OUT}}{n^{\text{ro}} \text{moli}_{A, IN}} \times 100$$

$$\text{Selettività } (S_B) = \frac{n^{\text{ro}} \text{moli}_B}{n^{\text{ro}} \text{moli}_{A, IN} - n^{\text{ro}} \text{moli}_{A, OUT}} \times 100$$

$$\text{Resa } (R_B) = \frac{n^{\text{ro}} \text{moli}_B / \text{coeff. stechiom.}}{n^{\text{ro}} \text{moli}_{A, IN} / \text{coeff. stechiom.}} \times 100$$

$$\text{Selettività} = \frac{\text{Resa}}{\text{Conversione}} \times 100$$

$$\text{Bilancio al Carbonio} = 100 - \sum_{i=1}^n S_n$$

4.7 Catalisi eterogenea e fenomeni di diffusione

Analizzando nello specifico l'atto catalitico si possono presentare due differenti fenomeni di diffusione, quello di diffusione dei reagenti dal cuore della fase fluida omogenea alla superficie del catalizzatore attraverso il film stagnante e quello di diffusione interna al poro del catalizzatore (Figura 4.4).

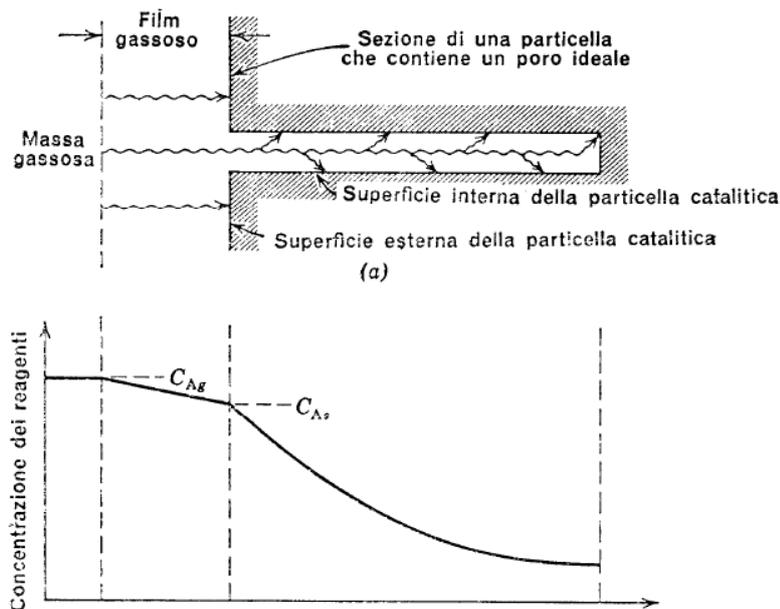


Figura 4.4. Fenomeni diffusionali, resistenze coinvolte nell'atto catalitico in presenza di catalizzatori eterogenei (sopra) e profilo di concentrazione dei reagenti nella particella di catalizzatore (sotto).

Resistenza alla diffusione esterna nel film stagnante:

La resistenza alla diffusione esterna nel film stagnante è un fenomeno di diffusione delle molecole di reagente dalla fase omogenea gassosa, dove per ipotesi le concentrazioni sono costanti a causa di moti turbolenti che causano una omogeneizzazione del fluido, alla superficie esterna del catalizzatore. Possono essere identificati tre tipologie di regimi cinetici che descrivono la reazione catalitica in caso di una problematica di questo genere. Nel primo regime la resistenza alla diffusione esterna è trascurabile e di conseguenza si può ipotizzare che la concentrazione dei reagenti sulla superficie del catalizzatore sia la stessa della fase gassosa omogenea. In questo caso la velocità della reazione osservata

e di conseguenza la conversione non dipendono dalla diffusione esterna che non è quindi lo stadio determinante, ma dalla combinazione di fenomeni che avvengono all'interno dei pori del catalizzatore come la resistenza alla diffusione interna e la resistenza a fenomeni superficiali, ovvero la reazione vera e propria sulla superficie. Nel secondo caso la resistenza alla diffusione esterna non è trascurabile ed è comparabile con quella alla diffusione interna e alla reazione superficiale; si tratta del caso più complicato in quanto tutti e tre i fenomeni devono essere considerati ed influiscono sulla velocità di reazione osservata. Nel terzo caso la resistenza alla diffusione esterna non può essere trascurata ed ha un valore molto superiore rispetto a quella della diffusione interna e della reazione superficiale; questo implica che tra i tre fenomeni coinvolti nell'atto catalitico quello più lento e quindi determinante per la velocità di reazione osservata risulti essere la diffusione esterna. Analizzando nello specifico il fenomeno di diffusione esterna si può esprimere il trasporto di un generico reagente A dalla fase fluida omogenea attraverso il film stagnante presente sulla superficie della particella di catalizzatore come:

$$n_{A,Int} = k_f * (C_{AF} - C_{AS}) * S_{ext}$$

dove:

- k_f = coefficiente di scambio di materia nel film stagnante;
- $-C_{AF}$ = concentrazione nella fase fluida omogenea;
- $-C_{AS}$ = concentrazione sulla superficie della particella di catalizzatore;
- $-S_{ext}$ = superficie totale esterna della particella di catalizzatore.

Una prima ipotesi che è stata fatta per cercare di spiegare l'andamento costante della conversione in funzione di un aumento della temperatura, come già anticipato, è che nelle condizioni nelle quali vengono eseguiti i test catalitici ci si trovi in regime diffusivo esterno.

Per valutare sperimentalmente se l'ipotesi fatta risulti essere fondata è stato deciso di effettuare dei test catalitici nelle stesse condizioni di quelli che portano all'andamento costante della conversione introducendo però del materiale inerte all'interno del reattore e posizionato sopra il letto catalitico. In questa maniera, mantenendo costante la portata volumetrica della miscela reagente e a parità di dimensioni del reattore, introducendo un inerte diminuisce lo spazio libero in cui il

gas può passare e quindi aumenta la velocità con cui la corrente dei reagenti scorre attraverso il letto catalitico. Questo aumento di velocità può porre rimedio alla problematica della diffusione esterna o limitarne l'influenza in quanto influisce sul coefficiente di scambio di materia nel film stagnante; infatti tale coefficiente k_f può essere reperito in forma di correlazioni adimensionali semi-empiriche:

$$Sh = 2 + K * Re^\alpha * Sc^\beta$$

relazione nella quale:

$$Re = n^\circ \text{ di Reynolds} = \frac{v * \rho_f * d}{\mu_f}$$

$$Sc = n^\circ \text{ di Schmidt} = \frac{\mu_f}{\rho_f * D}$$

$$Sh = n^\circ \text{ di Sherwood} = \frac{k_f * d}{D}$$

nei quali:

- v = velocità del fluido;
- ρ_f = densità del fluido;
- μ_f = viscosità del fluido;
- D = coefficiente di diffusione;
- k_f = coefficiente di scambio di materia nel film stagnante.

A parità degli altri parametri coinvolti nelle relazioni appena riportate infatti un aumento della velocità della miscela gassosa dei reagenti comporta un aumento del n° di Reynolds e di conseguenza del n° di Sherwood; dalla definizione di quest'ultimo si può però ricavare che il coefficiente di scambio di materia k_f corrisponde a:

$$k_f = \frac{Sh * D}{d}$$

e dedurre facilmente che l'aumento della velocità provoca un incremento del coefficiente di scambio di materia nel film stagnante con una implicita diminuzione

della resistenza alla diffusione in quanto questa corrisponde al reciproco (resistenza = $1/k_f$).

L'aumento della velocità contribuisce ad aumentare il coefficiente di scambio di materia anche in un altro modo in quanto anche il coefficiente di diffusione D dipende dalla velocità; infatti è noto che vi sia una relazione di proporzionalità diretta tra D e l'energia cinetica ($E_{cin} = \frac{1}{2}mv^2$).

Tenendo conto di tutto questo quindi se il sistema si trova in regime di diffusione esterna introducendo un inerte nel reattore si dovrebbe ottenere come risultato un aumento della conversione; nei test catalitici eseguiti per dimostrare se si tratti di un problema di questo tipo si è deciso di utilizzare differenti tipologie di inerti come steatite, palline di vetro, graniglia di quarzo inseriti nel reattore in differenti quantità.

Resistenza alla diffusione interna ai pori:

La resistenza alla diffusione interna ai pori consiste in un fenomeno di diffusione delle molecole di reagente all'interno dei pori del catalizzatore dalla superficie della particella; tale fenomeno nella classica descrizione dell'atto catalitico in presenza di catalizzatori eterogenei avviene contemporaneamente alla reazione chimica superficiale. Anche in questo caso a seconda della velocità relativa con la quale avvengono i due fenomeni (diffusione interna e reazione superficiale) si possono identificare due regimi cinetici. Nel primo caso la resistenza alla diffusione nei pori è trascurabile se confrontata con quella ai fenomeni superficiali e si può quindi ipotizzare che la concentrazione delle specie reagenti sia costante in tutta la lunghezza del poro; di conseguenza la velocità di reazione osservata e la conversione in questo caso dipenderebbero solo dalla resistenza ai fenomeni superficiali. Nel secondo caso la resistenza alla diffusione nei pori non è trascurabile, la velocità della reazione superficiale e della diffusione sono comparabili e quindi all'interno del poro la concentrazione delle specie reagenti non è costante ma vi è un profilo; in questo caso la velocità di reazione osservata e la conversione sono dipendenti da entrambe i fenomeni. In questo caso è però possibile riferirsi al regime in cui la resistenza alla diffusione è trascurabile mediante la definizione di un parametro chiamato Modulo di Thiele:

$$\varphi = L * \sqrt{\frac{k}{D}}$$

dove L rappresenta la lunghezza massima che il fenomeno della diffusione dei reagenti deve coprire all'interno del poro del catalizzatore, k è la costante cinetica e D il coefficiente di diffusione.

Una volta definito il modulo di Thiele si può introdurre il fattore di efficienza η tramite il quale, tenendo conto della non trascurabilità della resistenza alla diffusione con conseguente profilo di concentrazione dei reagenti nel poro e quindi velocità osservata di reazione non costante, si può paragonare e riferire il comportamento del sistema affetto da diffusione interna a quello non influenzato da tale fenomeno:

$$\eta = \frac{\tanh\varphi}{\varphi}$$

Per valutare se l'ipotesi fatta risulti fondata, ovvero che il sistema sia affetto da problematiche di diffusione interna alla particella di catalizzatore, è stato deciso di effettuare delle prove nelle stesse condizioni nelle quali si ottiene l'andamento costante della conversione in funzione dell'aumento della temperatura, andando però ad utilizzare dei pellets di catalizzatore di dimensioni inferiori.

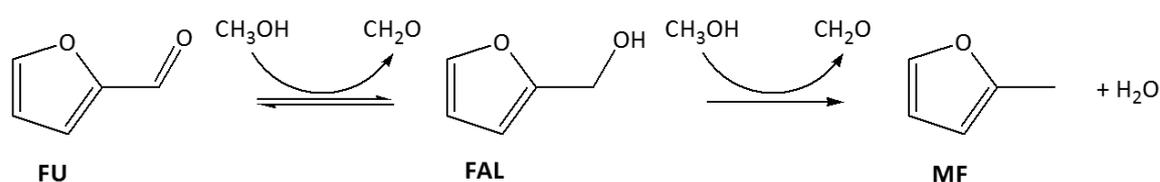
Diminuendo le dimensioni delle particelle infatti si ottiene una diminuzione della lunghezza dei pori (parametro L nella definizione del modulo di Thiele), di conseguenza a parità degli altri parametri si ha una diminuzione del modulo di Thiele e a cascata un aumento dell'efficienza η ; l'aumento di quest'ultima dovrebbe far avvicinare il sistema al comportamento che si ha in assenza di resistenza alla diffusione interna ovvero verso una concentrazione dei reagenti costante e mediamente più alta all'interno del poro e quindi una velocità media di reazione osservata e conversione più alte. Se si tratta realmente di un problema di diffusione interna la diminuzione delle dimensioni dei pellets di catalizzatore, a parità di condizioni operative, dovrebbe comportare un aumento della conversione.

Nei test che sono stati effettuati per cercare di dimostrare se si trattasse di un problema di questo genere sono state utilizzate due dimensioni di pellets differenti: 30-60 mesh, e 80-120 mesh.

CAPITOLO 5. Risultati e discussione

5.1 Introduzione

In questo capitolo verranno riportati e discussi i risultati ottenuti nel corso di questo lavoro di tesi in cui è stata studiata la reazione di riduzione in fase gas della furfurale (FU) ad alcol furfurilico (FAL) e metil-furano (MF) utilizzando metanolo (MeOH) come fonte di idrogeno, sfruttando il meccanismo di Hydrogen Transfer ed utilizzando catalizzatori a base di MgO drogati con Ta₂O₅.



Schema 5.1. Schema di riduzione della FU a FAL e MF via H-transfer in presenza di CH₃OH

Verrà quindi mostrata la metodologia di sintesi di sistemi Ta₂O₅/MgO a diverso contenuto di Ta₂O₅ (nell'intervallo 1-7%) e la caratterizzazione dei vari catalizzatori utilizzati e verranno inoltre analizzati i dati ottenuti dai vari test catalitici. La caratterizzazione è stata effettuata non solo sui catalizzatori tal quali, al fine di valutare l'efficacia della procedura di sintesi, ma anche sugli scaricati. Per quanto riguarda i test catalitici, questi sono stati effettuati con lo scopo di osservare le performance dei vari campioni al variare di parametri operativi quali la temperatura, il tempo di contatto, il rapporto fra i due ossidi, l'efficacia dell'ossido di tantalio su un supporto inerte e l'effetto della variazione dell'alimentazione al fine di trovare le migliori condizioni di reazione in termini di conversione e selettività.

5.2 Sintesi dei sistemi catalitici

Lo scopo della parte iniziale di questo lavoro di tesi è stato quello di produrre catalizzatori costituiti da ossido di tantalio supportato su ossido di magnesio ad alta area superficiale (Ta₂O₅/MgO) a varie concentrazioni (1-2-5-7% in peso). Tale sintesi è costituita sostanzialmente da due fasi: durante la prima parte si è andati a produrre l'ossido di magnesio ad alta area superficiale, in seguito, su di esso è stato poi depositato l'ossido di tantalio. La sintesi dell'ossido di magnesio utilizzato

come supporto avviene per decomposizione termica del precursore $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ad una temperatura di 450°C . Nello specifico, tale precursore è stato ottenuto aggiungendo sotto vigorosa agitazione una soluzione acquosa contenente $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e una soluzione di Na_2CO_3 ponendo particolare attenzione nel mantenere costante sia la velocità di aggiunta che il pH della soluzione. In questo modo si ottiene la formazione, per precipitazione, di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ che viene poi lavato, filtrato, essiccato in stufa e trattato termicamente in aria a 450°C per portare alla formazione dell'ossido. È di particolare importanza il controllo dei parametri operativi sopra riportati in quanto essi vanno ad influenzare direttamente alcune proprietà, come l'area superficiale, del catalizzatore. Sull'ossido di magnesio così ottenuto è stato quindi depositato il precursore dell'ossido di tantalio (TaCl_5) attraverso la tecnica di wet-impregnation. Sulla base del rapporto in peso fra i due ossidi che si desidera ottenere, il tantalio cloruro viene fatto sciogliere in etanolo e successivamente viene aggiunto l'ossido di magnesio. La sospensione viene lasciata sotto una vigorosa agitazione per tre ore, al termine della quale il solvente viene eliminato al rotavapor; il solido così ottenuto viene poi essiccato per una notte in stufa alla temperatura di 120°C . Il prodotto viene quindi nuovamente calcinato a 450°C in modo tale da portare alla formazione dell'ossido di tantalio sull'ossido di magnesio.

Nel corso del lavoro di tesi si è reso poi necessario sintetizzare un catalizzatore costituito dall'ossido di tantalio disperso su un supporto considerato inerte, ovvero la silice ($\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$). Per la produzione di questo sistema è stata utilizzata una silice commerciale (GRACE QM 08-308-951-W) sulla quale è stato disperso con il medesimo procedimento di wet impregnation sopra riportato la quantità di tantalio cloruro necessario per ottenere il rapporto voluto tra i due ossidi. Il catalizzatore impregnato è stato anche in questo caso lavato, essiccato al rotavapor ed in stufa e calcinato in aria ad una temperatura di 450°C al fine di ottenere il prodotto desiderato.

5.3 Caratterizzazione dei catalizzatori sintetizzati:

In questa sezione del lavoro vengono riportate le caratterizzazioni effettuate sui catalizzatori sintetizzati durante il lavoro di tesi. In Tabella 5.1 **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** vengono riassunte le principali caratteristiche strutturali dei catalizzatori sintetizzati utilizzando sia il MgO che la silice come supporto per la deposizione dell'ossido di tantalio.

Catalizzatore	Ta ₂ O ₅ (wt %)	Temperatura di calcinazione (°C)	Struttura cristallina (XRD)	SSA (m ² /g)
MgO	0	120	Mg(OH) ₂ brucite	-
		450	MgO periclase	140
1-Ta ₂ O ₅ /MgO	1	120	MgO periclase	
		450	MgO periclase	85
2-Ta ₂ O ₅ /MgO	2	450	MgO periclase	81
5-Ta ₂ O ₅ /MgO	5	450	MgO periclase	84
7-Ta ₂ O ₅ /MgO	7	450	MgO periclase	61
SiO ₂	0		Solido amorfo	600
2-Ta ₂ O ₅ /SiO ₂	2	450	Solido amorfo-	500

Tabella 5.1. Proprietà dei catalizzatori sintetizzati.

Relativamente all'andamento delle aree superficiali misurate tramite il metodo BET, viene riscontrato un andamento simile per i sistemi preparati utilizzando entrambi i supporti per la deposizione del Ta₂O₅. In accordo con quanto riportato in letteratura¹⁵⁹ tutti i campioni contenenti il tantalio presentano un'area superficiale inferiore rispetto a quella del rispettivo supporto; inoltre è stato possibile evidenziare come all'aumento del contenuto di tantalio nei sistemi Ta/MgO si ottenga una progressiva diminuzione dell'area superficiale associabile ad un maggiore grado di ricoprimento della superficie del supporto.

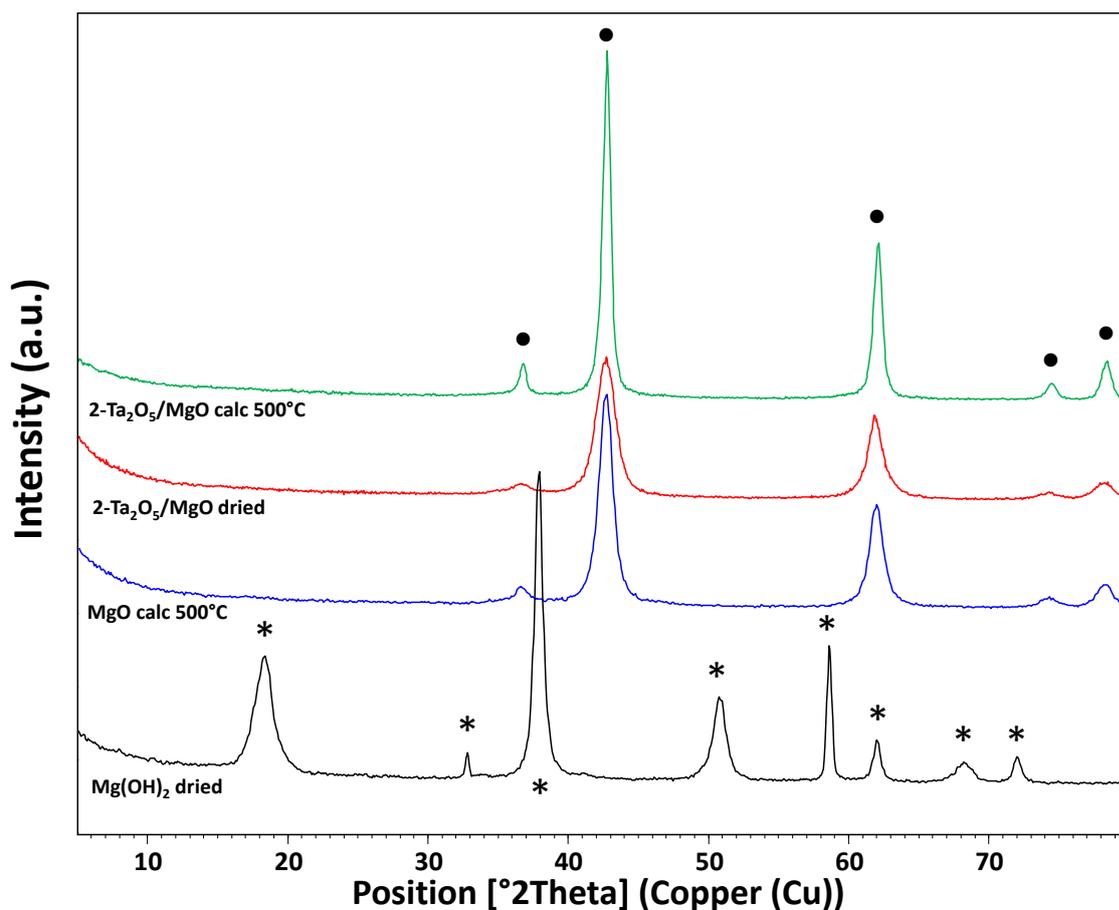


Figura 5.1. Diffratogrammi relativi ai campioni di MgO, essiccato e calcinato, ottenuti prima e dopo la procedura di wet impregnation utilizzata per la deposizione dell'ossido di tantalio. Legenda: Mg(OH)₂ essiccato a 120°C (—), MgO calcinato a 450°C (—), 2-Ta₂O₅/MgO essiccato a 120°C (—), 2-Ta₂O₅/MgO calcinato a 450°C (—). Reference pattern: (*) Mg(OH)₂, (●) MgO.

In Figura 5.1 vengono riportati a titolo di esempio i diffratogrammi del catalizzatore nei suoi vari step sintetici.

In particolare è possibile osservare, partendo dal basso della figura, il diffratogramma della brucite e successivamente quello dell'ossido di MgO formatosi in seguito al trattamento termico a 450°C in aria statica. La trasformazione della fase idrotalcitica della brucite in quella dell'ossido MgO viene confermata dallo spostamento o dalla scomparsa di alcuni riflessi. Come si può notare in Figura 5.1, rispetto alla brucite, nel diffratogramma ottenuto dall'analisi dell'ossido sono scomparsi i riflessi situati ad angolo 2θ pari a 18°, 51° e 59°; mentre il riflesso incentrato ad angolo 2θ di 38° subisce uno spostamento. Queste variazioni e il confronto effettuato con il database permettono di confermare la

formazione della fase dell'ossido puro MgO a seguito della variazione della struttura cristallina. Per quanto concerne il campione essiccato e calcinato ottenuti a seguito del processo di wet impregnation utilizzato per la deposizione del tantalio sul MgO, l'analisi dei diffrattogrammi ottenuti permette di confermare come entrambe siano caratterizzate da una struttura cristallina coincidente a quella del MgO puro. Nello specifico nessun riflesso caratteristico del tantalio ossido è stato osservato.

La mancanza di evidenza nei campioni sintetizzati dei riflessi relativi l'ossido di tantalio a seguito della sintesi, potrebbe essere dovuta a due cause principali. In primo luogo il basso contenuto di tantalio, associato ad una elevata dispersione dello stesso, potrebbe spiegare la mancanza dei riflessi relativi alla fase dell'ossido a seguito della sintesi. Wang et al. riportano che, nella sintesi di sistemi a base di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificati tramite wet impregnation con ossido di tantalio come catalizzatori per la produzione di dimetiletere da metanolo, la mancanza dei riflessi relativi alla fase del Ta_2O_5 nei diffrattogrammi sia correlata ad un'alta dispersione della stessa sulla superficie del supporto¹⁵⁹. Risultati del tutto analoghi sono stati pubblicati da Jeong Chae e collaboratori¹⁶⁰ relativamente alla sintesi di ossido di tantalio supportato su silice come catalizzatore per la produzione di butadiene da etanolo e acetaldeide. Nel presente lavoro viene infatti riportato come i riflessi caratteristici del Ta_2O_5 vengano osservati solo per percentuali di questo superiori al 20% in peso, mentre risultino mancanti per tutti i contenuti inferiori. Anche in questo caso la mancanza dei riflessi viene associata ad una elevata dispersione della fase depositata. Mediante analisi SEM/EDS viene inoltre riportato come per bassi carichi di tantalio questo possa essere presente sulla superficie come TaO_4 ¹⁶¹.

D'altro canto una seconda spiegazione plausibile per spiegare la mancanza dei riflessi caratteristici del Ta_2O_5 potrebbe essere quella relativa alla formazione di una fase amorfa di quest'ultimo, che non possa quindi essere rilevata tramite analisi XRD. Come per la precedente ipotesi, secondo la quale la mancanza dei riflessi relativi alla fase dell'ossido di tantalio nei diffrattogrammi eseguiti sui campioni sintetizzati fosse legata al basso carico di tantalio ed a una sua elevata dispersione sulla superficie del supporto, anche per l'ipotesi relativa alla formazione di una fase amorfa trova riscontri su più fronti in letteratura.

Gonzalez et al. sono stati in grado di dimostrare come differenti fattori, tra i quali la temperatura di calcinazione, la composizione dell'atmosfera durante il trattamento termico e l'eventuale aggiunta di specie carboniose, possano direttamente influenzare la struttura cristallina del Ta_2O_5 . Partendo da una fase amorfa idrata di quest'ultimo, derivante dal processo di sintesi del materiale stesso, mediante analisi TGA-DTA e diffrazione a raggi X hanno dimostrato come il catalizzatore calcinato a $600^\circ C$, temperatura alla quale viene registrata una prima perdita in peso dovuta all'eliminazione di una frazione dell'acqua di cristallizzazione, mantenga una struttura completamente amorfa. Al contrario, alla successiva perdita di acqua evidenziata a circa $700^\circ C$, corrisponde la formazione di una fase cristallina del Ta_2O_5 identificata come la fase esagonale δ - Ta_2O_5 . Tale fase cristallina rimane stabile anche per la successiva perdita di acqua ottenuta a $800^\circ C$ mentre, quella registrata a $900^\circ C$ è associata ad una parziale transizione dalla fase esagonale δ - Ta_2O_5 verso quella ortorombica β - Ta_2O_5 ¹⁶².

Wachs et al. hanno riportato un comportamento simile nella caratterizzazione di sistemi costituiti da Ta_2O_5 supportato su Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 e SiO_2 utilizzati come catalizzatori per il processo di ossidazione del metanolo¹⁶³. Nel presente lavoro, mediante spettroscopia RAMAN, viene ribadito che la forma di tantalio ossidato $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ presenta una struttura amorfa e che, solo per temperature di calcinazione superiori ai $700^\circ C$ questo vada ad assumere una struttura cristallina ben definita. Mediante spettroscopia XANES è stato anche dimostrato come la coordinazione del tantalio nelle specie TaO_x sia differente tra le forme idrate e deidrate così come possano esserci delle differenze a seconda del supporto che viene utilizzato. Nello specifico per tutte le forme idrate viene riportato che il Ta sia prevalentemente presente come esa- o penta-coordinato; al contrario per le forme deidrate è stata verificata anche la possibilità di una struttura tetra-coordinata.

Tenendo conto di entrambe le cause che possono portare alla mancata presenza dei riflessi caratteristici del tantalio ossido nel campione supportato caratterizzato e riportato in Figura 5.1; considerando inoltre le molteplici informazioni riportate in letteratura, per ottenere ulteriori informazioni in grado di confermare la reale deposizione del tantalio sul supporto a seguito della sintesi effettuata, sono state effettuate analisi XRD su campioni di tantalio ossido "tal quale" non supportato.

A tal proposito, per determinare se alla temperatura di calcinazione del sistema catalitico supportato il Ta fosse presente in forma cristallina o amorfa è stato preparato un campione di tantalio ossido, ottenuto idrolizzando in acqua il tantalio cloruro. Tale campione è stato poi calcinato a differenti temperature e caratterizzato mediante XRD; i risultati ottenuti sono riportati in Figura 5.2.

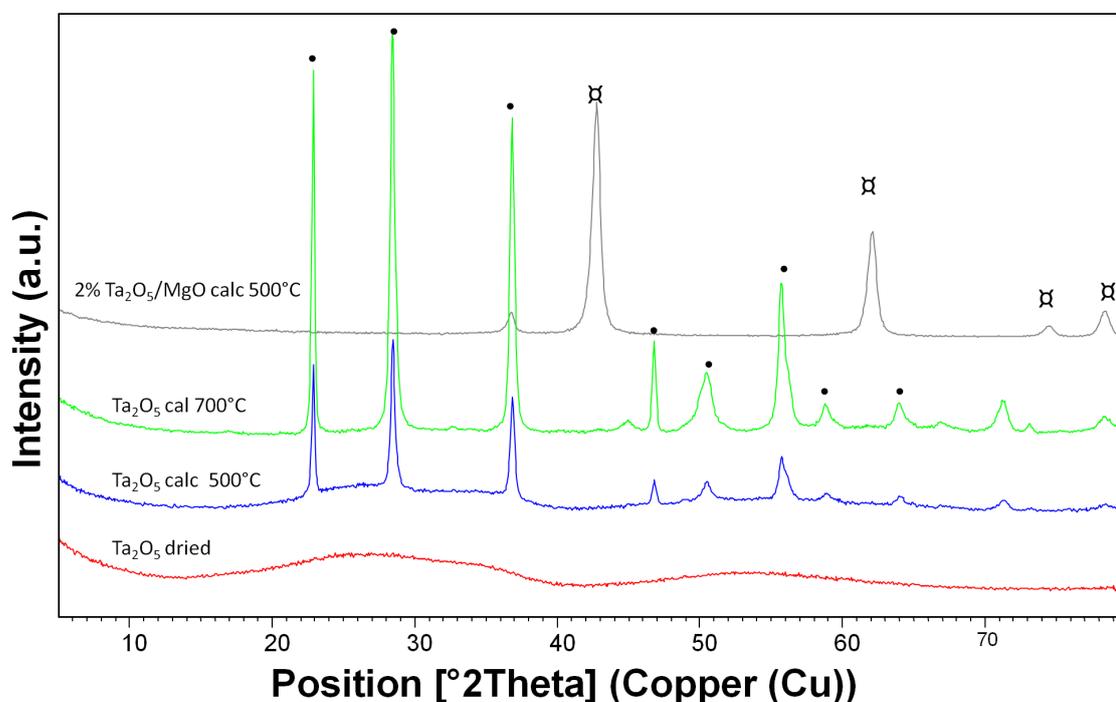


Figura 5.2. Diffratogrammi relativi ai campioni di Ta₂O₅ e Ta₂O₅/MgO, essiccato e calcinato. Legenda: Ta₂O₅ essiccato a 120°C (—), Ta₂O₅ calcinato a 500°C (—), Ta₂O₅/MgO calcinato a 700°C (—), 2% Ta₂O₅/MgO calcinato a 700°C (—). Reference pattern: MgO (α), Ta₂O₅ (●).

Da tale analisi, ed in seguito ad un confronto con i dati riportati nei database, è possibile osservare, partendo dal basso, come il tantalio essiccato a 120°C sia presente in forma amorfa mentre già a 500°C siano presenti i riflessi caratteristici della forma cristallina di Ta₂O₅, accentuati poi nel diffratogramma relativo al campione calcinato a 700°C. In Figura 5.2 è possibile osservare anche il confronto con il diffratogramma del campione 2%Ta₂O₅/MgO calcinato a 700°C per il quale viene confermata la presenza dei soli riflessi caratteristici del MgO.

Sulla base dei risultati ottenuti è quindi plausibile concludere che la mancata presenza dei riflessi caratteristici del tantalio ossido nel campione supportato 2%Ta₂O₅/MgO calcinato a 500°C sia dovuta ad una possibile elevata dispersione della fase supportata piuttosto che alla presenza di questa in una fase amorfa. In modo tale da ottenere ulteriori informazioni a conferma dell'ipotesi effettuata, il

campione 2%Ta₂O₅/MgO calcinato a 500°C è stato inoltre caratterizzato tramite microscopia elettronica a scansione SEM-EDS.

Le analisi SEM-EDS hanno confermato la presenza del tantalio nel catalizzatore.

A titolo di esempio in Figura 5.3 sono riportate le immagini SEM e i rispettivi spettri EDS (Figura 5.4) ottenuti sul campione al 2% Ta₂O₅ /MgO (wt).

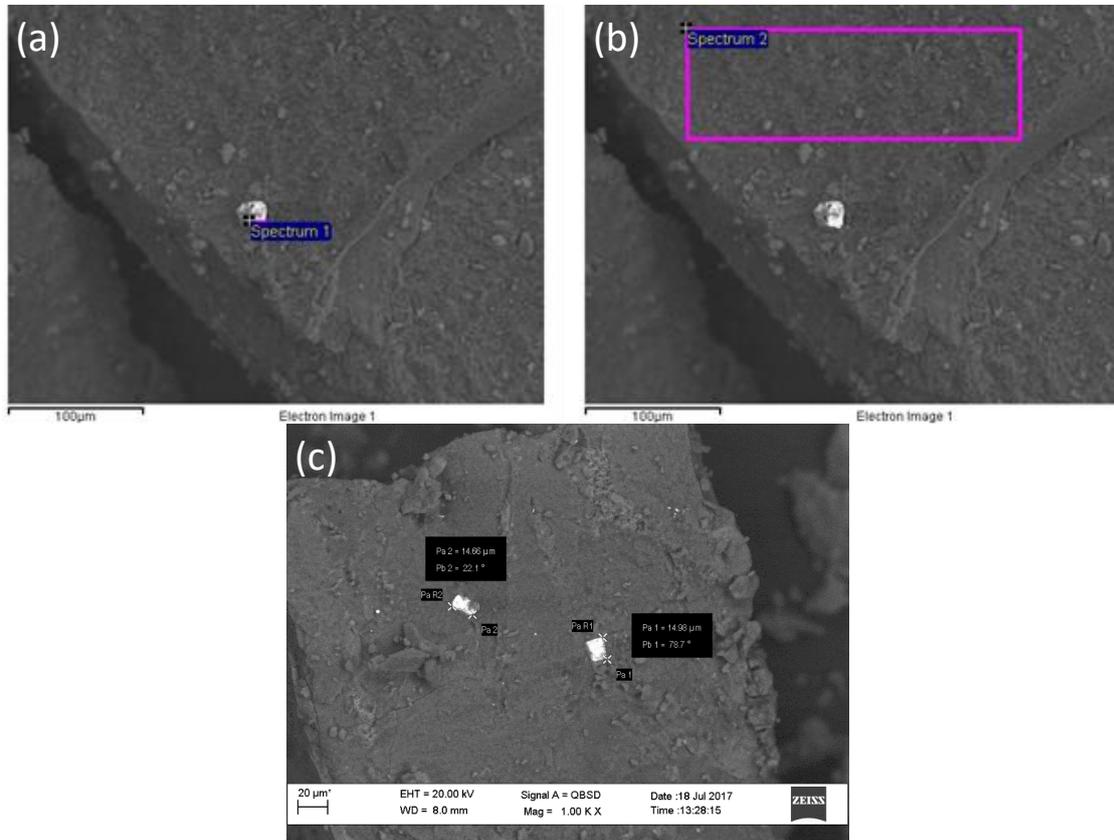


Figura 5.3. Immagini SEM del campione 2%(wt) Ta₂O₅/MgO.

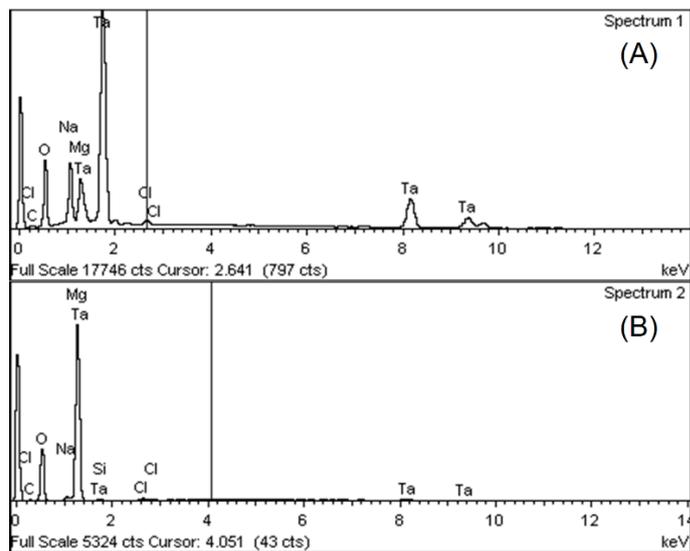


Figura 5.4. Spettri EDS registrati durante le analisi SEM effettuate sul campione 2%(wt) Ta₂O₅/MgO.

Come osservabile in Figura 5.3 (a), è stata fin da subito riscontrata la presenza di metalli pesanti sulla superficie del catalizzatore (visibili con un colore più chiaro rispetto ai metalli leggeri come Mg). L'analisi EDS del micro-volume caratterizzato da colore chiaro presente nell'immagine in Figura 5.3, i cui risultati sono riportati nello spettro in Figura 5.4 (A) indicano come tale dominio sia caratterizzato dalla presenza di una elevata quantità di tantalio, superiore anche a quella del magnesio, confermando la presenza di cristalli che, si può ipotizzare grazie anche a quanto riportato in letteratura¹⁵⁹¹⁶⁰¹⁶¹, siano relativi alla presenza di ossido di tantalio. In secondo luogo, per ricavare informazioni sulla dispersione del tantalio sulla superficie del supporto, sullo stesso campione è stata effettuata un'analisi su una zona più estesa (evidenziata in Figura 5.3 (b)) nella quale non sono state riscontrate visivamente zone e domini di colore chiaro attribuibili in prima analisi alla presenza di tantalio.

Tale analisi, di cui i risultati EDS sono riportati nello spettro in Figura 5.4 (B), ha fornito risultati molto simili rispetto alla precedente, evidenziando un'elevata presenza di Ta e Mg nel campione permettendo quindi di confermare come il tantalio risulti essere presente sulla superficie del supporto con un'elevata dispersione. Inoltre è stato anche possibile osservare come la fase depositata sia presente con un range di dimensione dei cristalli formati molto ampio, di cui i più grandi raggiungono dimensioni di circa 15 μm , come osservabile in Figura 5.3 (c). Questa ulteriore analisi ha confermato quanto supposto in seguito alle analisi XRD, ovvero che la presenza dell'ossido di Ta_2O_5 non è stata riscontrata nei vari diffrattogrammi relativi ai campioni costituiti dal sistema misto $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ a causa di una sua elevata dispersione sulla superficie di MgO.

Per quanto concerne i materiali sintetizzati utilizzando la silice come supporto viene confermato lo stesso comportamento appena descritto e riscontrato per quelli prodotti utilizzando il MgO. La silice tal quale viene dimostrato avere una struttura completamente amorfa in quanto nessun riflesso viene riscontrato dall'analisi XRD; totale mancanza di riflessi che viene ulteriormente riscontrata anche nel campione contenente il 2% in peso di ossido di tantalio.

Successivamente sono state eseguite caratterizzazioni volte alla determinazione delle proprietà acido base dei diversi sistemi catalitici. In letteratura viene infatti riportato che il MgO ossido tal quale sia un catalizzatore puramente basico¹⁶⁴ mentre l'ossido di tantalio è riportato avere caratteristiche di acido di Lewis¹⁵⁹.

Come descritto in precedenza nella parte sperimentale la determinazione della basicità dei catalizzatori sintetizzati, in termine di numero di siti basici presenti sulla superficie, è stata effettuata mediante l'adsorbimento irreversibile di acido acrilico come molecola sonda. Per quanto riguarda la determinazione dei siti acidi è invece stata utilizzata come molecola sonda la n-propilammina, il cui desorbimento è stato monitorato tramite TGA-MS. I risultati ottenuti, riportati in Tabella 5.2, permettono di confermare le proprietà esclusivamente basiche del MgO puro mentre, i risultati ottenuti sulla silice pura evidenziano come questa presenti, anche se in quantità molto basse come numero di siti, sia siti acidi che basici. La presenza di siti acidi sul secondo supporto utilizzato è in accordo con quanto riportato in letteratura in quanto la silice viene solitamente riportata essere un materiale con proprietà acide; d'altro canto in molti casi viene anche riportato come questa possa presentare una lieve basicità^{165,166}, come confermato dalle analisi effettuate. Per quanto riguarda la serie dei catalizzatori Ta/MgO è stato possibile riscontrare un andamento sia delle proprietà basiche che acide in funzione del contenuto di tantalio depositato. Infatti aumentando quest'ultimo un progressivo decremento del numero dei siti basici associato ad un aumento del numero di siti acidi è stato osservato, confermando come l'aggiunta dell'ossido di tantalio possa modificare le proprietà acido-base del MgO. Questi valori tendono però a livellarsi ad alti contenuti di Ta₂O₅. D'altro canto l'aggiunta di una piccola quantità di tantalio sulla silice ha lasciato inalterate, entro gli errori sperimentali, tali caratteristiche.

Catalizzatori	Basicità totale (mmol/g)	Acidità totale
	AA ads	(mmol/g) NPA TG_MS
MgO	7,05	0
1-Ta ₂ O ₅ /MgO	6,96	0,014
2-Ta ₂ O ₅ /MgO	6,12	0,046
5-Ta ₂ O ₅ /MgO	5,50	0,055
7-Ta ₂ O ₅ /MgO	5,11	0,055
SiO ₂	1,15	0,119
2-Ta ₂ O ₅ /SiO ₂	1,13	0,114

Tabella 5.2. Caratterizzazione acido-base effettuata sui catalizzatori sintetizzati.

a. Determinata tramite adsorbimento irreversibile di acido acrilico;

b. Determinata tramite desorbimento NPA-TGA-MS.

5.4 Test catalitici

I test catalitici sono stati effettuati nell'impianto precedentemente descritto con lo scopo di studiare le performance del sistema in funzione della temperatura, del tempo di contatto e del rapporto fra i due ossidi. Tutte le prove sono state condotte nelle seguenti condizioni operative:

- Temperatura di esercizio: 220-380°C
- Pressione di esercizio: 1atm
- Tempo di contatto: 0,1-2s
- Rapporto molare: 1:10 FU:MeOH
- Composizione alimentazione: 5%FU 50%MeOH 45%N₂
- Portata volumetrica complessiva: 60ml/min
- Tempo di reazione complessivo: 6h
- Frequenza di analisi prodotti fase liquida: 1h
- Dimensione dei pellets: 30-60 mesh

Nelle condizioni operative elencate non si osservano reazioni dovute ai metalli presenti nei materiali costituenti l'impianto, confermandone la piena inerzia catalitica. Tali condizioni operative sono state scelte in quanto confrontabili con quelle utilizzate negli studi precedenti e riguardanti lo studio dell'attività catalitica del MgO. Il tempo di reazione per ogni prova è stato fissato a 6 ore; al termine di ogni ora la reazione è stata sospesa per consentire il prelievo della fase liquida condensata in uscita dal reattore (in cui sono presenti i prodotti, i sottoprodotti e i reagenti non convertiti) che è stata analizzata mediante HPLC. Di seguito vengono riportati i maggiori prodotti e sottoprodotti della reazione di riduzione della furfurale riscontrati nella fase condensata (**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**).

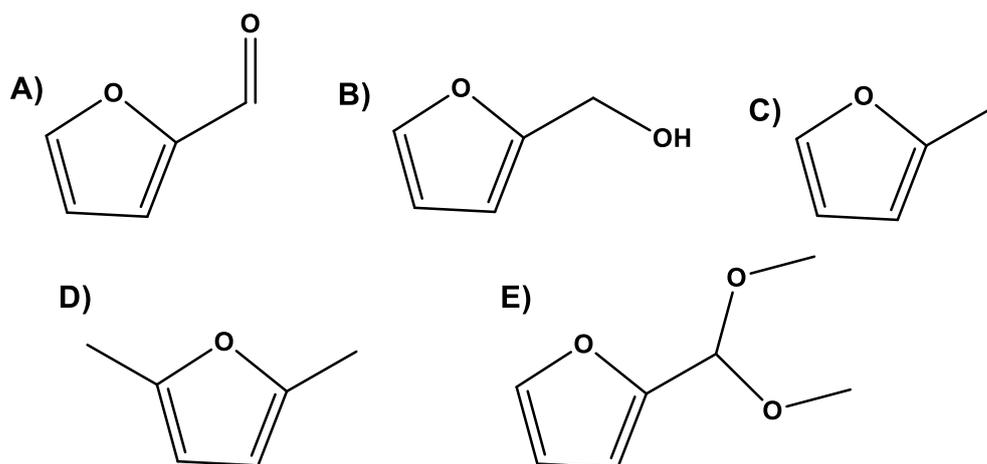


Figura 5.5. Principali prodotti e sottoprodotti della reazione di riduzione della furfurale (A) via H-transfer in presenza di CH₃OH: B) alcol furfurilico, C) 2-metilfurano D) 2,5-dimetilfurano, E) 2-(dimetossimetil)furano.

È doveroso precisare che nelle fasi di prelievo, di preparazione del campione per le analisi (*fase preanalitica*) e nell'analisi stessa dei prodotti (*fase analitica*) si incorre ad una certa percentuale di errore del dato fornito, stimato intorno al 5% e dovuto principalmente ad errori sistematici riguardo la strumentazione utilizzata (micropipette, vetreria tarata, sensibilità rivelatore HPLC, ecc ...). Quindi tutti i dati presentano un errore del $\pm 5\%$.

5.4.1 Attività catalitica dell'ossido puro MgO

Negli studi precedenti l'attività catalitica del MgO è stata studiata in funzione della temperatura di reazione, tempo di reazione e tempo di contatto. Il sistema a base di MgO si è dimostrato totalmente selettivo nella produzione di FAL come unico prodotto di riduzione della FU in condizioni di bassa temperatura; nello specifico, durante la prima ora di reazione, a 250°C si ottiene una selettività prossima al 100% a fronte di una conversione della FU del 54% (Figura 5.6 e Tabella 5.3). Dopodiché aumentando il tempo di reazione una lenta ma costante disattivazione è stata riscontrata, portando ad ottenere una conversione del 30% nella sesta ora monitorata. Tramite caratterizzazione TGA-DTA effettuate sui catalizzatori è stato possibile dimostrare come tale disattivazione fosse dovuta alla formazione di depositi carboniosi derivanti da reazioni di degradazione del metanolo sulla superficie del catalizzatore. È però importante sottolineare come tale fenomeno di disattivazione non provochi una variazione nella distribuzione dei prodotti di

reazione considerando che per tutto il tempo di reazione monitorato il MgO ha portato alla produzione del FAL come unico prodotto di riduzione, ottenuto sempre con una selettività del 100%.

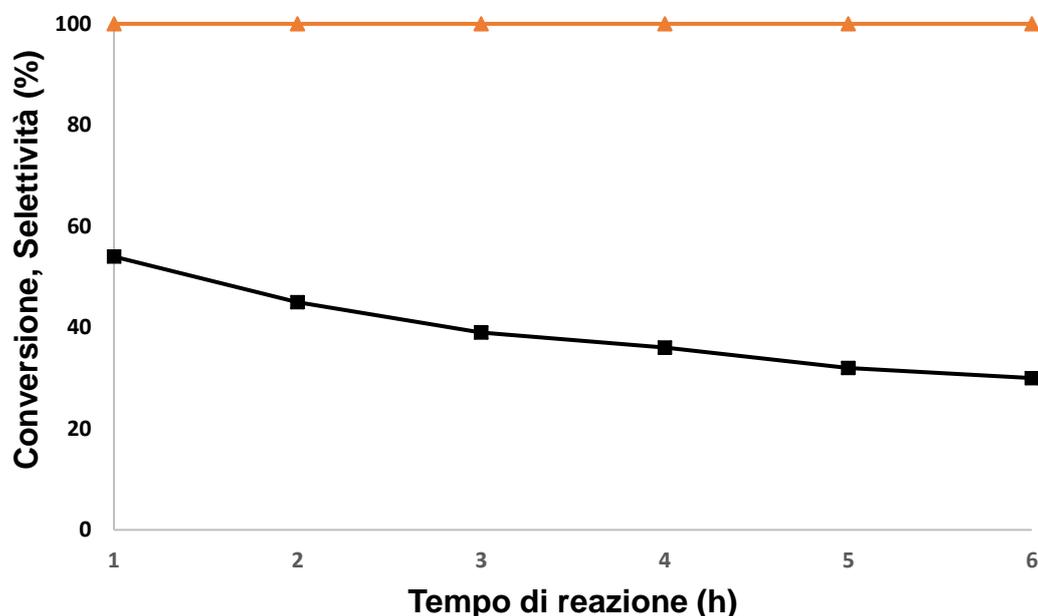


Figura 5.6. Andamento della conversione e della selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: MgO, $T=250^{\circ}\text{C}$, tempo di contatto: 1,1 s. Legenda: conversione FU (■), selettività FAL (▲).

Tempo di reazione (h)	Conversione, Selettività (%)					
	FU	FAL	MF	DMF	DMEF	C-loss
1	54	100	0	0	0	0
2	45	100	0	0	0	0
3	39	100	0	0	0	0
4	36	100	0	0	0	0
5	32	100	0	0	0	0
6	30	100	0	0	0	0

Tabella 5.3: Andamento della conversione e della selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: MgO, $T=250^{\circ}\text{C}$, tempo di contatto: 1,1 s.

Aumentando invece la temperatura di reazione fino a valori pari o superiori ai 380°C la selettività in FAL tende a diminuire in quanto il sistema diventa attivo anche nella formazione di MF, prodotto di idrogenolisi del FAL, ma anche a causa

di reazioni di degradazione e polimerizzazione. Queste ultime portano alla formazione di sottoprodotti ad elevato peso molecolare, tipo coke, sulla superficie del catalizzatore e sono ancora più evidenti alla temperatura di 500°C, dove a fronte di una conversione dell'80% della FU, si ottiene una selettività in FAL del 9% e del 39% in MF. La selettività di sottoprodotti pesanti, indicata come C-loss, raggiunge a questa temperatura il 40%. Tramite analisi TGA-DTA eseguite sui catalizzatori scaricati dalle prove catalitiche condotte a differenti temperature, è stato possibile correlare il C-loss con la quantità di sottoprodotti adsorbiti sul catalizzatore confermando questa ipotesi.

Analisi GC-MS hanno permesso inoltre di identificare la formazione di una serie di ciclopentanoni come sottoprodotti di reazione, derivanti da un riarrangiamento che subisce la FU; questi prodotti vengono ottenuti con una selettività massima del 7% a 500°C.

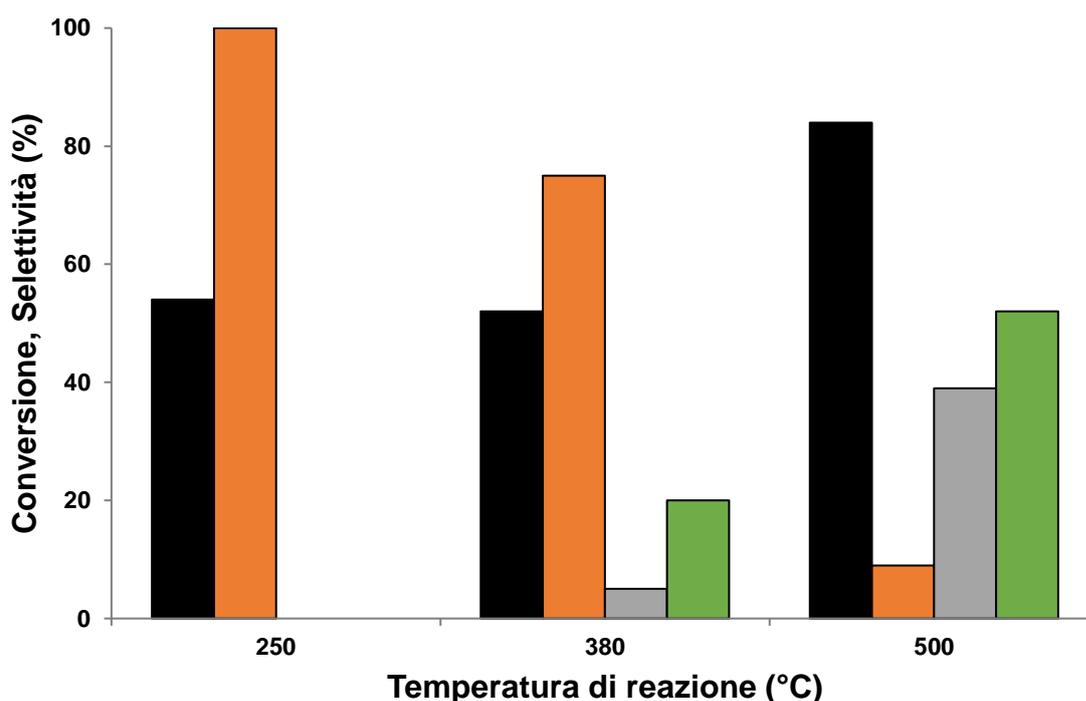


Figura 5.7: Effetto della temperatura di reazione sulla conversione di FU e sulla selettività dei prodotti. Condizioni operative: MgO. Composizione dell'alimentazione: 5% FU, 50% CH₃OH, 45% N₂; Pressione: 1 atm, Tempo di contatto: 1,1 s, Tempo di reazione: 1 h. Legenda: conversione FU (■), selettività FAL (■), selettività MF (■), C-Loss (■).

5.4.2 Effetto del Ta₂O₅: variazione della temperatura

L'effetto dell'introduzione del Ta₂O₅ è stato per prima cosa studiato in funzione della temperatura di reazione. Le prove sono state eseguite nelle condizioni operative sopra riportate utilizzando un tempo di contatto pari a 1,1 s con pellets di dimensioni 30-60 mesh, utilizzando il catalizzatore 2%Ta₂O₅/MgO e variando la temperatura di reazione nell'intervallo 220÷380°C. La prima prova a 250°C mostra una differenza significativa rispetto al test effettuato utilizzando il MgO come mostrato nel grafico in Figura 5.8.

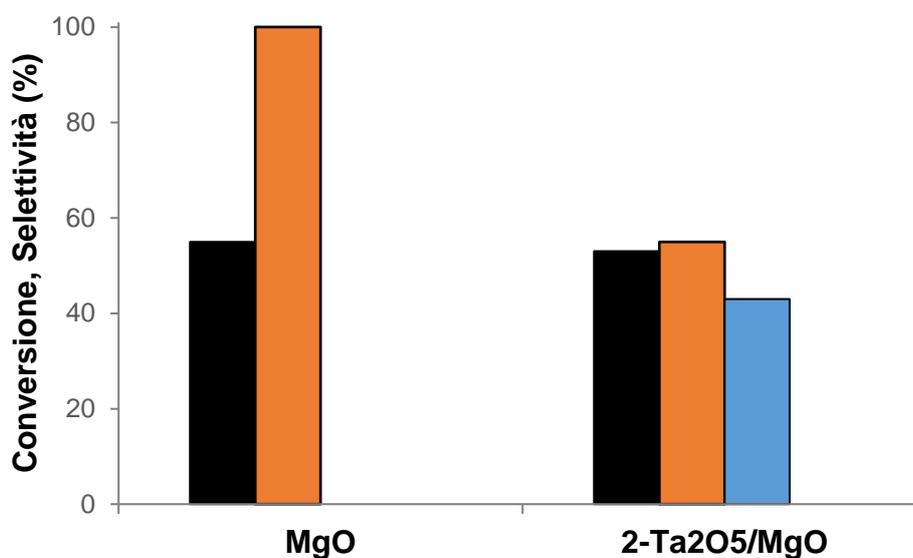


Figura 5.8: Effetto del catalizzatore sulla conversione di FU e sulla selettività dei prodotti. Condizioni operative: MgO. Composizione dell'alimentazione: 5% FU, 50% CH₃OH, 45% N₂; Pressione: 1 atm, Tempo di contatto: 1,1 s, Tempo di reazione: 1 h. Legenda: conversione FU (■), selettività FAL (■), selettività DMEF (■), C-Loss (■).

Al termine della prima ora di reazione, in seguito all'analisi all'HPLC, è stata osservata una conversione della FU del 52% comparabile a quella dell'ossido puro. Al contrario la distribuzione dei prodotti è risultata basilamente differente. In effetti le analisi effettuate hanno permesso di evidenziare come la selettività in FAL sia significativamente diminuita, rispetto al 100% registrato con il MgO, a valori prossimi al 60%. Per identificare quale fosse la causa di questa diminuzione sono state effettuate ulteriori analisi sulla soluzione collezionata al termine della prima ora di reazione. Nello specifico tramite analisi GC-MS è stato possibile evidenziare la presenza di un sottoprodotto mai riscontrato in precedenza, presente in quantità considerevole e avente massa molecolare pari a 142,1g/mol; il confronto con i database dei prodotti chimici ha permesso di riscontrare come potessero essere

presenti due molecole organiche plausibili ed aventi tale massa molecolare. Per un'analisi più accurata è stato deciso di isolare il prodotto: è stato effettuato quindi un accumulo della durata di 5 ore, nelle condizioni operative precedenti, al termine delle quali la miscela di reazione è stata portata a secco al rotavapor ed i prodotti sono stati separati ed isolati attraverso l'utilizzo di una colonna cromatografica utilizzando come fase stazionaria silice e come eluente una miscela eluente esano: etil acetato 7:3. A questo punto è stato possibile eseguire un'analisi $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ sulla frazione isolata ed attribuibile al sottoprodotto non identificato. L'interpretazione dello spettro riportato in Figura 5.9 ha permesso di identificare come il prodotto incognito fosse costituito dall'acetale metilico della FU (DMEF).

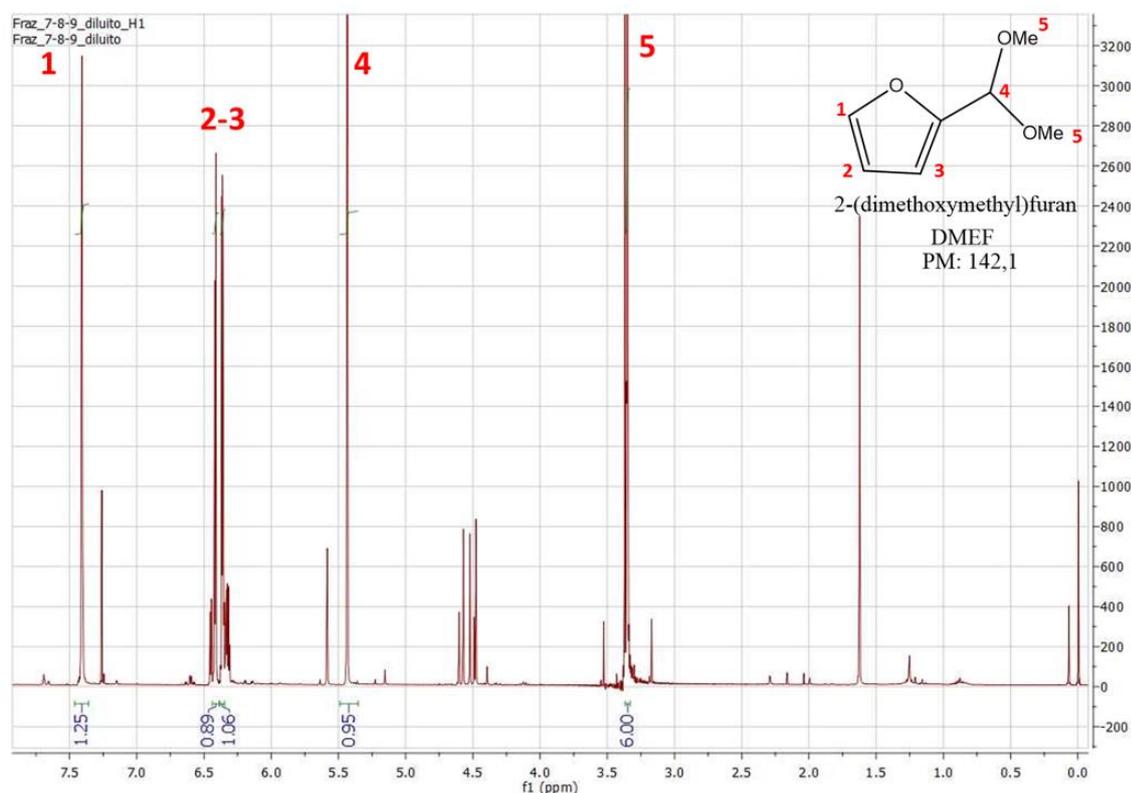


Figura 5.9. Spettro $^1\text{H-NMR}$ della frazione di prodotto isolata in colonna.

La formazione di tale prodotto è attribuibile alla presenza dell'ossido di tantalio in quanto non viene prodotto nel caso in cui la prova catalitica venga effettuata utilizzando il MgO puro. In letteratura viene riportato che la formazione degli acetali è catalizzata da sistemi acidi come riscontrato anche nel lavoro di Maura Koehle e Raul F. Lobo¹⁶⁷ relativo lo studio dell'utilizzo di acidi di Lewis come catalizzatori per la riduzione della furfurale attraverso la reazione di MPV. La formazione dell'acetale risulta quindi essere in accordo con l'introduzione di acidità riscontrata

a seguito dell'aggiunta dell'ossido di tantalio nel sistema catalitico (Tabella 5.2). La frazione isolata è stata anche iniettata in HPLC e in massa con lo scopo di ottenere i fattori di risposta utili per un'analisi quantitativa. E' stato possibile a questo punto ottenere valori reali in termini di selettività dei prodotti di reazione notando come la sommatoria delle selettività di FAL e DMEF fosse unitaria, ovvero che costituiscono la totalità dei prodotti, come riportato in Figura 5.10.

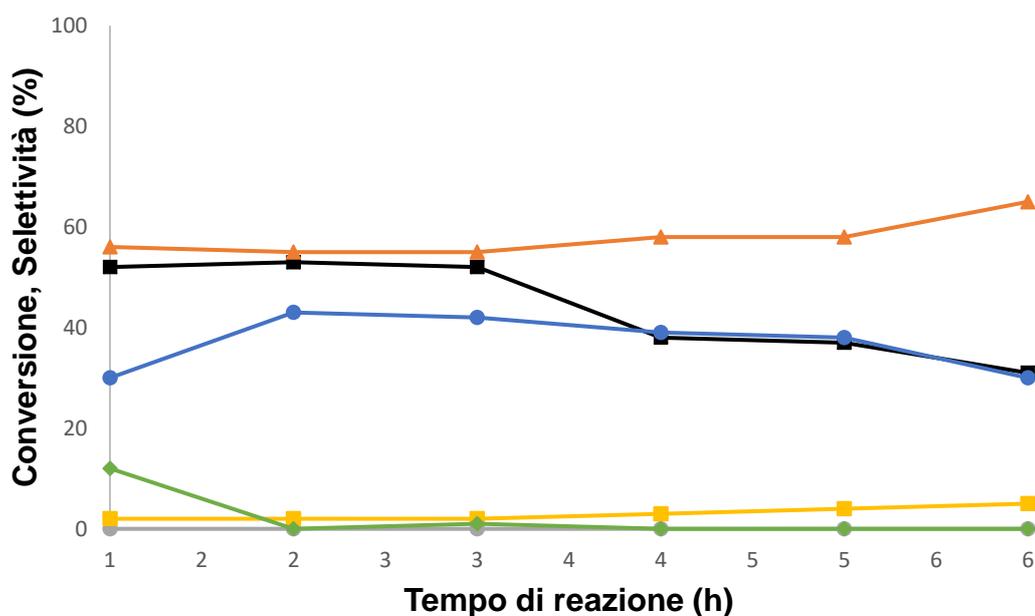


Figura 5.10: Andamento della conversione e della selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: 2%wtTa₂O₅/MgO, T=250°C, tempo di contatto: 1,1 s. Legenda: conversione FU (■), selettività FAL (▲), selettività DMEF (●), selettività MF (■), selettività DMF (■), C-Loss (◆).

Conversione, Selettività (%)						
Tempo di reazione (h)	FU	FAL	MF	DMF	DMEF	C-loss
1	52	56	0	2	30	12
2	53	55	0	2	43	0
3	52	55	0	2	42	1
4	38	58	0	3	39	0
5	37	58	0	4	38	0
6	31	65	0	5	30	0

Tabella 5.4: Andamento della conversione e della selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: 2%wtTa₂O₅/MgO, T=250°C, tempo di contatto: 1,1 s.

Dal grafico Figura 5.10 si evince che la conversione presenta un andamento stabile per le prime tre ore di reazione per poi subire una diminuzione a partire dalla quarta ora monitorata. Per quanto concerne la distribuzione dei prodotti, tranne per un leggero aumento della selettività in DMEF tra la prima e la seconda ora di reazione, si può notare come il catalizzatore mostri una distribuzione dei prodotti variabile nell'arco del tempo. Infatti all'aumentare di quest'ultimo viene registrata una progressiva diminuzione della selettività in DMEF che, parallelamente all'aumento di quella relativa al FAL ed alla diminuzione della conversione della FU, permette di ipotizzare che il FAL possa essere il prodotto primario mentre il DMEF uno consecutivo. Tale ipotesi infatti è in accordo con l'andamento teorico di uno schema di reazione consecutivo nel quale, al diminuire della conversione, viene favorita la formazione del prodotto primario. Lo studio dell'effetto della temperatura sul sistema catalitico è poi continuato effettuando una prova ad una temperatura inferiore, ovvero a 220°C. L'andamento riscontrato, in termini di conversione e selettività nei vari prodotti, appare simile a quello osservato per il test precedente a 250°C come osservabile in *Figura 5.11*:

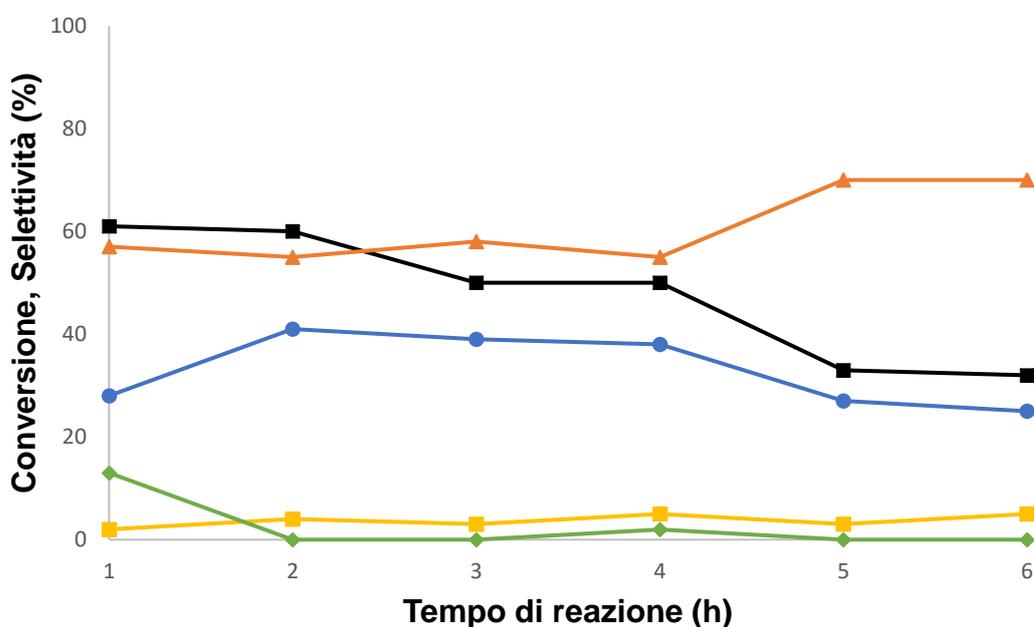


Figura 5.11: Andamento della conversione e della selettività in funzione del tempo di reazione.

Condizioni operative: 2%wtTa₂O₅/MgO, T=220°C, tempo di contatto: 1,1 s..
 Legenda: conversione FU (■), selettività FAL (▲), selettività DMEF (●), selettività MF (■), selettività DMF (■), C-Loss(◆).

Conversione, Selettività (%)						
Tempo di reazione (h)	FU	FAL	MF	DMF	DMEF	C-loss
1	61	57	0	2	28	13
2	60	55	0	4	41	0
3	50	58	0	3	39	0
4	50	55	0	5	38	2
5	33	70	0	3	27	0
6	38	70	0	5	25	0

Tabella 5.5. Andamento della conversione e della selettività in funzione del tempo di reazione.

Condizioni operative: 2%wtTa₂O₅/MgO, T=220°C, tempo di contatto: 1,1 s.

Anche in questo caso infatti si è ottenuta, durante la prima ora di reazione, una conversione della FU di circa il 60% ed una totalità dei prodotti condensati costituita esclusivamente da FU non reagita, FAL e DMEF con una selettività rispettivamente di circa il 60% e il 40%. Come nella prova effettuata a 250°C anche a temperature più basse il sistema catalitico presenta una certa stabilità per le prime ore di reazione per poi subire un calo significativo di conversione dalla quarta ora di reazione. Il fatto che la conversione cali ad un tempo di reazione superiore rispetto alla prova precedente è ipotizzabile che sia dovuta ad un fenomeno di disattivazione dipendente dalla temperatura. Per le prove effettuate utilizzando il solo MgO, con il quale il bilancio al carbonio risultava essere completo analogamente a quanto riscontrato con il sistema drogato con ossido di tantalio, la disattivazione del catalizzatore era stata attribuita alla formazione di depositi carboniosi derivanti da reazioni di degradazione del metanolo sulla superficie del catalizzatore. Nello specifico è stata ipotizzata la formazione di composti oligomerici derivanti dalla formaldeide, prodotta dalla de-idrogenazione del metanolo, associabili ai POM (PoliOssoMetileni). La formazione di tali polimeri è noto essere collegata alla temperatura ed in particolare una diminuzione di essa ne sfavorisce il processo di formazione. In quest'ottica la disattivazione più lenta osservata a 220°C è in accordo con la possibile formazione in quantità minori di tali oligomeri.

Una situazione differente è stata riscontrata aumentando la temperatura di lavoro, nello specifico sono state effettuate prove a 300°C e a 380°C i cui risultati sono osservabili in Figura 5.12, Figura 5.13 e Tabella 5.6, Tabella 5.7.

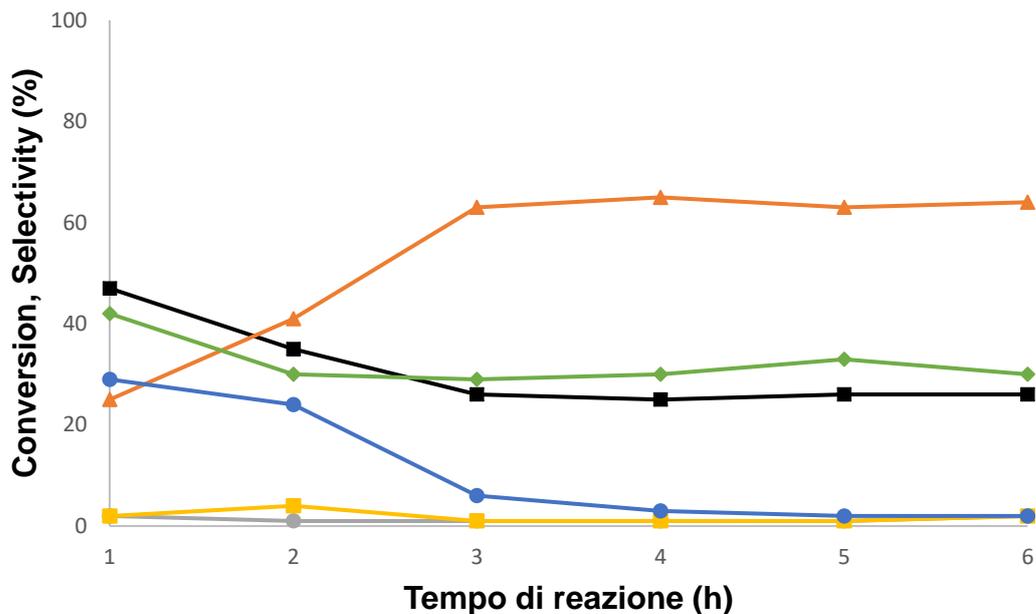


Figura 5.12. Andamento della conversione e della selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: 2%wtTa₂O₅/MgO, T=300°C, tempo di contatto: 1,1 s. Legenda: conversione FU (■), selettività FAL (▲), selettività DMEF (●), selettività MF (■), selettività DMF (■), C-Loss (◆).

Conversione, Selettività (%)						
Tempo di reazione (h)	FU	FAL	MF	DMF	DMEF	C-loss
1	47	25	2	2	29	42
2	35	41	1	4	24	30
3	26	63	1	1	6	29
4	25	65	1	1	3	30
5	26	63	1	1	2	33
6	26	64	2	2	2	30

Tabella 5.6. Andamento della conversione e della selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: 2%wtTa₂O₅/MgO, T=300°C, tempo di contatto: 1,1 s.

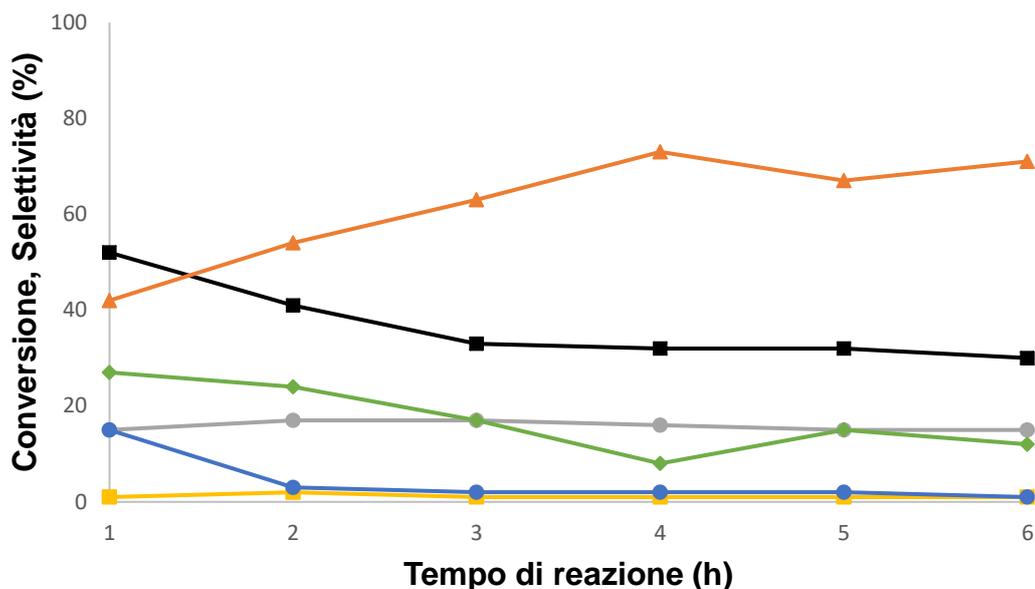


Figura 5.13. Andamento della conversione e della selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: 2%wtTa₂O₅/MgO, T=380°C, tempo di contatto: 1,1 s. Legenda: conversione FU (■), selettività FAL (▲), selettività DMEF (●), selettività MF (■), selettività DMF (■), C-Loss (◆).

Conversione, Selettività (%)						
Tempo di reazione (h)	FU	FAL	MF	DMF	DMEF	C-loss
1	52	42	15	1	15	27
2	41	54	17	2	3	24
3	33	63	17	1	2	17
4	32	73	16	1	2	8
5	32	67	15	1	2	15
6	30	71	15	1	1	12

Tabella 5.7. Andamento della conversione e della selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: 2%wtTa₂O₅/MgO, T=380°C, tempo di contatto: 1,1 s.

Nelle prove effettuate utilizzando il MgO, come descritto nella sezione introduttiva del presente capitolo, l'aumento della temperatura di reazione comportava una progressiva diminuzione della selettività in FAL associata alla formazione di ingenti quantità di prodotti pesanti sulla superficie del catalizzatore. Inoltre, solo

per temperature superiori a 400°C, veniva osservato un aumento ingente per la conversione della FU.

Le prove effettuate con il catalizzatore contenente il 2% in peso di tantalio ossido aumentando la temperatura permettono di confermare parzialmente quanto ipotizzato in precedenza relativamente alla relazione tra temperatura di reazione e velocità di disattivazione del sistema. Infatti nelle prove eseguite sia a 300 che 380°C il catalizzatore ha mostrato una disattivazione più rapida rispetto a quella osservata alle temperature inferiori subendo un'ingente diminuzione di conversione nelle prime due ore monitorate. Dopodiché, a partire dalla terza ora di reazione, il catalizzatore ha mostrato un'attività catalitica pressoché costante, sia in termini di conversione del substrato che in termini di distribuzione dei prodotti. Per quanto concerne quest'ultima, basilari differenze sono state riscontrate rispetto ai risultati ottenuti alle temperature inferiori. Sia a 300 che 380°C infatti la quantità di DMEF ottenuta risulta essere inferiore ed associata alla produzione di una maggiore quantità di FAL. Un'ulteriore ipotesi che è possibile proporre analizzando l'attività catalitica in funzione del tempo di reazione alle temperature di reazione maggiori di 300°C consiste in un possibile fenomeno di disattivazione che agisce in modo differente sui differenti siti catalitici del sistema supportato. È infatti doveroso ricordare che l'introduzione del tantalio ossido sul MgO permette di modificare le proprietà puramente basiche di quest'ultimo introducendo dei siti acidi di Lewis; tali siti in precedenza sono anche stati associati alla formazione del DMEF, prodotto mai osservato utilizzando MgO puro. Monitorando l'andamento della conversione della FU e la selettività in DMEF all'aumentare del tempo di reazione è possibile osservare come queste mostrino lo stesso trend; ovvero, per entrambe le temperature, la conversione diminuisce finché viene prodotto il DMEF per poi stabilizzarsi a valori costanti una volta che non viene più prodotto l'acetale. Questo fenomeno sembrerebbe correlabile ad una disattivazione selettiva dei siti catalitici responsabili per la formazione di quest'ultimo prodotto.

Infine, per quanto concerne la prova effettuata a 380°C è stato riscontrato nella miscela dei prodotti condensati la presenza di MF con una selettività di circa il 15%, non presente nelle prove effettuate a temperature inferiori e derivante dalla successiva riduzione del FAL.

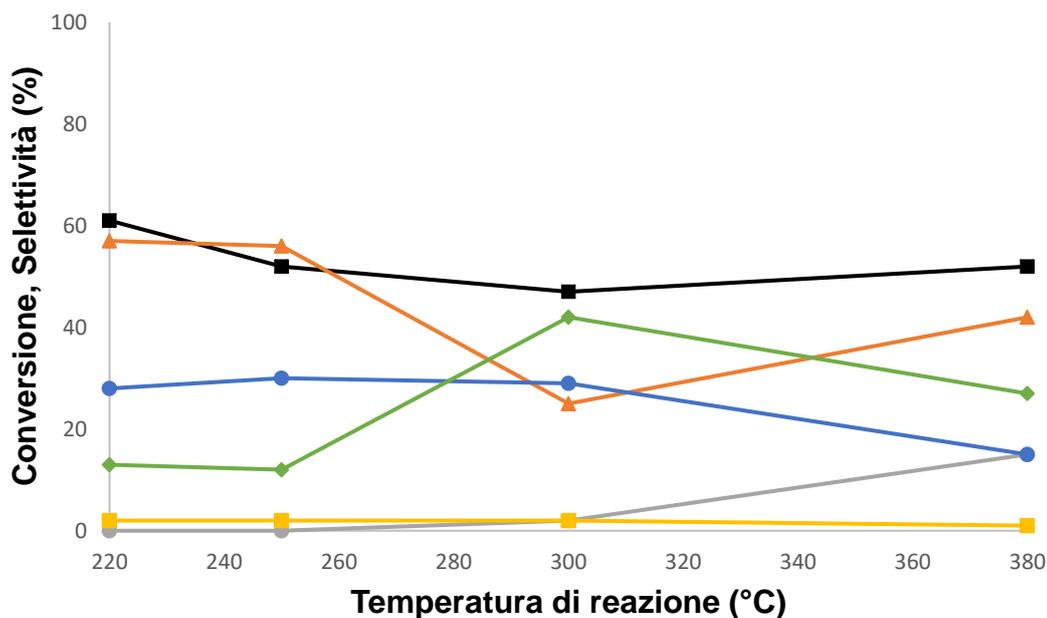


Figura 5.14. Andamento della conversione e della selettività in funzione della temperatura di reazione (dopo 1h di reazione). Condizioni operative: 2%wtTa₂O₅/MgO, tempo di contatto: 1,1 s.

Legenda: conversione FU (■), selettività FAL (▲), selettività DMEF (●), selettività MF (■), selettività DMF (■), C-Loss(◆).

Temperatura di reazione (°C)	Conversione, Selettività (%)					
	FU	FAL	MF	DMF	DMEF	C-loss
220	61	57	0	2	28	13
250	52	56	0	2	30	12
300	47	29	2	2	29	42
380	52	42	15	1	15	27

Tabella 5.8. Andamento della conversione e della selettività in funzione della temperatura di reazione (dopo 1h di reazione). Condizioni operative: 2%wtTa₂O₅/MgO, tempo di contatto: 1,1 s.

Per meglio comprendere l'effetto della temperatura di reazione sull'attività catalitica del catalizzatore 2%wtTa₂O₅/MgO è stato eseguito un confronto nel quale la performance è stata paragonata con i risultati ottenuti nella prima ora di reazione. I risultati di tale confronto sono riportati in Figura 5.14 e Tabella 5.8. È possibile osservare come l'aumento della temperatura abbia un effetto diametralmente opposto sulla conversione della FU e sulla distribuzione dei

prodotti. Quest'ultima subisce infatti un'ingente modifica aumentando la temperatura considerando che sia FAL che DMEF vengono prodotti con una quantità progressivamente più bassa. La diminuzione della quantità prodotta di questi può però essere spiegata in modo differente; in letteratura viene infatti riportato che le reazioni di formazione dell'acetale sono sfavorite all'aumentare della temperatura mentre, la diminuzione del FAL presenta un andamento opposto a quello del C-loss, termine nel quale vengono considerati i prodotti pesanti formati sul catalizzatore, ed è quindi ipotizzabile che la diminuzione della quantità di FAL prodotta sia dovuta a reazioni di degradazione che portano una sua trasformazione a composti pesanti.

Per quanto concerne la conversione della FU è possibile osservare come questa rimanga pressoché invariata in un range di temperatura molto ampio quando invece ci si aspetterebbe un suo progressivo aumento; un'ipotesi fatta per cercare di spiegare questo risultato sperimentale è quella che il sistema nelle condizioni nelle quali sono stati eseguiti i test catalitici possa trovarsi in regime diffusionale. Tale condizione porterebbe ad avere una velocità di reazione osservata e quindi di conseguenza anche una conversione non dipendenti dalla cinetica della trasformazione ma da un fenomeno fisico di diffusione dei reagenti sulla particella di catalizzatore.

In realtà analizzando nello specifico l'atto catalitico si possono presentare due differenti problematiche di diffusione in quanto bisogna considerare sia il fenomeno di diffusione dei reagenti dal cuore della fase fluida omogenea alla superficie del catalizzatore attraverso il film stagnante sia la diffusione interna al poro del catalizzatore (Figura 5.15).

Come descritto in precedenza nella parte sperimentale basandosi sulla teoria che descrive il fenomeno catalitico in presenza di catalizzatori eterogenei è possibile eseguire delle prove che permettano di discriminare ed eventualmente confermare la tipologia di fenomeno diffusivo che affligge il sistema.

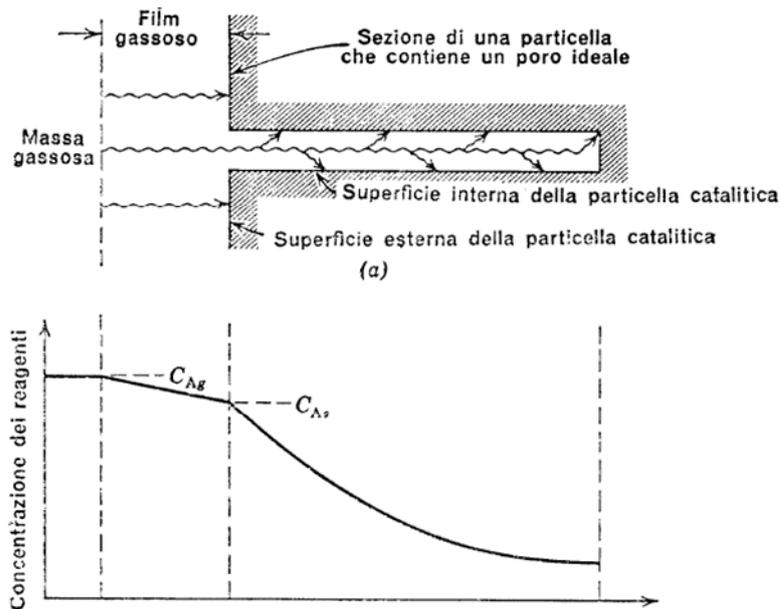


Figura 5.15. Fenomeni diffusionali, resistenze coinvolte nell'atto catalitico in presenza di catalizzatori eterogenei (sopra) e profilo di concentrazione dei reagenti nella particella di catalizzatore (sotto).

Resistenza alla diffusione esterna nel film stagnante:

In base a quanto riportato nella parte sperimentale per verificare se il sistema sia affetto da problematiche di diffusione esterna è necessario aumentare la portata volumetrica dei reagenti mantenendo costante anche il tempo di contatto. Infatti se il sistema si trova in regime di diffusione esterna aumentando la portata si dovrebbe ottenere come risultato un aumento della conversione; nei test catalitici eseguiti per dimostrare se si tratti di un problema di questo tipo si è deciso di eseguire una prova nelle stesse condizioni operative utilizzate in precedenza, in particolare temperatura e tempo di contatto, ma aumentando la portata volumetrica della corrente che fluisce all'interno del sistema che nello specifico è stata raddoppiata passando da 60 a 120ml/min; per mantenere lo stesso tempo di contatto avendo raddoppiato la portata è stata raddoppiata anche la quantità di catalizzatore che viene caricata nel reattore. L'aumento della portata volumetrica a parità di dimensioni del reattore provoca un aumento della velocità con cui la miscela gassosa fluisce attraverso il letto catalitico con conseguente perturbazione dell'eventuale regime diffusivo esterno.

La prova effettuata in tali condizioni ha portato ad ottenere dei risultati, in termini di conversione, del tutto confrontabili a quelli osservati in precedenza permettendo

di escludere l'ipotesi che l'andamento costante della conversione della FU sia dovuto ad un regime diffusionale esterno. Per questo motivo si è deciso di verificare se il sistema fosse affetto da una problematica di diffusione interna ai pori del catalizzatore.

Resistenza alla diffusione interna ai pori:

In base a quanto riportato nella parte sperimentale per verificare se il sistema sia affetto da problematiche di diffusione interna alla particella del catalizzatore è necessario effettuare delle prove catalitiche diminuendo la dimensioni dei pellets che vengono caricati all'interno del reattore. Infatti se il sistema si trova in regime di diffusione interna la diminuzione delle dimensioni dei pellets di catalizzatore, a parità di condizioni operative, dovrebbe comportare un aumento della conversione.

Nei test che sono stati effettuati per cercare di dimostrare se si trattasse di un problema di questo genere sono state utilizzate due dimensioni di pellets differenti: 30-60 mesh ($500 \div 250 \mu\text{m}$) e 80-120 mesh ($178 \div 125 \mu\text{m}$).

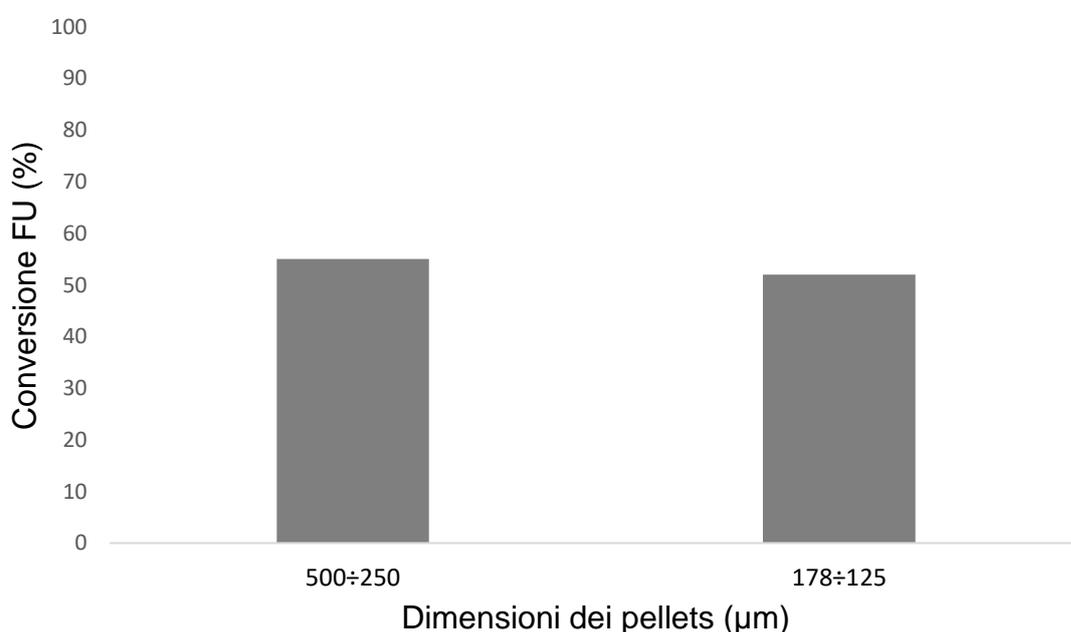


Figura 5.16. Conversione della FU in funzione di pellets di catalizzatore di dimensioni differenti per il sistema $2\%Ta_2O_5/MgO$.

Come è possibile notare dal grafico riportato in Figura 5.16, i risultati delle prove catalitiche eseguite diminuendo le dimensioni delle particelle di catalizzatore non hanno portato ai risultati ipotizzati; infatti anche con pellets di dimensioni molto più

piccole l'andamento della conversione rimane praticamente identico a quello ottenuto nelle prime prove. In base ai risultati ottenuti da queste prove siamo in grado di escludere che il sistema nelle condizioni operative utilizzate sia affetto da problematiche di diffusione interna al poro.

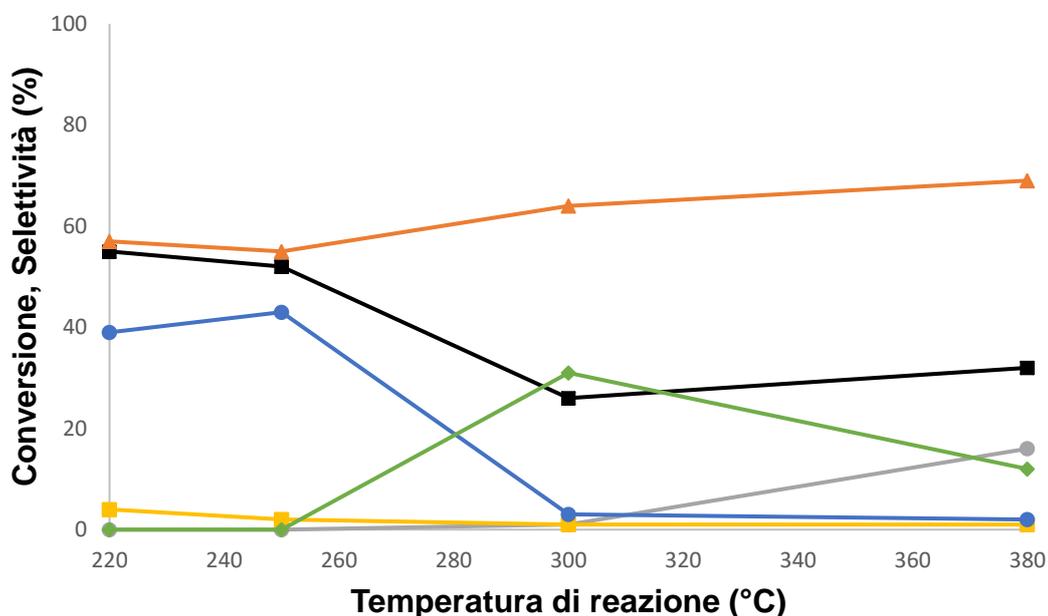


Figura 5.17. Andamento della conversione e della selettività in funzione della temperatura di reazione (valori mediati). Condizioni operative: 2%wtTa₂O₅/MgO, tempo di contatto: 1,1 s. .
 Legenda: conversione FU (■), selettività FAL (▲), selettività DMEF (●), selettività MF (■), selettività DMF (■), C-Loss(◆).

Temperatura di reazione (°C)	Conversione, Selettività (%)					
	FU	FAL	MF	DMF	DMEF	C-loss
220	55	57	0	4	39	0
250	52	55	0	2	43	0
300	26	64	1	3	31	31
380	32	69	16	1	2	12

Tabella 5.9. Andamento della conversione e della selettività in funzione della temperatura di reazione (valori mediati). Condizioni operative: 2%wtTa₂O₅/MgO, tempo di contatto: 1,1 s.

Infine, per meglio comprendere l'effetto dell'aumento della temperatura di reazione sull'attività catalitica del catalizzatore 2%wtTa₂O₅/MgO, è stato effettuato un confronto finale nel quale i valori di conversione e selettività nei prodotti di reazione medi ottenuti a seguito della prima ora di reazione sono stati comparati. I risultati di tale confronto sono riportati in Figura 5.17 e Tabella 5.9 e permettono di

confermare come all'aumentare della temperatura la distribuzione dei prodotti subisca una variazione analoga a quella già descritta in precedenza in *Figura 5.14*. Un andamento differente è stato invece riscontrato per l'andamento della conversione della FU la quale mostra una diminuzione all'aumento della temperatura. Ciò può essere riconducibile al fenomeno, descritto in precedenza, secondo il quale il fenomeno di disattivazione del catalizzatore sia dipendente dalla temperatura in quanto più alta risulta essere questa più le reazioni parassite di degradazione che portano alla formazione di pesanti, responsabili della disattivazione, sono favorite.

5.4.3 Effetto del Ta₂O₅: prove a diverso tempo di contatto

Conclusa la parte di lavoro relativa allo studio dell'effetto della temperatura di reazione sulle prestazioni catalitiche del sistema a base di Ta₂O₅/MgO è stato deciso di investigare quale fosse l'effetto del tempo di contatto. In particolare, variando il tempo di contatto con il quale vengono eseguite le prove catalitiche, l'obiettivo che si vuole raggiungere è quello di investigare il meccanismo con il quale avviene la riduzione della FU a FAL e MF e la reazione che porta alla formazione del DMEF. Le prove catalitiche sono state eseguite alla temperatura di 250°C e il tempo di contatto, che per definizione è dato dal rapporto tra il volume di catalizzatore caricato per la portata volumetrica del flusso entrante, è stato variato da 0,1s a 1,1s.

$$\tau = V_{cat} / \dot{V}_{in}$$

Dove il volume è inteso come apparente in quanto viene calcolato come la somma del volume di materiale più quello dei vuoti presente in una provetta graduata, utilizzata per la misura di V_{cat}

La temperatura di 250°C è stata scelta in quanto essere la più rappresentativa per un confronto con gli studi precedenti nonché la temperatura alla quale i due prodotti principali sono presenti entrambi in una quantità significativa. È importante sottolineare che la variazione del tempo di contatto è stata effettuato variando il volume di catalizzatore e non la portata in ingresso al reattore che è stata mantenuta costante per tutti i test catalitici effettuati a 60 ml/min con rapporto

molare FU-MeOH 1:10 (5%FU, 50%MeOH, 45% N₂). La prova a tempo di contatto 1,1s verrà discussa ma non rappresentata in quanto già presente nel paragrafo precedente.

Come ci si aspettava a tempi di contatto pari a 0,1s il sistema mostra una scarsa tendenza a convertire la furfurale fin dalla prima ora di reazione mentre le selettività nei prodotti restano in linea con i valori riscontrati nella prova a 1,1s alla medesima temperatura come mostrato in Figura 5.18 e Tabella 5.10.

L'andamento delle selettività di FAL e DMEF mostrano però una discrepanza per quanto riguarda i loro andamenti in funzione della conversione di FU, ovvero, se nelle prove precedenti al calare della conversione la selettività in alcool aumentava e quella in acetale diminuiva, a tempi di contatto così bassi esse risultano pressoché costanti.

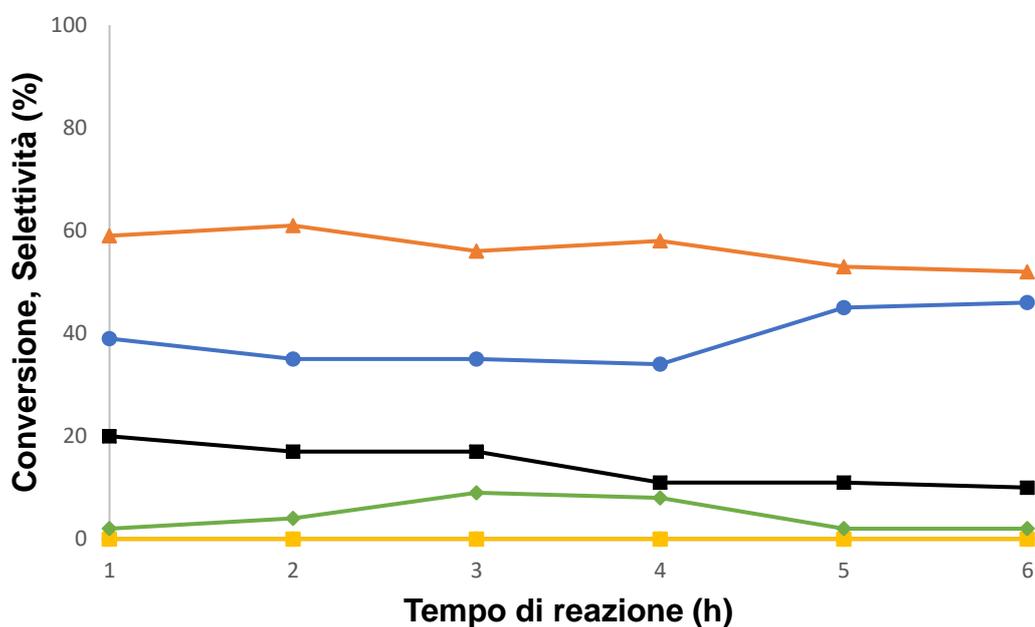


Figura 5.18. Andamento della conversione e della selettività in funzione del tempo di reazione. Condizioni operative: 2%wtTa₂O₅/MgO, tempo di contatto: 0,1 s. Legenda: conversione FU (■), selettività FAL (▲), selettività DMEF (●), selettività MF (■), selettività DMF (■), C-Loss(◆).

Conversione, Selettività (%)						
Tempo di reazione (h)	FU	FAL	MF	DMF	DMEF	C-loss
1	20	59	0	0	39	2
2	17	61	0	0	35	4
3	17	56	0	0	35	9
4	11	58	0	0	34	8
5	11	53	0	0	45	2
6	10	52	0	0	46	2

Tabella 5.10. Andamento della conversione e della selettività in funzione del tempo di reazione.
Condizioni operative: 2%wtTa₂O₅/MgO, tempo di contatto: 0,1 s

A tempi di contatto pari a 0,5s il sistema mostra caratteristiche catalitiche simili a quelle viste per tempi di contatto di 1,1s: l'andamento delle selettività FAL e DMEF in funzione della conversione di FU risulta in questo caso essere in linea con quanto osservato nelle prove precedenti in quanto un calo di conversione comporta un aumento di selettività in FAL e una diminuzione in DMEF come riportato nella Figura 5.19 e nella Tabella 5.11.

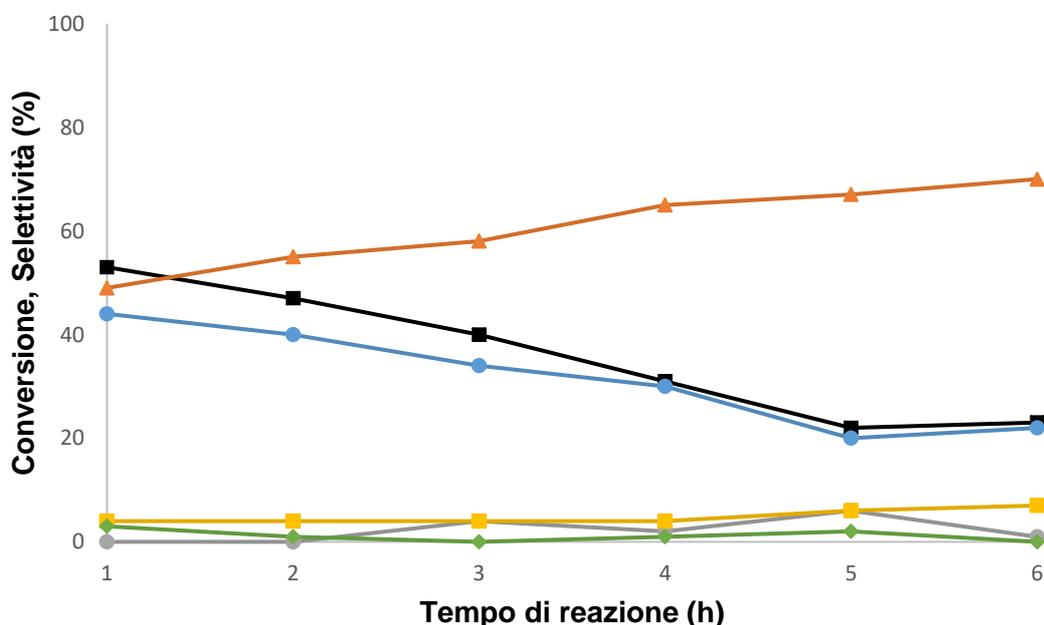


Figura 5.19: Andamento della conversione e della selettività in funzione del tempo di reazione.
Condizioni operative: 2%wtTa₂O₅/MgO, tempo di contatto: 0,5 s. Legenda: conversione FU (■), selettività FAL (▲), selettività DMEF (●), selettività MF (■), selettività DMF (■), C-Loss (◆).

Conversione, Selettività (%)						
Tempo di reazione (h)	FU	FAL	MF	DMF	DMEF	C-loss
1	53	49	0	4	44	3
2	47	55	0	4	40	1
3	40	58	4	4	34	0
4	31	65	2	4	30	1
5	22	67	6	6	20	2
6	23	70	1	7	22	0

Tabella 5.11. Andamento della conversione e della selettività in funzione del tempo di contatto.

Condizioni operative: 2%wtTa₂O₅/MgO, tempo di contatto: 0,5 s.

Per quanto concerne l'andamento della conversione, essa subisce un calo più sostanziale rispetto alla prova con tempo di contatto di 1,1s seppur avendo un valore comparabile al termine della prima ora. L'andamento della conversione si discosta dalle prove precedenti anche per il fatto che il calo appare lineare nell'arco delle sei ore di reazione mentre a tempi di contatto superiori (nelle medesime condizioni) si osserva un calo repentino fra la terza e la quarta ora di reazione.

In Figura 5.20 viene mostrato l'effetto del tempo di contatto sulla distribuzione dei prodotti e sulla conversione della FU.

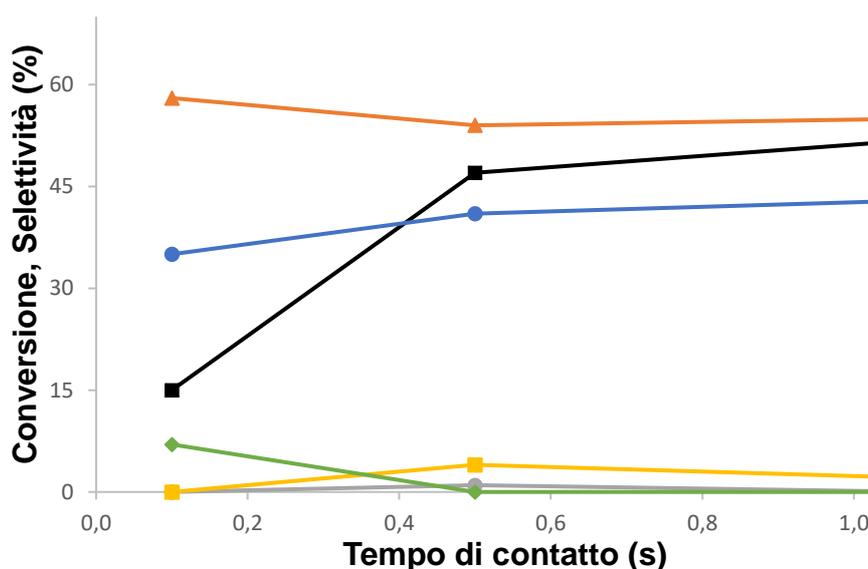
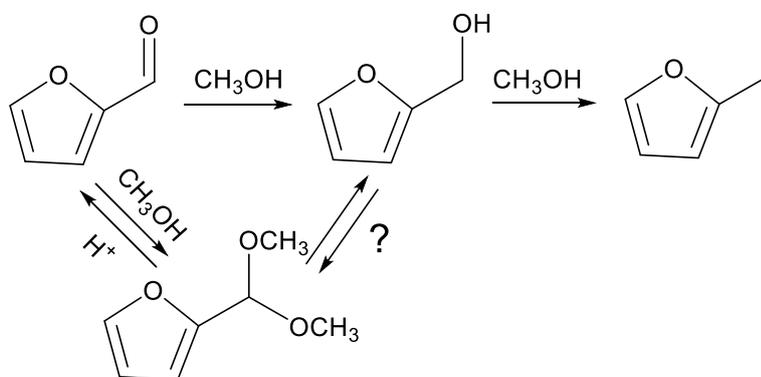


Figura 5.20: Effetto del tempo di contatto sulla conversione della FU e sulla distribuzione dei prodotti per il catalizzatore 2-Ta₂O₅/MgO. Condizioni operative: 5% FU, 50% CH₃OH, 45% N₂; Pressione: 1 atm, tempo di contatto: 1,1 s, tempo di reazione: 1 h. Legenda: conversione FU (■), selettività FAL (▲), selettività DMEF (●), selettività MF (■), selettività DMF (■), C-Loss (◆).

Da quest'ultima si può osservare come la conversione aumenti all'aumentare del tempo di residenza mentre la distribuzione dei prodotti, ed in particolare le selettività in FAL e DMEF, rimangono pressoché invariate in funzione del tempo di contatto, suggerendo che le reazioni di formazione di questi prodotti siano assimilabili ad uno schema parallelo nel quale da una parte la FU è soggetta alla reazione di hydrogen-transfer che ne comporta la trasformazione a FAL mentre dall'altra viene trasformata in DMEF.

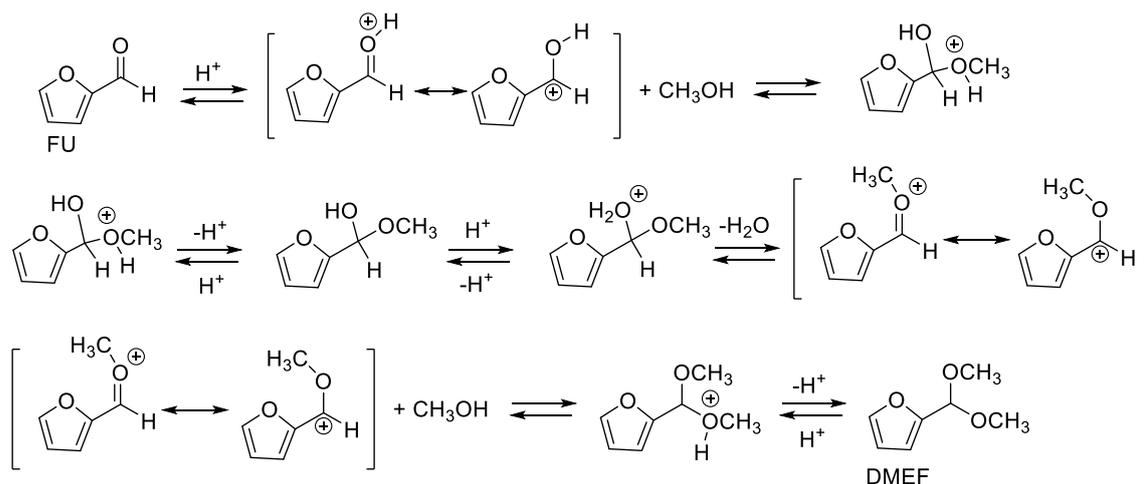
Per ottenere ulteriori informazioni in grado di supportare l'ipotesi di uno schema di reazione parallelo (Schema 5.2) è stato condotto un test catalitico nel quale il FAL è stato alimentato al posto della FU in presenza di metanolo sul catalizzatore 2-Ta₂O₅/MgO.



Schema 5.2: Possibile meccanismo di idrogenazione della FU a FAL e MF e di formazione del DMEF

Nello specifico per questa prova è stata alimentata una corrente gassosa composta da una miscela 5%FAL, 50% metanolo e 45% N₂, mantenendo costante rispetto alle prove precedenti la portata volumetrica di 60 ml/min. Il catalizzatore utilizzato è stato 2%Ta₂O₅/MgO in maniera tale da avere una corrispondenza diretta con le prove precedenti e si è lavorato ad una temperatura di 250°C con un tempo di contatto di 1,1s per lo stesso motivo. Il risultato di tale test risulta in accordo con l'ipotesi effettuata in quanto non viene riscontrata la formazione di DMEF, confermando come quest'ultimo derivi direttamente da una reazione che coinvolge FU e metanolo.

Di seguito, nello Schema 5.3, viene mostrato un possibile meccanismo di formazione di tale molecola partendo dal furfurale.



Schema 5.3. Meccanismo di formazione del DMEF a partire dalla FU

5.4.4 Effetto del contenuto di Ta_2O_5 :

Con lo scopo di comprendere al meglio il ruolo dell'ossido di tantalio nel sistema catalitico misto sono state effettuate delle prove variando il rapporto fra i due ossidi. Le prove sono state condotte ad una temperatura di 250°C ed utilizzando un tempo di contatto pari a 1,1s al fine ottenere il miglior confronto possibile con i test effettuati in precedenza; anche in questo caso la portata in ingresso al reattore è stata mantenuta costante per tutti i test catalitici, ovvero a 60 ml/min con rapporto molare FU-MeOH 1:10 (5%FU, 50%MeOH, 45% N_2). A tale scopo sono stati sintetizzati dei nuovi catalizzatori, variando la concentrazione di tantalio dal 1% al 7% (wt). Occorre precisare che nella sintesi è stato utilizzato lo stesso MgO (usato anche per la sintesi del catalizzatore al 2% utilizzato nei test precedenti) per tutti i catalizzatori, in maniera tale da mantenere le aree superficiali le più costanti possibili potendo così osservare l'effetto del solo contributo dell'ossido di tantalio sul sistema catalitico.

Come primo test è stata effettuata la prova con il catalizzare a concentrazione di tantalio inferiore (1%wt) e i risultati sono riportati in Figura 5.21 e nella Tabella 5.12.

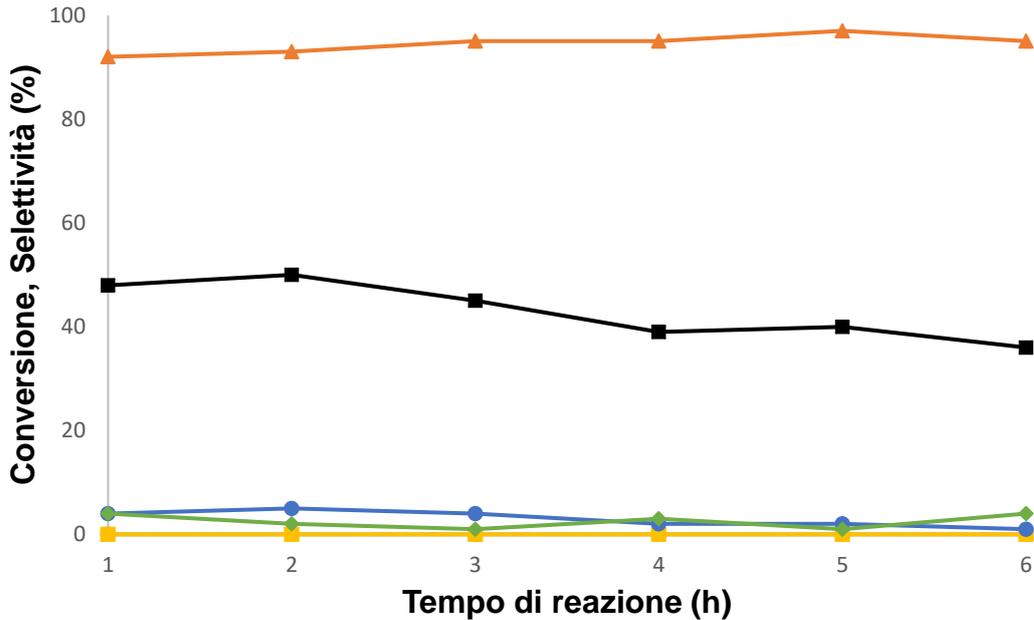


Figura 5.21. Andamento della conversione e della selettività in funzione del tempo di reazione.

Condizioni operative: 1%wtTa₂O₅/MgO, T: 250°C, tempo di contatto: 1,1 s. . Legenda: conversione FU (■), selettività FAL (▲), selettività DMEF (●), selettività MF (■), selettività DMF (■), C-Loss(◆).

Conversione, Selettività (%)						
Tempo di reazione (h)	FU	FAL	MF	DMF	DMEF	C-loss
1	48	92	0	0	4	4
2	50	93	0	0	5	2
3	45	95	0	0	4	1
4	39	95	0	0	2	3
5	40	97	0	0	2	1
6	36	95	0	0	1	4

Tabella 5.12. Andamento della conversione e della selettività in funzione del tempo di reazione.

Condizioni operative: 1% wtTa₂O₅/MgO, T: 250°C, tempo di contatto: 1,1 s.

Con concentrazioni di Ta₂O₅ così basse il sistema catalitico assume caratteristiche molto simili a quello costituito dal solo MgO, in particolar modo la conversione di furfurale ottenuta risulta aggirarsi sul 50% nelle prime tre ore ed abbassandosi fino al 35% a termine della reazione. Per quanto riguarda la selettività, il FAL risulta

essere quasi il prodotto totalitario per tutto l'arco della reazione, resta comunque osservabile, anche se in piccola parte, la presenza dell'acetale, segno dell'attività dei siti attivi acidi del tantalio anche a questa concentrazione.

Successivamente sono stati effettuati i test a concentrazioni superiori, in particolare modo è stato preso in considerazione il catalizzatore avente concentrazione dell'ossido di tantalio del 5% (wt), producendo i dati osservabili in Figura 5.22 e in Tabella 5.13.

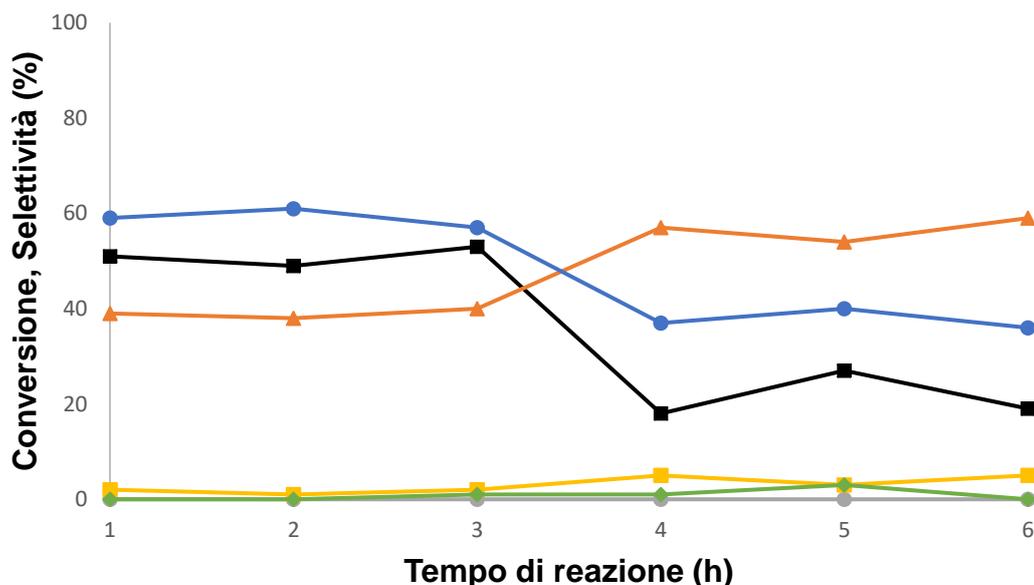


Figura 5.23. Andamento della conversione e della selettività in funzione del tempo di reazione.

Condizioni operative: 5% wtTa₂O₅/MgO, T: 250°C, tempo di contatto: 1,1 s. Legenda: conversione FU (■), selettività FAL (▲), selettività DMEF (●), selettività MF (■), selettività DMF (■), C-Loss(◆).

Conversione, Selettività (%)						
Tempo di reazione (h)	FU	FAL	MF	DMF	DMEF	C-loss
1	51	39	0	2	59	0
2	49	38	0	1	61	0
3	53	40	0	2	57	1
4	18	57	0	5	37	1
5	27	54	0	3	40	3
6	19	59	0	5	36	0

Tabella 5.14. Andamento della conversione e della selettività in funzione del tempo di reazione.

Condizioni operative: 5% wtTa₂O₅/MgO, T: 250°C, tempo di contatto: 1,1 s.

Da tali valori è possibile osservare come un incremento sostanziale della concentrazione non abbia apportato alcuna modifica all'andamento della conversione della furfurale durante l'arco della reazione, si possono notare infatti valori superiori al 50% nell'arco delle prime 3 ore ed il successivo calo fino al 20%, pienamente in linea con quanto osservato nelle prove precedenti. Un discorso totalmente diverso è stato riscontrato per quanto riguarda la distribuzione dei prodotti: un aumento della concentrazione di ossido di tantalio ha portato ad un aumento della selettività in acetale fino a renderlo il prodotto maggioritario della reazione nell'arco delle prime tre ore con dei valori costanti che si aggirano attorno al 60%. Successivamente però, il calo della conversione ha portato ad un aumento della selettività in FAL ed ad un calo della produzione in DMEF riportando l'alcool ad essere il prodotto maggioritario, anch'esso con una selettività attorno al 60%. Si è deciso quindi di aumentare ulteriormente in carico di ossido di tantalio all'interno del sistema catalitico effettuando una prova con il campione al 7% (wt).

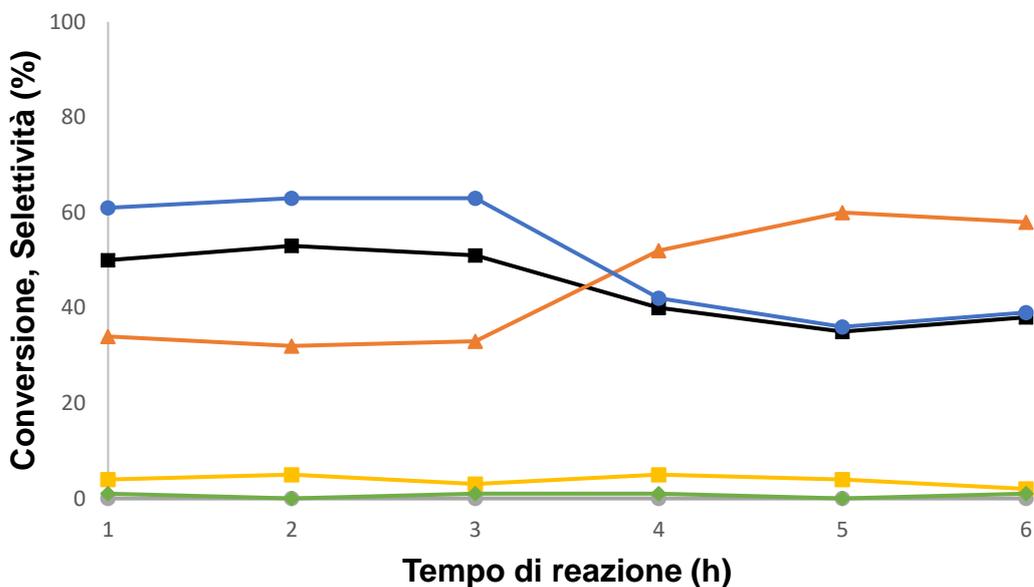


Figura 5.24. Andamento della conversione e della selettività in funzione del tempo di reazione.

Condizioni operative: 7% wtTa₂O₅/MgO, T: 250°C, tempo di contatto: 1,1 s. . Legenda: conversione FU (■), selettività FAL (▲), selettività DMEF (●), selettività MF (■), selettività DMF (■), C-Loss(◆).

Conversione, Selettività (%)						
Tempo di reazione (h)	FU	FAL	MF	DMF	DMEF	C-loss
1	50	34	0	4	61	1
2	53	32	0	5	63	0
3	51	33	0	3	63	1
4	40	52	0	5	42	1
5	35	60	0	4	36	0
6	38	58	0	2	39	1

Tabella 5.15. Andamento della conversione e della selettività in funzione del tempo di reazione.

Condizioni operative: 7%wtTa₂O₅/MgO, T: 250°C, tempo di contatto: 1,1

Come si evince dai valori presenti in Figura 5.24 ed in Tabella 5.15 tale aumento non ha comportato alcuna modifica rispetto all'andamento ed ai dati riscontrati in termini di conversione rispetto alla prova con il campione al 5%(wt); un incremento della concentrazione dell'ossido di tantalio ha comunque portato ad un aumento della selettività in DMAF ed un calo della selettività in FAL, seppur in modo meno marcato rispetto alle variazioni viste per percentuali più basse.

Con i valori ottenuti da queste prove, e dai valori ottenuti dagli studi precedenti sul solo MgO, è stato possibile produrre un grafico che mettesse in correlazione i valori mediati della conversione della furfurale e della selettività dei vari prodotti in funzione del rapporto fra i due ossidi costituenti il catalizzatore e dell'acidità totale del sistema catalitico (Figura 5.25).

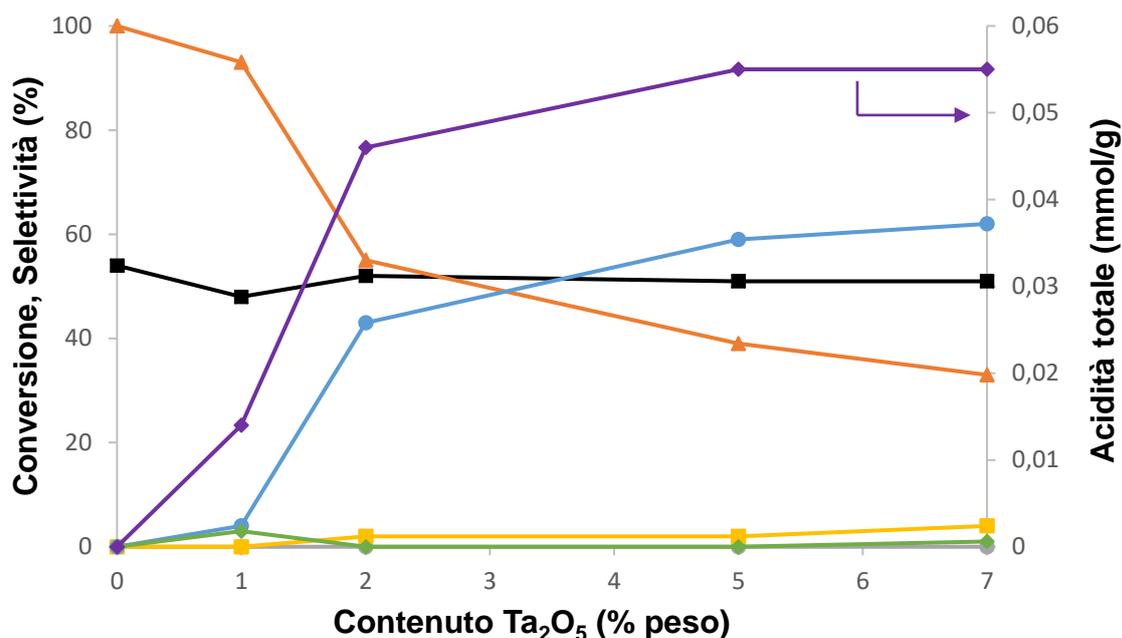


Figura 5.25. Andamento della conversione e della selettività in funzione del contenuto di ossido di tantalio. Condizioni operative: T: 250°C, tempo di contatto: 1,1. . Legenda: conversione FU (■), selettività FAL (▲), selettività DMEF (●), selettività MF (■), selettività DMF (■), C-Loss(◆), acidità totale (◆).

Contenuto Ta ₂ O ₅ (wt %)	Conversione, Selettività (%)					
	FU	FAL	MF	DMF	DMEF	C-loss
1	48	93	0	0	4	3
2	52	55	0	2	43	0
5	51	39	0	2	59	0
7	51	33	0	4	62	1

Tabella 5.16. Andamento della conversione e della selettività in funzione del contenuto di ossido di tantalio. Condizioni operative: T: 250°C, tempo di contatto: 1,1

Tale diagramma risulta essere molto rappresentativo, è infatti possibile notare come un aumento del contenuto di tantalio all'interno del catalizzatore non comporti alcuna modifica in termini di conversione della furfurale, che mantiene un profilo costante per tutto l'arco delle concentrazioni. Per quanto concerne l'andamento delle selettività è possibile osservare come un aumento di concentrazione di ossido di tantalio comporti un incremento della produzione di

acetale ed una diminuzione della produzione in alcol, ciò è associabile un aumento dell'acidità del sistema dovuta ad un aumentare della quantità di Ta₂O₅.

5.5 Prove su supporto inerte

Al fine di comprendere al meglio il ruolo dell'ossido di tantalio nel meccanismo di H-transfer della riduzione della furfurale (FU) ad alcool furfurilico (FAL) e metilfuranolo (MF) e la correlazione con la formazione dell'acetale riscontrato nella miscela dei prodotti si è deciso di valutare la sua reattività "tal quale" eseguendo una serie di prove catalitiche nelle quali il tantalio, sotto forma di ossido, è stato depositato su un supporto inerte. A tal proposito la silice è stata identificata come un ottimo candidato in quanto è stato dimostrato che essa risulti completamente inerte nella reazione di riduzione in fase gas della FU; nello specifico una prova catalitica effettuata caricando in impianto la silice ha portato ad ottenere conversione nulla della FU durante tutto l'arco di tempo monitorato.

Una volta preparato il catalizzatore contenente una quantità in peso di ossido di tantalio pari al 2% la prova, della durata di 6h, è stata condotta ad una temperatura di 250°C, con un tempo di contatto pari a 1,1s ed un'alimentazione di 60 ml/min con rapporto molare FU-MeOH 1:10 (5%FU, 50%MeOH, 45% N₂). I risultati ottenuti sono mostrati nella *Figura 5.26* e *Tabella 5.17***Errore. L'origine riferimento non è stata trovata..**

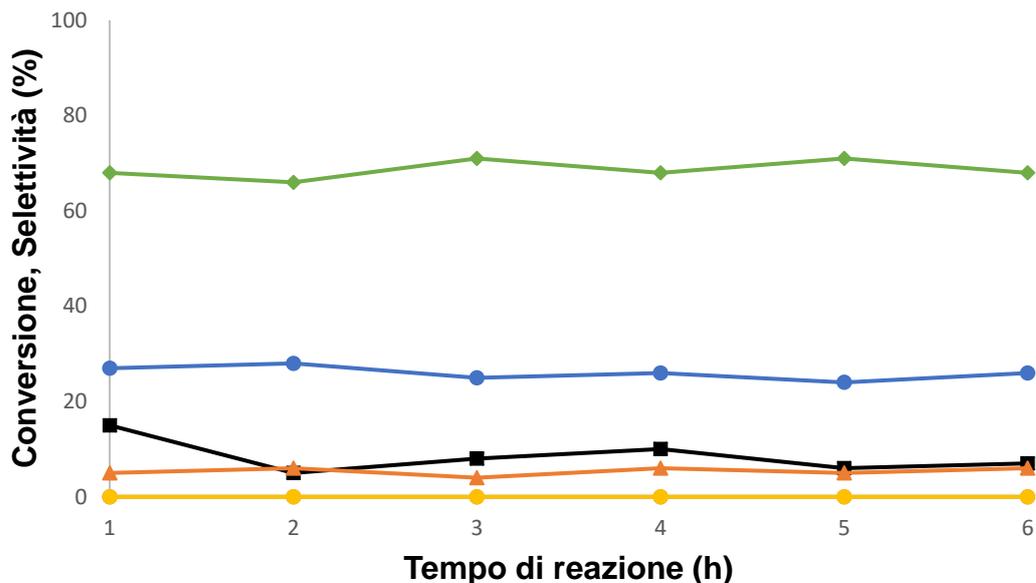


Figura 5.26. Andamento della conversione e della selettività in funzione del tempo di reazione.

Condizioni operative: 2% wtTa₂O₅/SiO₂, T: 250°C, tempo di contatto: 1,1 s. . Legenda: conversione FU (■), selettività FAL (▲), selettività DMEF (●), selettività MF (■), selettività DMF (●), C-Loss(◆).

Conversione, Selettività (%)						
Tempo di reazione (h)	FU	FAL	MF	DMF	DMEF	C-loss
1	15	5	0	0	27	68
2	5	6	0	0	28	66
3	8	4	0	0	25	71
4	10	6	0	0	26	68
5	6	5	0	0	24	71
6	7	6	0	0	26	68

Tabella 5.17. Andamento della conversione e della selettività in funzione del tempo di reazione.

Condizioni operative: 2% wtTa₂O₅/SiO₂, T: 250°C, tempo di contatto: 1,1 s

Dalla Figura si nota una conversione del 15% al termine della prima ora, decisamente più bassa rispetto ai test effettuati per il sistema catalitico costituito da Ta₂O₅/MgO. Occorre precisare che con conversioni così basse si incombe in un aumento sostanziale dell'errore rispetto ai valori forniti di selettività, nonostante ciò è comunque osservabile come prodotto maggioritario del DMEF e la presenza, seppur in minima parte del FAL. Ciò risulta essere significativo in quanto conferma

l'attitudine dell'ossido di tantalio per la produzione dell'acetale. Un altro dato osservabile risulta essere un elevato valore di C-loss, superiore al 60% per tutto l'arco della reazione che, seppur accentuato dagli errori, può essere plausibilmente dovuto ad un incremento sostanziale dell'acidità del sistema catalitico (come osservabile in Tabella 5.2) comportando così la formazione di oligomeri furanici e prodotti carboniosi a lunga catena.

CAPITOLO 6. Conclusioni

Il lavoro di tesi è stato incentrato sullo studio delle proprietà catalitiche del sistema costituito da MgO ad elevata area superficiale drogato con Ta₂O₅ nella reazione di riduzione in fase gas della 2-furaldeide (FU) ad alcol furfurilico (FAL) e metil furano (MF) utilizzando metanolo come fonte di idrogeno, tramite meccanismo di H-transfer. In prima istanza è stata effettuata la sintesi del MgO per precipitazione e successivamente sopra di esso è stato depositato il tantalio ossido tramite wet impregnation. Il solido così ottenuto è stato filtrato, essiccato e calcinato. Al termine di queste operazioni tramite caratterizzazione XRD, spettroscopia SEM e determinazione delle proprietà acido-base è stato possibile dimostrare come il catalizzatore ottenuto sia realmente costituito da MgO con ossido di tantalio finemente disperso sulla superficie. L'introduzione del tantalio ha portato ad una modifica delle proprietà acido-base del solo MgO, caratterizzato da un'elevata basicità; l'aumento del carico di tantalio ha provocato una progressiva diminuzione della basicità del sistema parallelamente ad un aumento dell'acidità.

Una volta sintetizzati i catalizzatori contenenti ossido di tantalio sono stati testati nella reazione di riduzione in fase gas della FU ed in particolare i risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli dell'ossido di magnesio puro per valutare l'effetto derivante dall'aggiunta del Ta₂O₅. In Figura 6.1 vengono confrontati i valori di conversione della FU e selettività nei prodotti di reazione ottenuti nella prima ora di reazione con il MgO e con il sistema contenente il 2% in peso di tantalio ossido (2-Ta₂O₅/MgO). Dai risultati ottenuti è possibile evidenziare come l'aggiunta del tantalio ossido vada ad agire in modo differente su conversione e distribuzione dei prodotti. Per entrambe i catalizzatori utilizzati la conversione della FU risulta infatti pressoché identica, entro gli errori sperimentali, su valori maggiori del 50%. D'altro canto l'aggiunta dell'ossido di tantalio provoca una profonda variazione della distribuzione dei prodotti rispetto a quanto ottenuto con il MgO. Per quest'ultimo il FAL risulta essere l'unico prodotto ottenuto, con selettività del 100%, mentre con il catalizzatore 2-Ta₂O₅/MgO tale selettività cala bruscamente al 55%. Analisi approfondite eseguite sulla miscela di prodotti condensati in uscita dal reattore ha permesso di dimostrare che la diminuzione della selettività in FAL sia legata alla presenza di un co-prodotto identificato, tramite analisi GC-MS e ¹H-NMR, quale

l'acetale metilico della FU, nominato DMEF ed ottenuto con il 43% di selettività. La formazione di questo è stato ipotizzato essere legato alla presenza del Ta_2O_5 , ed in particolare all'acidità introdotta a seguito della sua introduzione; è infatti noto in letteratura che la sintesi di acetali sia catalizzata da sistemi acidi¹⁶⁸.

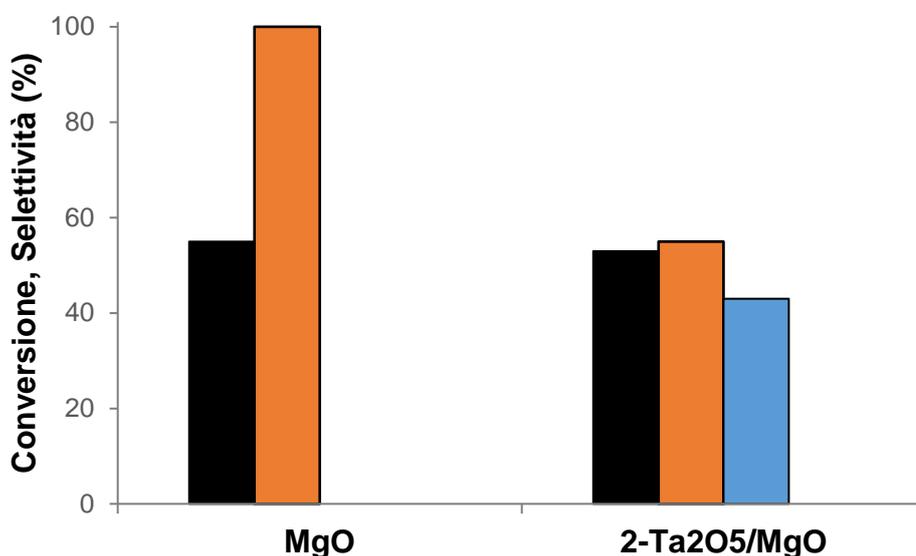


Figura 6.1: Confronto dell'attività catalitica tra il catalizzatore MgO e 2-Ta₂O₅/MgO. Condizioni operative: 5% FU, 50% CH₃OH, 45% N₂; Pressione: 1 atm, tempo di contatto: 1,1 s, tempo di reazione: 1 h. Legenda: conversione FU (■), selettività FAL (■), selettività DMEF (■), C-Loss (■).

Preso atto che l'introduzione del tantalio comporta una variazione della distribuzione dei prodotti di reazione rispetto a quella ottenuta con il MgO, il lavoro è poi proseguito studiando l'effetto della temperatura di reazione sul sistema 2-Ta₂O₅/MgO. In Figura 6.2 viene riportato l'effetto della temperatura sulla conversione della FU e sulla distribuzione dei prodotti. La conversione della FU risulta essere compresa tra il 50 ed il 60% in tutto il range di temperatura. Relativamente alla distribuzione dei prodotti, all'aumentare della temperatura viene osservata una diminuzione della quantità di FAL a partire dai 300°C mentre la selettività in DMEF risulta pressoché costante fino a tale temperatura, per poi diminuire a 380°C. Infine, a partire dai 380°C, il catalizzatore inizia ad essere attivo nella produzione di MF, prodotto di idrogenolisi del FAL, ottenuto con il 15% di selettività.

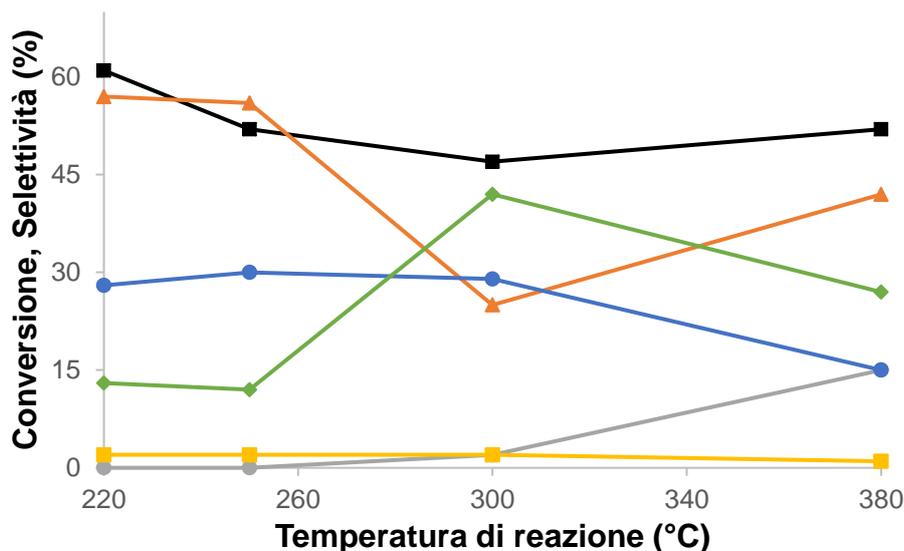


Figura 6.2: Effetto della Temperatura di reazione sulla conversione della FU e sulla distribuzione dei prodotti per il catalizzatore 2-Ta₂O₅/MgO. Condizioni operative: 5% FU, 50% CH₃OH, 45% N₂; Pressione: 1 atm, tempo di contatto: 1,1 s, tempo di reazione: 1 h. Legenda: conversione FU (■), selettività FAL (▲), selettività DMEF (●), selettività MF (■), selettività DMF (■), C-Loss (◆).

Il lavoro è poi proseguito andando a valutare l'effetto del contenuto di Ta₂O₅ sull'attività catalitica del sistema misto; a tale scopo sono stati sintetizzati e testati catalizzatori contenenti rispettivamente l'1, il 5 e 7% in peso di tantalio ossido.

Come si evince dai risultati riportati in Figura 6.3 la conversione resta pressoché costante all'aumentare del carico di Ta₂O₅ nel sistema catalitico mentre vi è una variazione sostanziale nella distribuzione dei prodotti di reazione. In particolare è possibile osservare come la selettività in DMEF aumenti progressivamente all'aumento del contenuto di tantalio ossido; in particolare questo aumento risulta molto marcato passando dal MgO puro al campione contenente il 2% di Ta₂O₅. Per contenuti maggiori l'aumento della quantità di acetale ottenuto risulta essere graduale, fino al valore massimo del 62% riscontrato con il campione contenente il 7%. L'andamento della selettività in DMEF risulta essere analogo a quello dell'acidità totale caratterizzante il catalizzatore confermando l'ipotesi fatta in precedenza secondo la quale la formazione dell'acetale sia dovuta all'acidità introdotta con il tantalio ossido; in particolare un aumento del contenuto di tantalio provoca un aumento del numero di siti acidi, la cui conseguenza è un aumento della quantità di DMEF ottenuta.

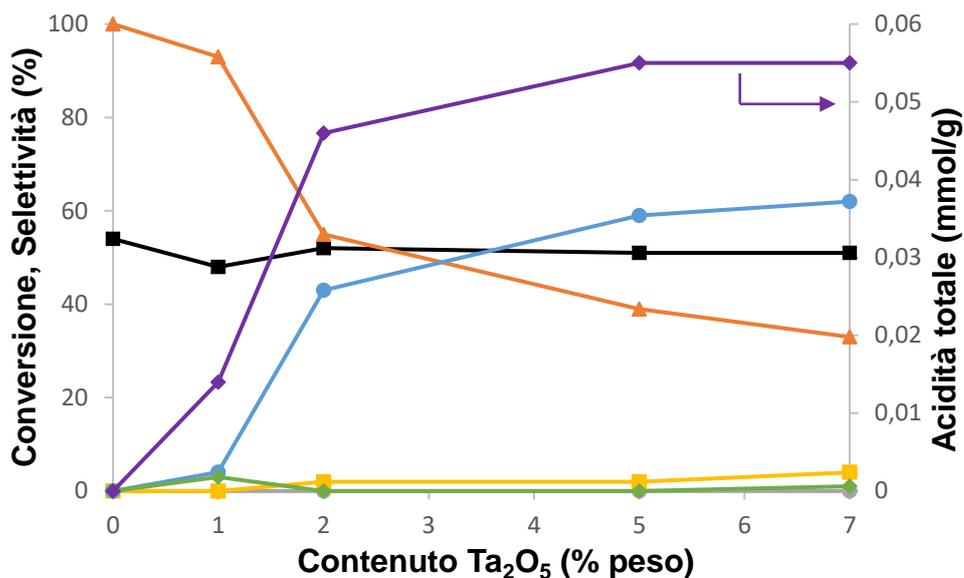


Figura 6.3: Effetto del contenuto di Ta₂O₅ sulla conversione della FU e sulla distribuzione dei prodotti. Condizioni operative: 5% FU, 50% CH₃OH, 45% N₂; Pressione: 1 atm, tempo di contatto: 1,1 s, tempo di reazione: 1 h. Legenda: conversione FU (■), selettività FAL (▲), selettività DMEF (●), selettività MF (■), selettività DMF (■), C-Loss (◆), acidità totale (◆).

Nell'ultima parte del progetto di tesi è stato effettuato uno studio approfondito volto alla determinazione del meccanismo con il quale avviene la reazione in modo tale da ricavare informazioni relative al percorso che porta alla formazione dei principali prodotti ottenuti alimentando FU e metanolo sul catalizzatore 2-Ta₂O₅/MgO. I risultati riportati fino a questo punto permettono di ipotizzare che i due prodotti principali osservati, FAL e DMEF, vengano prodotti dai due ossidi che costituiscono il sistema misto. Nello specifico, come già riportato in precedenza, si può ipotizzare che il FAL venga prodotto dal MgO attraverso il classico meccanismo di MPV che prevede la formazione di un intermedio ciclico a sei termini derivante dal simultaneo adsorbimento ed attivazione dei reagenti sulla superficie di un catalizzatore basico; il DMEF può invece essere riconducibile all'azione del tantalio ossido e all'acidità introdotta da esso.

Per ottenere ulteriori informazioni si è deciso di valutare l'effetto del cambiamento del tempo di contatto sulle prestazioni catalitiche mentre, in un secondo momento, sono stati effettuati test catalitici utilizzando isopropanolo al posto del metanolo come fonte di idrogeno; tali test sono stati effettuati utilizzando sia il catalizzatore 2-Ta₂O₅/MgO che un sistema nel quale il Ta₂O₅ è stato supportato su SiO₂, inerte nella reazione di interesse, in modo tale da ricavare informazioni relative alla reattività intrinseca del solo tantalio ossido.

In Figura 6.4 viene mostrato l'effetto del tempo di contatto sulla distribuzione dei prodotti e sulla conversione della FU. Quest'ultima si può osservare come aumenti all'aumentare del tempo di residenza mentre la distribuzione dei prodotti, ed in particolare le selettività in FAL e DMEF, rimangono pressoché invariate in funzione del tempo di contatto, suggerendo che le reazioni di formazione di questi prodotti siano assimilabili ad uno schema parallelo nel quale da una parte la FU è soggetta alla reazione di hydrogen-transfer che ne comporta la trasformazione a FAL mentre dall'altra viene trasformata in DMEF.

Per ottenere ulteriori informazioni in grado di supportare l'ipotesi di uno schema di reazione parallelo è stato condotto un test catalitico nel quale il FAL è stato alimentato al posto della FU in presenza di metanolo sul catalizzatore 2-Ta₂O₅/MgO. Il risultato di tale test (Tabella 1) risulta in accordo con l'ipotesi effettuata in quanto non viene riscontrata la formazione di DMEF, confermando come quest'ultimo derivi direttamente da una reazione che coinvolge FU e metanolo. Per confermare che la formazione del DMEF sia invece dovuta alla presenza dell'ossido di tantalio, e non al MgO, sono stati effettuati test nei quali il sistema 2-Ta₂O₅/SiO₂ è stato utilizzato come catalizzatore. Il primo di questi, eseguito alimentando FU e metanolo, avvalorava l'ipotesi effettuata in quanto l'unico prodotto osservato risulta proprio essere il DMEF. Nel caso il metanolo venga rimpiazzato con isopropanolo si ottengono invece tracce di FAL e MF, indicando che il tantalio ossido, non abile a catalizzare la reazione di hydrogen transfer utilizzando metanolo, risulta attivarla parzialmente quando viene utilizzata una fonte di idrogeno termodinamicamente più facile da attivare.

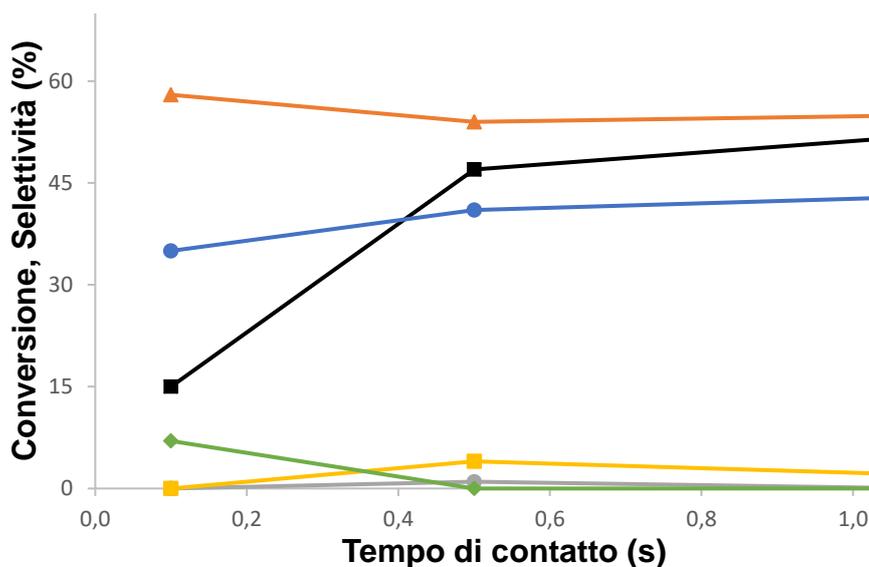


Figura 6.4: Effetto del tempo di contatto sulla conversione della FU e sulla distribuzione dei prodotti per il catalizzatore 2-Ta₂O₅/MgO. Condizioni operative: 5% FU, 50% CH₃OH, 45% N₂; Pressione: 1 atm, tempo di contatto: 1,1 s, tempo di reazione: 1 h. Legenda: conversione FU (■), selettività FAL (▲), selettività DMEF (●), selettività MF (■), C-Loss (◆).

Cat	Reagenti alimentati	Conversione (%)		Selettività (%)				C-Loss (%)
		FU	FAL	FU	FAL	MF	DMEF	
2-Ta ₂ O ₅ /MgO	FU+CH ₃ OH	53	-	-	55	2	43	0
	FAL+CH ₃ OH	-	11	0	-	0	0	100
	FU+isopropanolo	99	-	-	100	0	0	0
2-Ta ₂ O ₅ /SiO ₂	FU+CH ₃ OH	15	-	-	1	0	27	59
	FU+isopropanolo	69	-	-	7	4	-	89

Tabella 6.1 Valori di conversione e selettività nei prodotti di reazione ottenuti nei test catalitici effettuati utilizzando differenti catalizzatori, fonti di idrogeno e substrati riducibili.

-
- ¹ J. N. Chheda, G. W. Huber and J. A. Dumesic, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, 46, 7164.
- ² R. A. Sheldon, *Green Chem.*, **2014**, 16, 950.
- ³ M. Vohra, J. Manwar, R. Manmode, S. Padgilwar and S. Patil, *J. Environ. Chem.*, **2014**, 2, 573.
- ⁴ L. D'Avino, B. Croce, E. Schembari, L. Lazzeri, *La sostenibilità dei bioprodotti*, Chimica Verde bionet, **2012**
- ⁵ R. Xing, W. Qi and G. W. Huber, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 2193.
- ⁶ I. A. Telleria, F. Hemmann, C. Jäger, P. L. Arias and E. Kemnitz, *J. Catal.*, **2013**, 305, 81.
- ⁷ J. P. Lange, E. van der Heide, J. van Buijtenen and R. Price, *ChemSusChem*, **2012**, 5, 150.
- ⁸ J. Climent, A. Corma and S. Iborra; *Green Chem.*; **2011**, 13, 520
- ⁹ L. Grazia, A. Lolli, . Folco, Y. Zhang, S. Albonetti, F. Cavani "Gas-phase cascade upgrading of furfural to 2-methylfuran using methanol as H-transfer reactant and MgO based catalysts" *Catal. Sci. Technol.* 6 (**2016**), 4418-4427
- ¹⁰ R. a. W. Johnstone, A. H. Wilby and I. D. Entwistle, *Chem. Rev.*, 1985, **85**, 129–170.
- ¹¹ M. Audemar, C. Ciotonea, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, A. Ungureanu, B. Dragoi, E. Dumitriu and F. Jérôme, *ChemSusChem*, **2015**, 8, 1885–1891.
- ¹² W. E. Kaufmann and R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1923**, 45, 3029–3044.
- ¹³ K. Yan, G. Wu, T. Lafleur and C. Jarvis, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2014**, 38, 663–676
- ¹⁴ C.F. de Graauw, J.A. Peters, H. van Bekkum, J. Huskens, *Synthesis*, **1994**, 10, 1007-1017
- ¹⁵ T. Pasini, A. Lolli, S. Albonetti, F. Cavani, M. Mella, *J. Cat.* **2014**, 317, 206–219
- ¹⁶ Iva Tabaku, Tesi di Laurea Magistrale in Chimica Industriale, **2015-2016**, "Studio della sintesi di alcol furfurilico da furfurale mediante catalisi basica eterogenea
- ¹⁷ L. Grazia, D. Bonincontro, A. Lolli, T. Tabanelli, C. Lucarelli, S. Albonetti, F. Cavani "Exploiting H-transfer as a tool for the catalytic reduction of bio-based building blocks: the gas-phase production of 2-methylfurfural using a FeVO₄ catalyst" *Green Chem.*, **2017**,19, 4412-4422
- ¹⁸ A. Lolli, Y. Zhang, F. Basile, F. Cavani, S. Albonetti "Beyond H₂: Exploiting H-Transfer Reaction as a Tool for the Catalytic Reduction of Biomass" in *Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks 2016* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
- ¹⁹ C. Jimenez-Sanchidrian, J. M. Hidalgo and J. R. Ruiz, *Appl. Catal., A*, **2006**, 303, 23.
- ²⁰ T. Pasini, A. Lolli, S. Albonetti, F. Cavani and M. Mella, *J. Catal.*, **2014**, 317, 206.
- ²¹ R. Sheldon, *Green Chem.*, **2014**, 16, 950
- ²² L.Hu, G.Zhao, W.Hao, X. Tang, Y. Sun, L. Lin and S. Liu, *RSC Adv*, **2012**, 2, 11184
- ²³ J.N. Chheda, G.W. Huber and J.A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2007**, 46, 7164
- ²⁴ *Importazioni di petrolio greggio per paese di provenienza*, quickstat <http://www.unione petrolifera.it/> del mese di giugno **2016**
- ²⁵ "L'innovazione per una crescita sostenibile: una bioeconomia per l'Europa" comunicazione della Commissione Europea del 13.03.2012 – COM(2012) 60 final.

-
- ²⁶ Repice R, Adler R, Berry J, Michaels J, Schmitt R, King RF, et al. *Annual energy review*. Washington (D.C.): United States Energy Information Administration; **2010**
- ²⁷ *The Roadmap for Biomass technologies in the U.S.* Biomass R&D Technical Advisory Committee, US Department of energy, Accession No. ADA 436527, **2002**
- ²⁸ L. D'Avino, B. Croce, E. Schembari, L. Lazzeri, *La sostenibilità dei bioprodotti*, Chimica Verde bionet, **2012**
- ²⁹ A. Bohre, S. Dutta, B. Saha, and M. M. Abu-Omar, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, 3, 1263–1277
- ³⁰ Roger A. Sheldon, *Green Chem.*, **2014**, 16,950–963
- ³¹ J. Climent, A. Corma and S. Iborra; *Green Chem.*; 2011, **13**, 520
- ³² J. C. Serrano-Ruiz, R. L. and A. Sepulveda-Escribano; *Chem. Soc. Rev.*; **2011**, 40, 5266
- ³³ Lorenzo Grazia, Tesi di Laurea Magistrale in Chimica Industriale, **2013-2014**, “*Riduzione selettiva della 2-furaldeide ad alcol furfurilico e metil-furano con catalizzatori a base di Mg/M/O e metanolo come fonte di idrogeno*”
- ³⁴ P. Gallezot, “*Catalysis of renewables: from feedstock to energy production*”, edited by Gabriele Centi e Ritger A. Van Santen, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KgaA Weinheim, **2007**, 53
- ³⁵ F. Cherubini, *Energy Convers. Manag.*, **2010**, 51, 1412–1421
- ³⁶ J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, **2006**
- ³⁷ Danilo Bonincontro, Tesi di Laurea Magistrale in Chimica, **2014-2015**, “*Produzione di 2-metilfurano da furfurale in fase gas con metanolo come reagente di H-transfer*”
- ³⁸ T. Werpy and G. Petersen, *Energy Efficiency and Renewable Energy*, **2004**, 1, 76.
- ³⁹ D.M. Roberge, D. Buhl, J.P.M. Niederer and W.F. Holderich, *Appl. Catal. A: General*, **2001**, 215, 111.
- ⁴⁰ Lange JP. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2007**; 1; 39–48
- ⁴¹ Stocker M. *Angew Chem Int Ed* **2008**; 47; 200–11
- ⁴² U. Addepally, C. Thulluri, *Fuel*, **2015**, 159, 935–942
- ⁴³ J. J. Bozell and G. R. Petersen, *Green Chem.*, **2010**, 12, 539
- ⁴⁴ J. Lewkowsky, *Arkivoc*, 2005, **2001**, 17–54.
- ⁴⁵ S. P. Teong, G. Yi and Y. Zhang, *Green Chem.*, **2014**, 16, 2015
- ⁴⁶ S. P. Simeonov, J. a S. Coelho and C. a M. Afonso, *ChemSusChem*, **2012**, 5, 1388–1391
- ⁴⁷ C. Moreau, M. Naceur and A. Gandini, *Top. Catal.*, 2004, **27**, 11–30
- ⁴⁸ Y. Román-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu and J. a Dumesic, *Nature*, **2007**, 447, 982–985
- ⁴⁹ T. Werpy and G. Petersen, *Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I — Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas Top Value Added Chemicals From Biomass Volume I : Results of Screening for Potential Candidates*, **2004**
- ⁵⁰ H. E. Hoydonckx, W. M. Van Rhijn, W. Van Rhijn, D. E. De Vos, P. A. Jacobs; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2007**
- ⁵¹ B. Kamm, P. R. Gruber and M. Kamm, *Biorefineries – Industrial Processes and Products*, Weinheim, 2012

-
- ⁵² A. S. Mamman, J. M. Lee, Y. C. Kim, I. T. Hwang and N. J. Park, *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, 2008, **2**, 438
- ⁵³ J. N. Chheda, Y. Romañ-Leshkov and J. A. Dumesic, *Green Chem.*, 2007, **9**, 342
- ⁵⁴ R. Weingarten, J. Cho, W. C. Conner and G. W. Huber, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1423
- ⁵⁵ J. C. Serrano-Ruiz, R. Luque and A. Sepulveda-Escribano, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 5266
- ⁵⁶ E. Lam, J. H. Chong, E. Majid, Y. L. Liu, S. Hrapovic, A. C. W. Leung and J. H. T. Luong, *Carbon*, 2012, **50**, 1033
- ⁵⁷ R. O'Neill, M. N. Ahmad, L. Vanoye and F. Aiouache, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**, 4300
- ⁵⁸ Zeitsch KJ. *The chemistry and technology of furfural and its many by- products*. Amsterdam: Elsevier; **2000**
- ⁵⁹ Mckillip WJ, Collin G, Hoke H, Zeitsch KJ. *Furan and derivatives*. In *ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*; **2001**
- ⁶⁰ A. J. J. E. Eerhart, M. K. Patel and A. P. C. Faaij, *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, **2015**, 9, 307–325
- ⁶¹ K. Yan et al.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2014**, 38, 663–676
- ⁶² D. Vargas-Hernández et al.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; **2014**, 383–384, 106–113
- ⁶³ J. Kijeński et al.; *Applied Catalysis A: General*; **2002**, 233, 171–182
- ⁶⁴ L. Grazia, A. Lolli, F. Folco, Y. Zhang, S. Albonetti and F. Cavani, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6, 4418–4427
- ⁶⁵ Lange JP, van der Heide E, van Buijtenen J, Price R., *ChemSusChem* **2012**,5, 150–166
- ⁶⁶ F. Li,¹ B. Cao, R. Ma, J. Liang, H. Song and Hua Song; *The Canadian Journal of Chemical Engineering*; **2016**, 94, 1368-1374
- ⁶⁷ M. Audemar, C. Ciotonea, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, A. Ungureanu, B. Dragoi, E. Dumitriu and F. Jérôme, *ChemSusChem*, 2015, **8**, 1885–1891
- ⁶⁸ R. Rao, R. Baker and M. Vannice, *Catal. Letters*, 1999, **60**, 51–57.
- ⁶⁹ A. S. Gowda, S. Parkin and F. T. Ladipo, *Appl. Organomet. Chem.*, 2012, **26**, 86–93
- ⁷⁰ F. Li,¹ B. Cao, R. Ma, J. Liang, H. Song and Hua Song; *The Canadian Journal of Chemical Engineering*; **2016**, 94, 1368-1374
- ⁷¹ B.M. Nagaraja et al., *Catalysis Communications*, **2003**, 4, 287–293
- ⁷² T. B. L. W. Marinelli, V. Ponec, C. G. Raab and J. A. Lercher, in *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III Proceedings of the 3rd International Symposium*, eds. J. B. C. B. D. D. G. P. M. Guisnet J. Barbier and C. Montassier, Elsevier, **1993**, vol. 78, pp. 195–202
- ⁷³ P. Gallezot and D. Richard, *Catal. Rev.*, **1998**, 40, 81–126.
- ⁷⁴ V. V. Pushkarev, N. Musselwhite, K. An, S. Alayoglu and G. a. Somorjai, *Nano Lett.*, **2012**
- ⁷⁵ M. J. Taylor, L. J. Durdell, M. a. Isaacs, C. M. a. Parlett, K. Wilson, A. F. Lee and G. Kyriakou, *Appl. Catal. B Environ.*, **2016**, 180, 580–585.
- ⁷⁶ Lange JP, van der Heide E, van Buijtenen J, Price R., *ChemSusChem* **2012**,5, 150–166
- ⁷⁷ M. Hronec, K. Fulajtarová, *Catalysis Communications*, **2012**, 24, 100–104
- ⁷⁸ J. G. M. Bremner, R. K. F. Keeys; *J. Chem. Soc.*; **1947**, 1068

-
- ⁷⁹ H.-Y. Zheng et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2006**, 246, 18–23
- ⁸⁰ J. G. Stevens, R. a. Bourne, M. V. Twigg and M. Poliakoff, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2010, **49**, 8856–8859.
- ⁸¹ T. Seki, J.-D. Grunwaldt and A. Baiker, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, **47**, 4561–4585.
- ⁸² M. Dusselier, M. Mascal, B. Sels K.M. Nicholas (Ed.), *Sp. Intern. Publ.*, **2014**, 85-125
- ⁸³ Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, *ACS Catal.* **2013**, 3, 2655-2668
- ⁸⁴ R.S. Assary, L.A. Curtiss, J.A. Dumesic, *ACS Catal.* **2013**, 3, 2694,2704
- ⁸⁵ E.D. Williams, K.A. Krieger, A.R. Day, *J. Amer. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2404-2407
- ⁸⁶ Meerwein, Hans; Schmidt, Rudolf (**1925**). "Ein neues Verfahren zur Reduktion von Aldehyden und Ketonen". *Justus Liebig's Annalen der Chemie*. 444 (1): 221–238
- ⁸⁷ Verley, A., (**1925**). "Exchange of functional groups between two molecules. Exchange of alcohol and aldehyde groups". *Bull. Soc. Chim. Fr.* 37: 537–542.
- ⁸⁸ Wolfgang Ponndorf (1926). "Der reversible Austausch der Oxydationsstufen zwischen Aldehyden oder Ketonen einerseits und primären oder sekundären Alkoholen andererseits". *Angewandte Chemie*. **39** (5): 138–143
- ⁸⁹ C.F. de Graauw, J.A. Peters, H. van Bekkum, J. Huskens, *Synthesis*, **1994**, 10, 1007-1017
- ⁹⁰ Y. Ono, H. Hattori, *Solid Base Catalysis, Sp. Intern. Publ.*, **2011**, 11-68
- ⁹¹ T. Laue, A. Plagens, *Namen und Schlagwort Reaktionen der Organischen Chemie*, Vieweg Teubner Verlag, **1994**, pp. 221-223
- ⁹² W. Ponndorf, *Angew. Chem.* **1926**, 39, 138-143
- ⁹³ M.J. Palmer, M. Wills, *Tetrahedron: asymmetry*, **1999**, 10, 2045-2061
- ⁹⁴ N. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7931-7944
- ⁹⁵ F. Cavani, S. Albonetti et al. "Beyond H₂: Exploiting H-Transfer Reaction as a Tool for the Catalytic Reduction of Biomass" in "Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks" **2016** Wiley-VCH Verlag
- ⁹⁶ F. Cavani, S. Albonetti et al., *J. Catal.*, **2014**, 317, 206
- ⁹⁷ F. Cavani, S. Albonetti, F. Basile and A. Gandini, *Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks*, April **2016**, 758 pp., ISBN: 978-3-527-33897-9
- ⁹⁸ T. C Johnson, D. J. Morris, M. Wills, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 81
- ⁹⁹ J. S. Samec, J. E. Bäckvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 237
- ¹⁰⁰ R. Cohen, C.R. Graves, S.T. Nguyen, J.M.L. Martin, M.A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126 (45), 14796-14803
- ¹⁰¹ M. Geeta Pamar, P. Govender, K. Muthusamy, R. W. M. Krause and H.M. Nanjundaswamy Orient., *J. Chem.*, **2013**, 29 (3), 969-974
- ¹⁰² A. Ramanathan, M.C. Castro Villalobos, C. Kwakernaak, S. Telalovic, U. Hanefeld, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 961-972
- ¹⁰³ D. Klomp, T. Maschmeyer, U. Hanefeld, J.A. Peters, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2088-2093
- ¹⁰⁴ O. Bortnovsky, Z. Sobalík, B. Wichterlová, Z. Bastl, *J. Catal.*, **2002**, 210, 171-182
- ¹⁰⁵ S. Carre, N.S. Gnep, R. Revel, P. Magnoux, *Appl. Catal. A: General*, **2008**, 348, 71-78
- ¹⁰⁶ A. Corma, M.E. Domine, S. Valencia, *J. Catal.*, **2003**, 215, 294-304

-
- ¹⁰⁷ F.J. Urbano, M.A. Aramendía, A. Marinas, J.M. Marinas, *J. Catal.*, **2009**, 268, 79-88
- ¹⁰⁸ Y. Zhu, S. Jaenicke, G.K. Chuah, *J. Catal.*, **2003**, 218, 396-404
- ¹⁰⁹ M.A. Armedia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 238, 385-389
- ¹¹⁰ J.K. Bartley, C. Xu, R. Lloyd, D.I. Enache, D.W. Knight, G.J. Hutchings, *Appl. Catal. B*, **2012**, 128, 31-38
- ¹¹¹ J.J. Ramos, V.K. Díez, C.A. Ferretti, P.A. Torresi, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, *Catal. Today*, **2011**, 172, 41-47
- ¹¹² M. Gliński, *Appl. Catal. A.*, **2008**, 349, 133-139
- ¹¹³ T.M. Jyothi, T. Raja, B.S. Rao, *J. Mol. Catal. A.*, **2001**, 168, 187-191
- ¹¹⁴ K.H.P. Reddy, N. Anand, V. Venkateswarlu, K.S.R. Rao, D.R. Burri, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2012**, 355, 180-185
- ¹¹⁵ N. Stamatis, K. Goundani, J. Vakros, K. Bourikas, C. Kordulis, *Appl. Catal. A.*, **2007**, 325, 322-327
- ¹¹⁶ L. Grazia, A. Lolli, F. Folco, Y. Zhang, S. Albonetti and F. Cavani, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6, 4418–4427
- ¹¹⁷ F. Alonso, P. Riente, F. Rodríguez-Reinoso, J. Ruiz-Martínez, A. Sepúlveda-Escribano, M. Yus, *J. Catal.* **2008**, 260, 113-118
- ¹¹⁸ F. Alonso, P. Riente, F. Rodríguez-Reinoso, J. Ruiz-Martínez, A. Sepúlveda-Escribano, M. Yus, *ChemCatChem* **2009**, 1, 75-77
- ¹¹⁹ F.-Z. Su, L. He, J. Ni, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan, *Chem. Commun.* **2008**, 3531-3533
- ¹²⁰ L. He, J. Ni, L.-C. Wang, F.-J. Yu, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 11833-11836
- ¹²¹ J.-Q. Yu, H.-C. Wu, C. Ramarao, J.B. Spencer, S.V. Ley, *Chem. Commun.* **2003**, 678-679
- ¹²² C. Hammond, M.T. Schümperli, S. Conrad, I. Hermans, *ChemCatChem* **2013**, 5, 2983-2990
- ¹²³ Heidari, H.; Abedini, M.; Nemat, A.; Amini, M. M. *Catal. Lett.* **2009**, 130, 266–270
- ¹²⁴ K. Tanabe K., W.F. Hölderich, *App. Cat. A. Gen.*, **1999**, 181, 399-434
- ¹²⁵ Y. Ono, *J. Cat.* **2006**, 216, 406–415
- ¹²⁶ H. Pines, J.A. Veseley, V.N. Ipatieff, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6314
- ¹²⁷ Y. Ono, H. Hattori, *Preface*, **2010**
- ¹²⁸ H. Hattori, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 537
- ¹²⁹ S. M. Csicsery, *Enciclopedia degli idrocarburi*, **2003**, 2, 701-722
- ¹³⁰ A. Philippou, M.W. Anderson, *J. Cat.*, **2000**, 189, 395-400
- ¹³¹ U. Schuchardt, R. Sercheli, R.M Vargas, *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, 9, 199–210
- ¹³² F. Ma, M.A. Hanna, *Bioresour. Technol.* **1999**, 70, 1–15
- ¹³³ G. Vicente, M. Martinez, J. Aracil, *Bioresour. Technol.*, **2004**, 92, 297–305.
- ¹³⁴ M. Zabeti, W. Wan Daud, M. Aroua, *Fuel Processing Technology*, **2009**, 90, 770–777
- ¹³⁵ M.L. Granados, M.D.Z. Poves, D.M. Alonso, R. Mariscal, F.C. Galisteo, R. Moreno- Tost, J. Santamaría, J.L.G. Fierro, *App. Cat. B: Env.*, **2007**, 73, 317–326
- ¹³⁶ X. Liu, H. He, Y.Wang, S. Zhu, X. Piao, *Fuel*, **2008**, 87, 216–221

-
- ¹³⁷ D. Siano, M. Nastasi, E. Santacesaria, M. Di Serio, R. Tesser, G. Minutillo, M. Ledda, T. Tenore, WO 050925 A1 (**2006**).
- ¹³⁸ A.J. Ragauskas, G.T. Beckham, M.J. Bidy, R. Chandra, F. Chen, M.F. Davis, B.H. Davison, R.A. Dixon, P. Gilna, M. Keller, *Science* **2014**, 344 (6185), 1246843
- ¹³⁹ J. Zakzeski, P.C.A. Bruijninx, A.L. Jongerius, B. Weckhuysen, *Chem. Rev.* **2010**, 110 (6), 3552–3599
- ¹⁴⁰ J.S. Shabtai, W.W. Zmierczak, E. Chornet, U.S. Patent 6, 172, 272 B1, January 9, **2001**
- ¹⁴¹ E. Chornet, J.S. Shabtai, W.W. Zmierczak, U.S. Patent 5, 959, 167 A, September 28, **1999**
- ¹⁴² D.K. Johnson, E. Chornet, W.W. Zmierczak, J. Shabtai, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **2002**, 223, 583–584
- ¹⁴³ JU. Nef., *Ann Chem.* **1907**, 357, 294–312
- ¹⁴⁴ X. Yan, F. Jin, K. Tohji, A. Kishita, and H. Enomoto, *AIChE Journal*, **2010**, 56 (10), 2727–2733
- ¹⁴⁵ M. Geeta Pamar, P. Govender, K. Muthusamy, R. W. M. Krause and H.M. Nanjundaswamy Orient., *J. Chem.*, **2013**, 29 (3), 969–974
- ¹⁴⁶ F. Cavani, S. Albonetti, F. Basile and A. Gandini, *Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks*, April **2016**, 758 pp., ISBN: 978-3-527-33897-9
- ¹⁴⁷ R. Radhakrishnan, D.M. Do, S. Jaenicke, Y. Sasson, G.-K. Chuah, *ACS Catal.*, **2011**, 1, 1631–1636
- ¹⁴⁸ K.H.P. Reddy, N. Anand, V. Venkateswarlu, K.S.R. Rao, D.R. Burri, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2012**, 355, 180–185
- ¹⁴⁹ B.M. Nagaraja, A.H. Padmasri, P. Seetharamulu, K. Hari Prasad Reddy, B. David Raju, K.S. Rama Rao, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, 278, 29–37
- ¹⁵⁰ N. Stamatis, K. Goundani, J. Vakros, K. Bourikas, C. Kordulis, *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, 325, 322–327
- ¹⁵¹ T. Pasini, A. Lolli, S. Albonetti, F. Cavani, M. Mella, *J. Cat.* **2014**, 317, 206–219
- ¹⁵² L. Grazia, A. Lolli, F. Folco, Y. Zhang, S. Albonetti and F. Cavani, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6, 4418–4427
- ¹⁵³ M. Moliner, Y. Román-Leshkov and M. E. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2010, 107, 6164
- ¹⁵⁴ M. Boronat, A. Corma and M. Renz, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 21168–21174.
- ¹⁵⁵ M. Boronat, A. Corma, M. Renz and P. M. Viruela, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 7067.
- ¹⁵⁶ C. Jimenez-Sanchidrian, J. M. Hidalgo and J. R. Ruiz, *Appl. Catal., A*, **2006**, 303, 23.
- ¹⁵⁷ T. Pasini, A. Lolli, S. Albonetti, F. Cavani and M. Mella, *J. Catal.*, **2014**, 317, 206.
- ¹⁵⁸ R.L. Lobo, M. Koehle, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6, 3018
- ¹⁵⁹ Y. Wang, H. Liu, H. Zhang, W. Ying, *Reac Kinet Mech Cat* (**2016**) 119:585
- ¹⁶⁰ H.-J. Chae et al. / *Applied Catalysis B: Environmental* 150– 151 (**2014**) 596– 604
- ¹⁶¹ Y. Chen, J.L.G. Fierro, T. Tanaka, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 107 (**2003**) 5243–5250
- ¹⁶² J. Gonzalez, M. Del C. Ruiz, J. B. Rivarola, D. Pasquevich, *Journal of Materials Science*, 33 (**1998**) 4173
- ¹⁶³ Y. Chen, J. L. G. Fierro, T. Tanaka and I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 5243–5250

¹⁶⁴ L. Grazia, A. Lolli, F. Folco, Y. Zhang, S. Albonetti and F. Cavani, *Catal. Sci. & Technol.*, **2016**, **6**, 4418

¹⁶⁵ H. Niiyama, S. Morii and E. Echigoya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1972**, **45**, 655–659

¹⁶⁶ F. Saad et al *Applied Catalysis A, General* **544** (**2017**) 1–9

¹⁶⁷ M. Koehle and R. F. Lobo, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, **6**, 3018