

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Studio della riduzione catalitica di furfurale
tramite hydrogen transfer con metanolo in
fase vapore

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Luca Ganzerla

RELATORE

Chiar.mo Prof. Fabrizio Cavani

CORRELATORI

Dott. Tommaso Tabanelli

Chiar.ma Prof.ssa Stefania Albonetti

Sessione II

Anno Accademico 2017-2018

Riassunto

Lo scopo di questo lavoro è stato lo studio della reazione di riduzione di furfurale (FU) ad alcool furfurilico (FAL) e metilfurano (MFU) mediante hydrogen transfer. In questo processo, attivato generalmente da catalizzatori acido/base o ossidi metallici, si sfruttano gli alcoli come agenti riducenti, evitando l'uso di H_2 in pressione e di catalizzatori tossici o particolarmente costosi. In particolare, in questo lavoro, è stato studiato l'effetto dell'aggiunta di Li_2CO_3 sull'attività catalitica del MgO e le prestazioni del sistema $VO_x-Fe_2O_3$.

I risultati ottenuti hanno evidenziato un miglioramento significativo delle prestazioni catalitiche del MgO in presenza di Li_2CO_3 , ed in particolare, una minore tendenza di questi sistemi a subire disattivazione rispetto ad MgO tal quale. Questo miglioramento può essere attribuito alla diminuzione della forza basica dei siti attivi.

Lo studio sui sistemi $VO_x-Fe_2O_3$ è stato portato avanti in collaborazione con l'Università di Cardiff che ha preparato materiali core-shell a diverso contenuto di vanadio sulla superficie dell'ossido di ferro. Il confronto con i semplici ossidi di ferro e vanadio ha mostrato che la presenza di ossido di vanadio superficiale nel sistema misto porta ad una maggiore resa in MFU ed una minor tendenza alla disattivazione rispetto a Fe_2O_3 . All'aumentare del numero di monolayer di ossido di vanadio distribuiti sulla superficie del ferro si osserva un miglioramento delle prestazioni catalitiche; in particolare, il sistema teoricamente costituito da 12 monolayer di ossido di vanadio mostra una scarsa tendenza alla disattivazione per le prime ore di reazione, portando ad ottenere MFU con una resa superiore al 50%.

Sommario

1. Introduzione	1
1.1. I dodici principi della green chemistry	1
1.2. Le biomasse	2
1.3. La bioraffineria integrata	4
1.4. Sintesi di composti furanici a partire da biomasse: la furfurale	7
1.5. La furfurale come molecola piattaforma	9
1.6. Idrogenazione di furfurale ad alcool furfurilico e metil furano	11
1.7. Hydrogen transfer di furfurale ad alcool furfurilico e metil furano	14
1.7.1. Reazione MPV con catalizzatori omogenei	14
1.7.2. Reazione MPV con catalizzatori eterogenei	15
1.7.3. H-transfer di FU in fase liquida con catalizzatori eterogenei: sviluppi recenti	16
1.7.4. H-transfer di FU in fase gas con catalizzatori eterogenei	20
2. Scopo della tesi.....	22
3. Parte sperimentale	23
3.1. Introduzione.....	23
3.2. Sostanze chimiche utilizzate.....	23
3.3. Descrizione dell'impianto	23
3.4. Modalità di esecuzione di un esperimento	25
3.5. Analisi dei prodotti in fase liquida	26
3.6. Analisi dei prodotti in fase gas	29
3.7. Purificazione della furfurale	30
3.8. Sintesi dei catalizzatori.....	30
3.8.1. Sintesi di MgO ad alta area superficiale (MgO-HSA).....	30
3.8.2. Sintesi dei sistemi $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{MgO-C}$	31
3.8.3. Sintesi dei sistemi $\text{VO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$	31
3.9. Caratterizzazione dei catalizzatori.....	31
3.9.1. Determinazione dell'area superficiale (analisi BET)	31
3.9.2. Analisi di diffrazione a raggi X (XRD) di polveri	32
3.9.3. Analisi termogravimetrica (TGA).....	32
3.9.4. Analisi di desorbimento in programmata di temperatura (TPD)	33
4. Risultati e discussione	34
4.1. Introduzione.....	34

4.2. Attività catalitica dell'ossido MgO dopato con Li ₂ CO ₃	35
4.2.1. Caratterizzazione dei sistemi Li ₂ CO ₃ / MgO	35
4.2.2. Effetto dell'impregnazione con Li ₂ CO ₃ sull'attività catalitica di MgO	37
4.2.3. Effetto della temperatura su Li ₂ CO ₃ /MgO	39
4.3. Attività catalitica dei sistemi VO _x -Fe ₂ O ₃	42
4.3.1. Caratterizzazione dei sistemi VO _x -Fe ₂ O ₃	42
4.3.2. Attività catalitica dei sistemi VO _x -Fe ₂ O ₃	47
4.3.3. Effetto del numero di monostrati.....	59
5. Conclusioni	61

1. Introduzione

1.1. I dodici principi della green chemistry

Negli ultimi anni, in merito ai problemi ambientali e di sicurezza della salute pubblica derivanti dalle emissioni di inquinanti e legati all'utilizzo o alla produzione di sostanze tossiche, sono state attuate normative sempre più stringenti. Tutto ciò ha portato ad un crescente interesse industriale nella ricerca di processi intrinsecamente sicuri e in grado di portare ad un minor impatto ambientale.¹ I concetti fondamentali di questa trasformazione si possono ritrovare nei *dodici principi della Green chemistry*, introdotti da Paul Anastas e John Warner:

1. sviluppare processi che non generano rifiuti;
2. progettare reazioni che massimizzano l'incorporazione dei reagenti nei prodotti finali (concetto di economia atomica);
3. sviluppare strategie sintetiche che non utilizzano reagenti o intermedi tossici;
4. progettare prodotti e composti finali non tossici;
5. usare solventi meno tossici e più sicuri;
6. ottimizzare l'efficienza energetica dei processi;
7. utilizzare materie prime di origine rinnovabile;
8. nelle sintesi multistadio, evitare l'utilizzo di gruppi protettivi;
9. sviluppare processi catalitici anziché stechiometrici;
10. produrre composti degradabili facilmente (biodegradabili o non persistenti);
11. sviluppare metodi di campionamento e monitoraggio per determinare in tempo reale la formazione di composti pericolosi;
12. sviluppare processi intrinsecamente sicuri.

Questi principi racchiudono al loro interno concetti ad oggi fondamentali per lo sviluppo di nuovi processi e che hanno portato a modifiche di tecniche di produzione esistenti, determinando in molti casi non solo minori emissioni e maggiore sicurezza, ma anche vantaggi economici.

Inoltre, il settimo principio determina come conseguenza principale la necessità di sostituire materie prime in esaurimento, come i combustibili fossili, con fonti rinnovabili, non solo in termini di produzione di energia, ma anche in termini di prodotti chimici; in tal senso le biomasse costituiscono una potenziale alternativa, considerando che, oltre

all'ampio spettro di composti ad alto valore aggiunto ottenibili da questi substrati, il loro utilizzo non incide sul bilancio al carbonio atmosferico, consumando CO₂ durante il loro processo di crescita.

1.2. Le biomasse

Inizialmente, gli studi relativi alla sostituzione delle fonti fossili con fonti alternative prevedeva lo sfruttamento di biomasse di prima generazione, come mais e oli di semi edibili, ma i problemi etici derivanti dalla competizione con la produzione alimentare hanno portato a spostare l'attenzione verso differenti tipi di materie prime. In questo senso, le biomasse di seconda generazione consistono in materiali lignocellulosici e oli di semi non commestibili, il cui vantaggio consiste nella possibilità di sfruttare terreni marginali e le importanti quantità di scarti derivanti dall'agricoltura.² In particolare, le biomasse lignocellulosiche sono caratterizzate e composte da tre principali componenti polimeriche, presenti in rapporti differenti a seconda della biomassa di partenza:

- **Cellulosa**

Questo polimero naturale è costituito da unità monomeriche di glucosio legate attraverso legami 1,4-β-glicosidici, con una struttura altamente lineare e regolare che conferisce una elevata cristallinità (*Figura 1.1*).

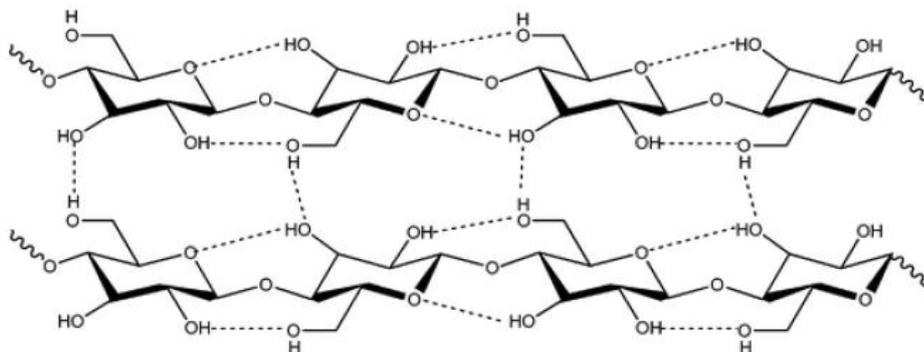


Figura 1.1: rappresentazione della struttura della cellulosa .

La rigidità della struttura rende necessario l'utilizzo di soluzioni di acidi minerali come H₂SO₄ e HCl per realizzare l'idrolisi a glucosio;³ alternativa in via di sviluppo prevedono l'utilizzo di catalizzatori acidi solidi oppure idrolisi enzimatica.^{4,5}

- **Emicellulosa**

Un altro polimero, costituito dalla ripetizione di zuccheri di diversa natura, è l'emicellulosa. La diversità intrinseca delle unità monomeriche all'interno della

struttura determina una minor regolarità e cristallinità rispetto alla cellulosa, il che rende l'emicellulosa maggiormente soggetta ad attacchi chimici.

I principali costituenti, rappresentati in *Figura 1.2*, sono soprattutto zuccheri pentosi ed esosi.

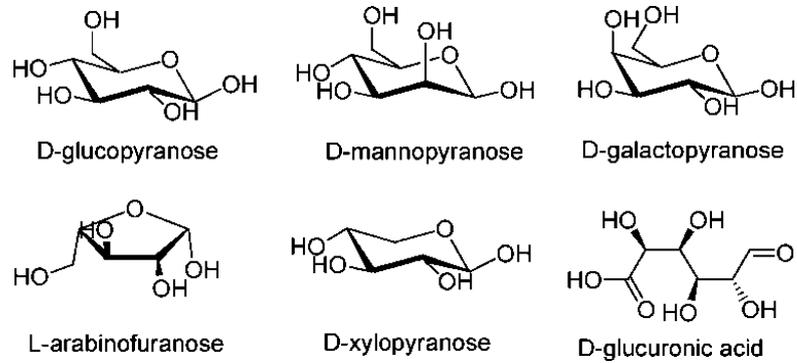


Figura 1.2: principali costituenti della struttura polimerica emicellulosica.

- **Lignina**

La lignina è un polimero molto complesso, con una struttura altamente ramificata caratterizzata da un elevato contenuto di composti aromatici, in particolare fenolo più o meno ramificato (*Figura 1.3*). La lignina è la componente in grado di conferire resistenza meccanica e rigidità alle biomasse lignocellulosiche.

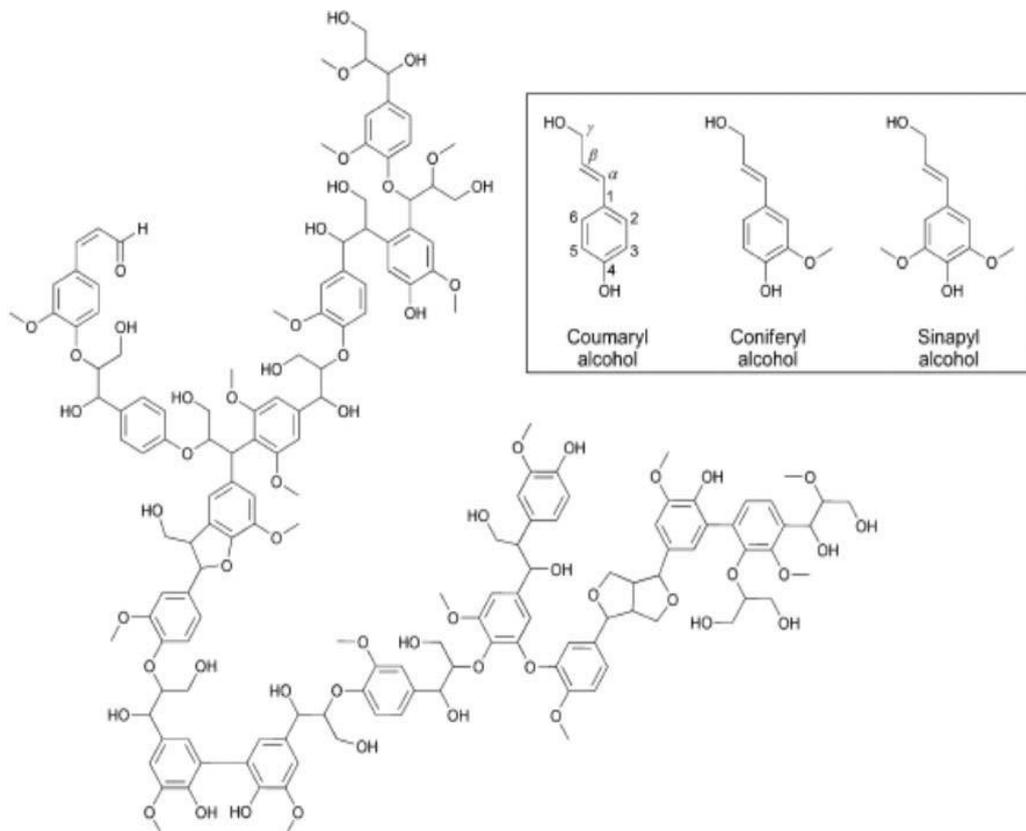


Figura 1.3: rappresentazione della struttura della lignina. In alto a destra i principali costituenti, derivati del fenolo.

Questa componente delle biomasse lignocellulosiche potrebbe potenzialmente costituire una importante fonte di molecole aromatiche, ma la resistenza chimica e l'elevata funzionalizzazione rendono, al momento, difficile la trasformazione in *chemicals*.

1.3. La bioraffineria integrata

La bioraffineria consiste in una serie di processi complessi atti a trasformare le biomasse in combustibili e in prodotti chimici.⁶ I principali problemi derivanti dall'utilizzo di queste materie prime riguardano le notevoli differenze di composizione tra i tipi di biomassa; considerando inoltre che le specie che vengono alimentate variano a seconda della stagione, la bioraffineria deve essere in grado di lavorare in presenza di substrati differenti.⁷ Una possibile alternativa consiste nello stabilizzare la biomassa, in modo da avere una composizione più o meno costante in ingresso nell'impianto, portando però alla necessità di immagazzinare ingenti quantità di materia prima. Un ulteriore ostacolo nella competizione del prezzo di carburanti derivanti da biomasse rispetto alle fonti fossili, riguarda il costo di trasporto di materie prime in forma solida, oltre ai pretrattamenti molto dispendiosi in termini energetici che queste devono subire per poter essere successivamente trasformate nei prodotti di interesse.

Trattandosi di un progetto che comporta ingenti investimenti, per riuscire a diminuire i costi complessivi è successivamente nato il concetto di bioraffineria integrata, in cui partendo da differenti materie prime, la combinazione di varie tecnologie portano ad ottenere una maggior flessibilità di produzione (*Figura 1.4*).⁸ Infatti, i problemi riguardanti l'utilizzo di biomasse porta ad una produzione di carburanti svantaggiosa dal punto di vista economico rispetto a quelli ottenuti dal petrolio; da qui deriva un'importanza notevole nella produzione di prodotti chimici ad elevato valore aggiunto, nello stesso sito produttivo, che permettono di ottenere un bilancio economico complessivo positivo.

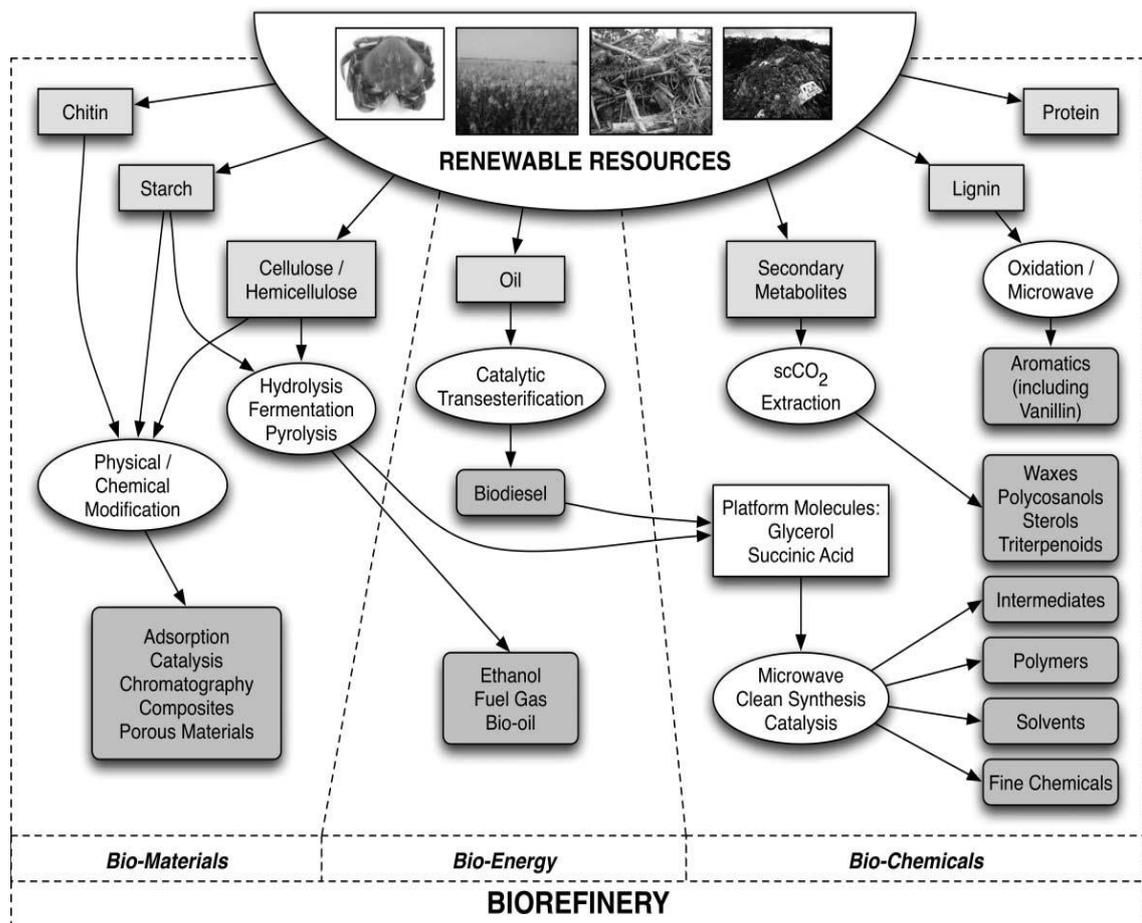


Figura 1.4: bioraffineria integrata come fonte di energia, prodotti chimici e combustibili.⁹

I trattamenti iniziali della biomassa lignocellulosica consistono nella depolimerizzazione e nella parziale deossigenazione; infatti, a differenza delle *platform molecules* ottenute dal petrolio, che devono essere funzionalizzate per ottenere i vari prodotti chimici, quelle derivanti dalle biomasse presentano già un elevato grado di complessità legato alla presenza di numerosi gruppi funzionali, soprattutto ossidrilici e carbonilici. Ci sono principalmente due metodi con cui effettuare la conversione: per via termochimica o idrolitica.⁹

I processi termochimici si suddividono, a seconda della temperatura di esercizio e dell'atmosfera in cui viene effettuato il trattamento, in: termovalorizzazione, pirolisi e gassificazione.

La termovalorizzazione viene effettuata a temperature superiori a 900°C, in atmosfera ricca di ossigeno, determinando la combustione completa al fine di produrre energia termica. Gli svantaggi rispetto a trattamenti alternativi riguardano l'utilizzo di sistemi con gruppi funzionali contenenti ossigeno che, oltre a determinare peggiori caratteristiche

come combustibile, potrebbero essere sfruttati per ottenere in pochi passaggi prodotti della chimica fine. Come lato positivo si ha però un processo semplice che può essere utilizzato su qualunque tipo di biomassa.

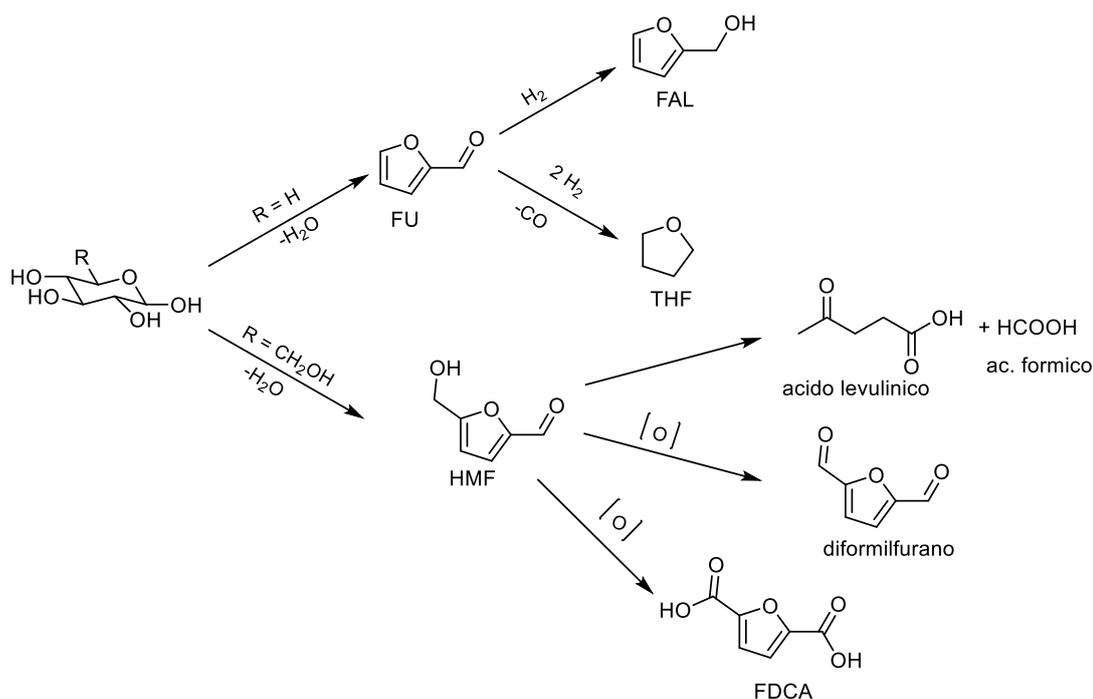
La pirolisi prevede il riscaldamento fino a temperature comprese tra 300 e 650°C, in atmosfera inerte, portando alla formazione di bio olio, prodotti gassosi e di un residuo costituito prevalentemente da carbonio (detto “biochar”). Dato che il processo di pirolisi è endotermico, i prodotti gassosi ottenuti, principalmente CH₄, CO, e H₂ vengono bruciati per ridurre il consumo di combustibile. Nell'ultimo periodo è notevolmente cresciuto l'interesse industriale verso la *fast pyrolysis*, che prevede un rapido riscaldamento della biomassa, portando ad elevate quantità di bioolio utilizzando tempi di contatto molto brevi.¹⁰ Il bio olio è una miscela complessa da cui è possibile sintetizzare vari chemicals, oppure può essere utilizzato come combustibile. Infine, può costituire l'alimentazione nel processo di gassificazione.

La gassificazione consiste nel trattare la biomassa a temperature comprese tra 650 e 900°C, in presenza di ossigeno, al fine di ottenere *syngas*(miscela CO + H₂). Questa miscela viene utilizzata come precursore di numerose sostanze: mediante la reazione di Fischer-Tropsch si determina la formazione di carburanti, mentre la reazione di water gas shift porta alla massimizzazione della produzione di idrogeno, generando però CO₂;¹¹ importanti molecole sintetizzate a partire da *syngas* sono metanolo, da cui derivano altre vie sintetiche, ed etanolo, possibile precursore “bio” dell'etilene.

Nel caso della via idrolitica la biomassa viene idrolizzata in una miscela di lignina, cellulosa ed emicellulosa. In particolare, utilizzando acidi minerali ad elevate temperature è possibile ottenere i monosaccaridi C5 e C6, costituenti dell'emicellulosa, e glucosio derivante dalla cellulosa (quest'ultimo polimero richiede però una maggior forza acida o pretrattamenti particolari al fine di diminuirne il grado di cristallinità). Un'alternativa consiste nell'idrolisi enzimatica di cellulosa ed emicellulosa, dopo aver effettuato un pretrattamento per rendere la cellulosa maggiormente incline a subire attacchi chimici. Al fine di future funzionalizzazioni e valorizzazioni per via chimica, questa via è da preferirsi rispetto ai processi termochimici in quanto viene mantenuto l'elevato grado di funzionalizzazione dei substrati di partenza.

1.4. Sintesi di composti furanici a partire da biomasse: la furfurale

Negli ultimi anni, è cresciuto l'interesse verso la famiglia dei composti furanici, dato il potenziale di alcune di queste molecole per la produzione di carburanti e prodotti chimici. Un'attenzione particolare è stata rivolta verso la sintesi e lo sfruttamento di idrossimetilfurfurale (HMF) e furfurale (FU), molecole ottenute rispettivamente attraverso la disidratazione di zuccheri esosi (C6) e pentosi (C5) (Schema 1.1).¹²



Schema 1.1: rappresentazione della sintesi e dei principali derivati di FU e HMF.

La produzione di HMF è stata studiata principalmente mediante disidratazione di glucosio e fruttosio; tuttavia sono stati riscontrati problemi, differenti a seconda del sistema in cui viene effettuata la trasformazione, nello sviluppo di un processo industriale.¹³In fase acquosa si osservano basse rese in HMF, anche in presenza di sistemi catalitici; inoltre, l'elevata solubilità di questa molecola in acqua porta a difficoltà nella purificazione. L'utilizzo di solventi polari aprotici e di catalizzatori acidi eterogenei come Amberlyst-15, eteropoliacidi FePW₁₂O₄₀ e zeolite H-BEA porta a rese superiori al 95% dopo due ore di reazione. Ciononostante, la purificazione prevede nella maggior parte dei casi estrazioni in solventi organici, oppure distillazioni molto onerose dal punto di vista energetico. I risultati più promettenti riguardano l'utilizzo di solventi con un basso punto di ebollizione, non tossici e ottenuti da risorse rinnovabili come il metanolo, oppure sistemi bifasici acqua/solvente.

Il primo impianto di produzione di HMF a livello industriale è stato sviluppato da AVA Biochem;¹⁴ questo processo prevede l'utilizzo di materiale lignocellulosico come materia prima ed è caratterizzato da un notevole controllo sulla purezza di HMF ottenuto, fino ad un 99,9%.

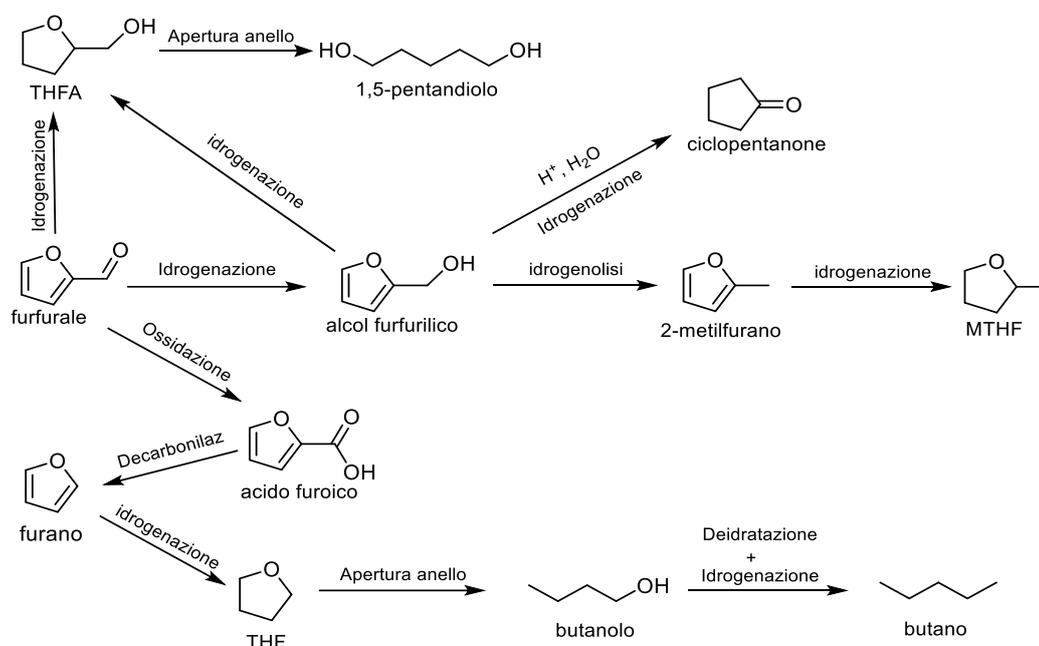
Lo sviluppo di processi industriali per la produzione di FU è risultato più semplice, portando ad una capacità produttiva annua superiore a 200000 tonnellate a partire da biomasse lignocellulosiche, in particolare dalla disidratazione acido catalizzata dei monosaccaridi arabinosio e xilosio derivanti dalla frazione emicellulosica. Uno dei primi processi industriali prevedeva l'alimentazione di scarti di lavorazione dell'avena, trattati con acido solforico.¹⁵ La separazione dei prodotti portava ad ottenere furfurale ad elevata purezza (98-99%), anche se con rese massime del 50% rispetto al teorico.¹⁶ Un ulteriore processo è condotto nell'impianto Huaxia/Westpro e prevede l'alimentazione di scarti di riso, mais e legno, dalla cui frazione emicellulosica viene prodotta principalmente FU mediante tre passaggi: pretrattamento meccanico della materia prima, conversione della biomassa in FU e sottoprodotti, separazione dei vari composti ottenuti. Nonostante la bassa resa, circa del 50% rispetto al teorico, questo processo poco efficiente porta complessivamente ad un guadagno grazie alla vendita dei sottoprodotti ad alto valore aggiunto, come l'acido levulinico.¹⁷

Infine, il processo Biofine porta alla formazione di acido levulinico e furfurale come prodotti principali, ottenendo anche elevate quantità di acido formico; l'utilizzo di un acido minerale come promotore dell'idrolisi determina la possibilità di alimentare differenti tipi di biomasse lignocellulosiche. In questo caso sono previsti due distinti stadi, entrambi catalizzati mediante una soluzione diluita di acido solforico (1,5-3%); nel primo reattore si effettua l'idrolisi dei polisaccaridi negli intermedi, in condizioni più drastiche di temperatura e pressione, con un tempo di contatto di qualche secondo, mentre nel secondo avviene la conversione nei prodotti finali, con un tempo di contatto di circa 20 minuti.¹⁸ Strategie di produzione sviluppate successivamente hanno portato alla conversione di differenti frazioni della biomassa alimentata, generando oltre a FU altri prodotti ad alto valore aggiunto, riconoscendo il ruolo centrale dell'integrazione nello sviluppo di processi economicamente vantaggiosi.¹⁹

1.5. La furfurale come molecola piattaforma

La FU presenta proprietà fisiche che la rendono un eccellente solvente estrattivo, in particolare utilizzato per la rimozione selettiva di composti aromatici da oli lubrificanti e da combustibili diesel.²⁰ Trova inoltre impiego nel campo dei polimeri come solvente per la sintesi di resine fenoliche.

Il crescente interesse verso la FU non è però da attribuire alle possibili applicazioni della molecola tal quale, ma riguarda soprattutto lo svariato numero di prodotti ad alto valore aggiunto che possono derivare dalla sua trasformazione. Infatti, la presenza di differenti funzionalità, ovvero un sistema coniugato di doppi legami C-C e il gruppo carbonile, determina la possibilità di subire differenti tipi di reazione (*Schema 1.2*), portando però a problemi di selettività nella produzione di singoli composti.



Schema 1.2: principali derivati di FU.

L'ossidazione di FU porta alla formazione di acido furoico, utilizzato principalmente nella sintesi di prodotti farmaceutici, dell'industria chimica e nella produzione di insetticidi.

La decarbossilazione di FU a furano è stata studiata su numerosi sistemi catalitici. Ossidi metallici basati su Mg, Fe, Cr, Co promuovono la reazione tra 300 e 500°C, però in queste condizioni tende ad avvenire la decomposizione del furano a prodotti pesanti, determinando una rapida disattivazione del catalizzatore. Utilizzando metalli nobili

supportati la reazione può essere condotta a temperature inferiori, determinando un minor grado di disattivazione.²¹ Questo composto viene utilizzato come solvente, però la sua importanza è legata principalmente alla possibilità di generare tetraidrofurano (THF) mediante idrogenazione; inoltre, il catalizzatore utilizzato per la decarbossilazione di FU a furano, ovvero Pd/C, è lo stesso sistema che promuove la reazione di idrogenazione del furano. Il THF presenta numerose applicazioni come solvente, ad esempio per diverse tecniche cromatografiche e nelle reazioni Grignard e Wittig.

Utilizzando metalli nobili come catalizzatori è possibile idrogenare e aprire gli anelli furanici portando alla formazione di alcoli e dioli; in particolare, il butanolo e 1,4-pentandiolo presentano rispettivamente potenziali applicazioni nel campo dei biocarburanti e dei polimeri (in particolare poliesteri).^{22,23}

I composti di maggior interesse ottenuti da FU sono l'alcool furfurilico (FAL), ottenuto per riduzione selettiva della funzione aldeidica, e il metilfurano (MFU), derivante dall'idrogenolisi dell'alcol sopra citato; le differenti metodologie di sintesi di questi due composti verranno approfondite nei successivi paragrafi.

L'alcool furfurilico (FAL) è utilizzato nella produzione di resine termostatiche e come *platform molecules* nella sintesi di vitamina C e lisina;^{24,25} a partire da questo alcol è possibile inoltre ottenere intermedi come il ciclopentanone, utilizzato nella sintesi di prodotti farmaceutici e pesticidi,²⁶ e l'alcol tetraidrofurfurilico (THFA), precursore di 1,5-pentandiolo, piridina e vari plasticizzanti.²⁷

Il metilfurano è stato oggetto di numerosi studi dato il notevole potenziale come biocarburante o come additivo per carburanti,²⁸ presenta una densità energetica simile a quella della benzina a 95 ottani (RON 95) e superiore rispetto all'etanolo, mentre il numero di ottano è leggermente inferiore rispetto a quello all'alcol (*Tabella 1.1*).²⁹

	Benzina RON 95	Etanolo	MFU
RON	96	109	101
densità energetica (MJ/L)	31	21	28

Tabella 1.1: valori di densità energetica e numero di ottano per la benzina RON 95 e per potenziali sostituti, ottenibili da fonti rinnovabili.

Un aspetto negativo della combustione di MFU riguarda la maggior produzione di NO_x a parità di rapporto aria/combustibile rispetto agli altri due carburanti considerati, anche se le emissioni di idrocarburi risultano inferiori.

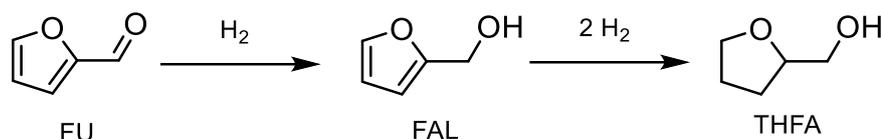
Il MFU viene inoltre utilizzato come solvente e come materia prima nella produzione di farmaci antimalaria, metilfurfurale ed eterocicli di zolfo e azoto.³⁰

1.6. Idrogenazione di furfurale ad alcool furfurilico e metil furano

Il metodo più studiato per ottenere la riduzione di FU a FAL è la reazione di idrogenazione con idrogeno molecolare (H_2), catalizzata tipicamente da metalli nobili, oltre a Cu, Ni e Co. Il problema principale di questa specifica reazione riguarda la presenza di più gruppi funzionali nel substrato (FU), suscettibili alla reazione di riduzione. In particolare, sono stati effettuati vari studi per riuscire ad idrogenare selettivamente C=C oppure C=O;^{31,32} ad esempio, la necessità di utilizzare un sistema in grado di ridurre preferenzialmente l'aldeide mantenendo intatta l'aromaticità dell'anello furanico ha portato a sviluppare il metodo utilizzato ancora oggi industrialmente per ottenere FAL. Questa reazione, condotta tra 130 e 200°C con una pressione di idrogeno di 30 bar, sfrutta cromite di rame come catalizzatore, in quanto selettivo per l'idrogenazione di gruppi funzionali in composti aromatici³³. Tuttavia la tossicità del catalizzatore comporta problemi di smaltimento, determinando la necessità di sviluppare sistemi catalitici differenti. Per questo motivo sono investigati catalizzatori alternativi, sempre a base di rame, nota l'attività mostrata per l'idrogenazione a FAL data da questo metallo, ma depositato e disperso su un supporto (Fe-Cu, Ni-Cu, Cu/C, Cu-Cr/TiO₂).³⁴ In particolare, è riportato in letteratura come l'utilizzo di Cu/TiO₂ determini una conversione di FU del 97% con selettività 100% in FAL conducendo la reazione per 2 ore, in forno a microonde a 125°C e pressione di 10bar di idrogeno.³⁵ Tuttavia i problemi di disattivazione, riscontrati per la maggior parte dei sistemi che utilizzano rame, hanno portato a spostare l'attenzione su catalizzatori differenti. Nonostante la bassa selettività per FAL riscontrata sui catalizzatori a base di Pt,³⁶ sono stati effettuati numerosi studi con questo metallo una volta scoperto il maggior controllo sulla distribuzione dei prodotti ottenuta su sistemi a base di nanoparticelle di Pt,^{37,38} portando a determinare una dipendenza della selettività non solo dal tipo di supporto utilizzato, ma anche dalla dimensione delle nanoparticelle; infatti, passando da 1,5 a 7nm, si ottengono rispettivamente furano oppure FAL come prodotto principale.

Risultati degni di nota sono stati ottenuti da Kyriakou et al., con una conversione di FU dell'80% e selettività in FAL del 99% con nanoparticelle di Pt supportate su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, conducendo l'idrogenazione in fase liquida utilizzando metanolo come solvente, a 50°C ed in presenza di una pressione di H_2 di 1atm.³³

Viene riportata inoltre in letteratura la sintesi in fase liquida con catalizzatori omogenei a base di rutenio (II);³⁹ si tratta di complessi bis-di-imminici in grado di generare selettivamente FAL, oppure ridurre ulteriormente questo prodotto determinando la formazione di alcool tetraidrofurfurilico (THFA) secondo lo *Schema 1.3*.



Schema 1.3: reazione di idrogenazione del gruppo aldeidico di FU a FAL e consecutiva reazione di idrogenazione a THFA.

In particolare, il sistema rappresentato in *Figura 1.5* mostra una conversione completa di FU con selettività in FAL superiore al 90% conducendo la reazione per 2 ore a 85°C , mentre l'unico prodotto individuato dopo 4 ore di reazione a 130°C è THFA.

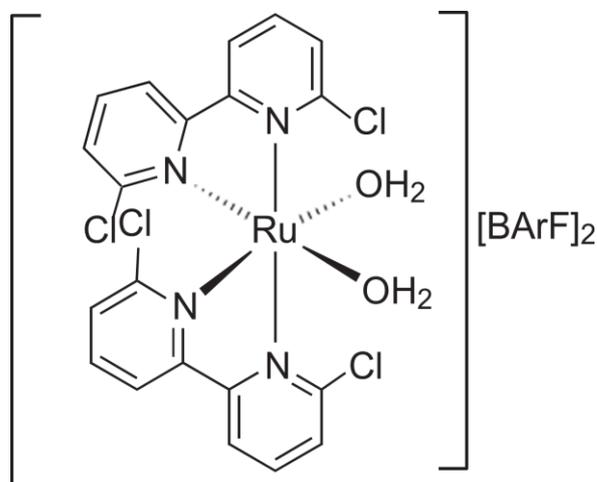
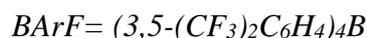
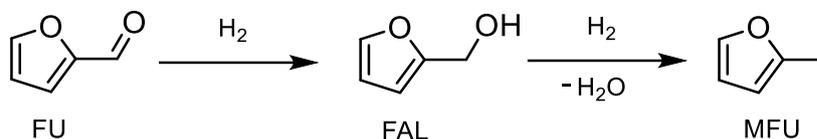


Figura 1.5: esempio di struttura dei complessi di Ru(II) utilizzati nelle prove.



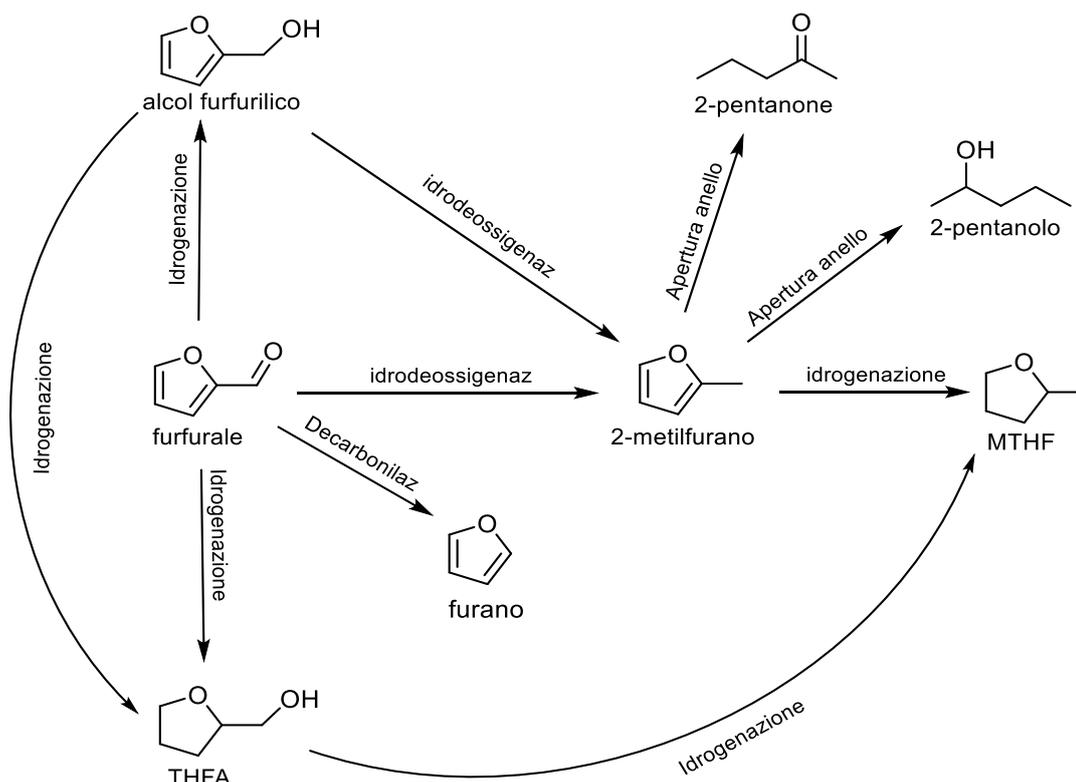
Su alcuni dei sistemi catalitici studiati da questo gruppo è stata riscontrata la formazione di MFU dalla reazione di idrogenolisi di FAL (*Schema 1.4*). L'ottimizzazione delle condizioni operative ha portato ad ottenere questo composto come prodotto principale, anche se con bassa selettività (25%). I primi catalizzatori di cui si scoprì la capacità di

promuovere questa reazione erano utilizzati, a più basse temperature, per favorire la formazione di FAL da FU (sistemi a base di Cu-Fe, Cu-Cr).³⁴ Catalizzatori come Cu/Al₂O₃, Cu-Cr e Ni-Raney mostrano caratteristiche simili, con resa in MFU circa del 95% per temperature tra 200 e 300°C, però sono soggetti a rapida disattivazione.⁴⁰



Schema 1.4: reazione di idrogenazione di FU a FAL e idrogenolisi consecutiva a MFU.

Il principale problema per lo sviluppo di un processo in grado di produrre direttamente MFU da FU riguarda la selettività, a causa delle numerose vie sintetiche alternative che possono portare a sottoprodotti (Schema 1.5).



Schema 1.5: principali reazioni che possono avvenire durante la riduzione di FU a MFU.

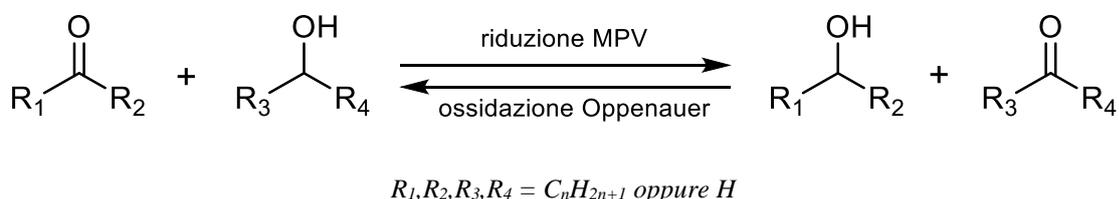
Gli studi in fase liquida di sistemi mono- e bi-metallici su carbone attivo, utilizzando Ni, Cu e Fe, ha portato rese massime del 44 e 41% in MFU sui sistemi CuNi/C e CuFe/C dopo 300 minuti, a 230°C e 4bar di H₂; la conversione di FU superiore al 90% indica evidenti problemi derivanti dalla formazione incontrollata di sottoprodotti.⁴¹ I sistemi

catalitici CuCr/ γ -Al₂O₃ e Cu/SiO₂ sono risultati attivi e selettivi verso MFU, portando ad ottenere, in fase liquida, una resa in MFU rispettivamente del 88,2 e 95,5%, però la disattivazione osservata su questi catalizzatori ha comunque impedito possibili sviluppi industriali.⁴² Hutchings et al. riportano la sintesi di MFU e FAL da FU a temperatura ambiente, con 3bar di H₂, su catalizzatori 5%Pd/TiO₂; utilizzando ottano come solvente si ottiene una conversione del 65% FU dopo 120 minuti, con selettività in MFU e FAL circa del 36% per entrambi. L'introduzione di Ru nel sistema catalitico porta ad un notevole incremento della selettività, con formazione quasi esclusiva di MFU e FAL, però determina anche una minor attività del catalizzatore.⁴³

1.7. Hydrogen transfer di furfurale ad alcool furfurilico e metil furano

I problemi legati alla riduzione con H₂, derivanti dalla necessità di utilizzare un gas pressurizzato, infiammabile e ad alta diffusività, oltre all'utilizzo di metalli costosi o tossici per promuovere la reazione, ha portato molti gruppi di ricerca a concentrare gli studi sulla reazione di hydrogen transfer (H-transfer), che determina l'aggiunta di una molecola di idrogeno da una specie chimica differente da H₂, detta H-donor, solitamente un alcol poco costoso e facile da maneggiare.

A seconda delle caratteristiche del catalizzatore che promuove la reazione di H-transfer sono state osservate differenti tipologie di meccanismo. Il processo MPV (*Schema 1.6*), da cui si è sviluppato il sottogruppo di reazioni di H-transfer più importanti, venne inizialmente studiato per la reazione di riduzione di un chetone al corrispondente alcol in presenza di un alcol secondario come donatore di idrogeno, promossa da parte di un alcossido di Al.⁴⁴ Successivamente si scoprì la reversibilità di questo tipo di reazione.⁴⁵

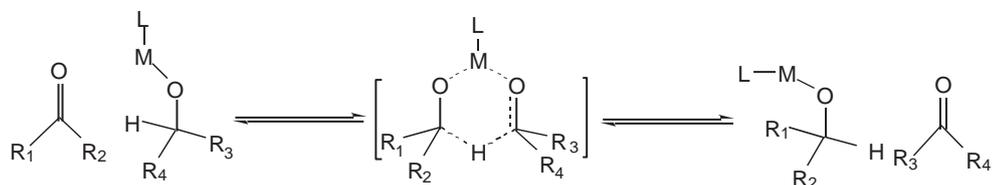


Schema 1.6: riduzione Meerwein-Ponndorf-Verley e ossidazione Oppenauer.

1.7.1. Reazione MPV con catalizzatori omogenei

A differenza del meccanismo che prevede la formazione di idruri metallici, tipico delle reazioni H-transfer promosse da metalli di transizione coordinati con differenti tipi di leganti,⁴⁶ nella riduzione MPV in fase liquida omogenea avviene un trasferimento diretto

di idrogeno attraverso la formazione di uno stato di transizione ciclico a sei termini in cui sia l'alcol riducente che il carbonile sono coordinati allo stesso centro metallico (*Schema 1.7*).



Schema 1.7: meccanismo MPV nel caso di catalisi omogenea (esempio alcossidi di Al).

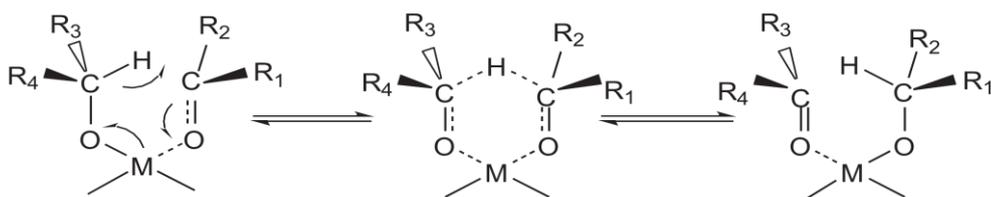
Un aspetto negativo della reazione è la reversibilità di ogni passaggio del meccanismo, che determina limitazioni nella scelta dei possibili reagenti a causa di considerazioni termodinamiche; infatti, per questa reazione, alcoli secondari risultano essere migliori agenti riducenti rispetto ad alcoli primari, dato che il carbocatione formato durante la reazione è maggiormente stabilizzato dai sostituenti alchilici, mentre le aldeidi sono più reattive e facilmente riducibili rispetto ai chetoni.

Nonostante l'elevata selettività della riduzione MPV verso il gruppo C=O dei composti carbonilici, la necessità di elevati eccessi del reagente in grado di comportarsi come H-donor, oltre alle difficoltà nella separazione del catalizzatore e nelle purificazione dei prodotti, ha portato a concentrare le ricerche verso la catalisi eterogenea.

1.7.2. Reazione MPV con catalizzatori eterogenei

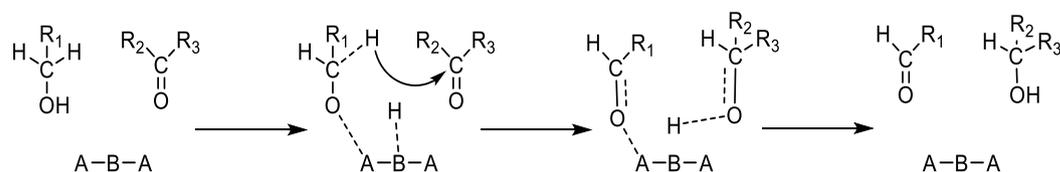
I catalizzatori solidi possono essere classificati in due tipi:

- per la maggior parte dei catalizzatori eterogenei, soprattutto per quelli contenenti siti acidi di Lewis come Al^{3+} , Zr^{4+} e Sn^{4+} , il meccanismo osservato è del tutto equivalente al trasferimento diretto di idrogeno descritto nel paragrafo precedente che passa attraverso la formazione di un ciclo a sei termini (*Schema 1.8*).



Schema 1.8: meccanismo MPV con formazione del ciclo a sei termini su catalizzatori eterogenei

- i sistemi bifunzionali, caratterizzati sia da siti basici che acidi, determinano un differente meccanismo di reazione, coinvolgenti contemporaneamente entrambe le tipologie di siti, portando ad adsorbimento dissociativo dell'alcol con formazione di un alcossido da cui si trasferisce un idrogeno sul carbonile adsorbito (Schema 1.9).⁴⁷



Schema 1.9: meccanismo H-transfer tra alcol e chetone (o aldeide) in presenza di siti acidi (A) e basici (B).

1.7.3. H-transfer di FU in fase liquida con catalizzatori eterogenei: sviluppi recenti

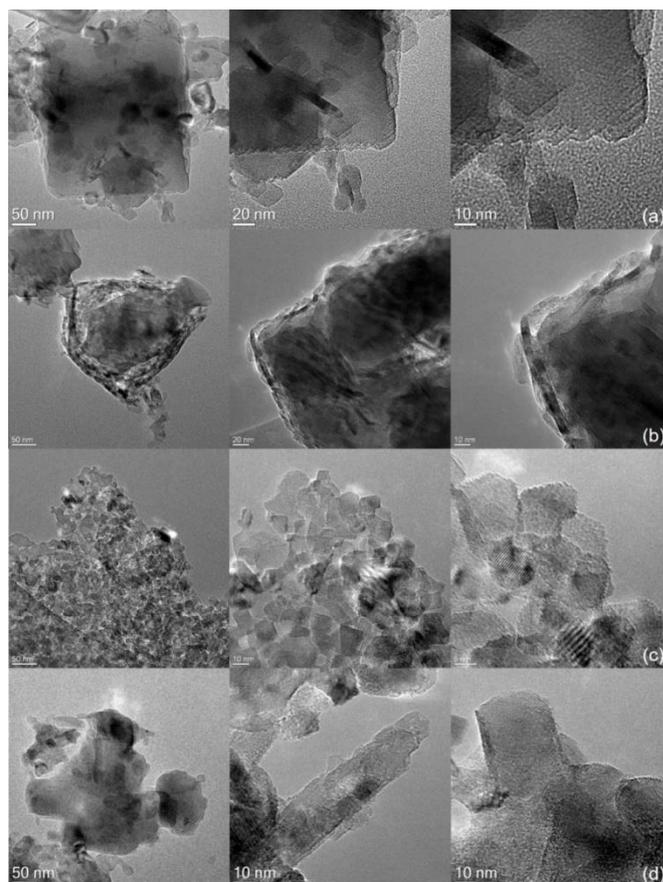
Sono stati svolti numerosi studi in fase liquida per effettuare la reazione di riduzione di FU a FAL mediante H-transfer con catalizzatori eterogenei; tra i primi test effettuati, i sistemi catalitici a base di Cu/Fe₂O₃ e Ni/Fe₂O₃, utilizzando 2-propanolo come agente riducente, mostrano una scarsa attività, portando ad una conversione minore del 50% dopo 7,5 ore a 180°C, con selettività circa del 75% in FAL.⁴⁸

Marchi et al. riportano la completa selettività in FAL conducendo la reazione in 2-propanolo tra i 110 e 150°C su sistemi Cu-Mg-Al ottenuti mediante co-precipitazione, dalla quale si osserva la formazione di una struttura tipo-spinello MgAl₂O₄ in cui sono dispersi ioni Cu²⁺; incrementando la percentuale in peso di Cu si ottiene una crescita lineare della velocità iniziale della reazione e, conducendo la reazione a 150°C con il catalizzatore Cu40%-Mg-Al, si ottiene una resa del 100% in FAL dopo 6 ore di reazione.⁴⁹

Sono stati condotti studi utilizzando come sistemi catalitici nanoparticelle commerciali di Fe₃O₄, NiFe₂O₄ e CoFe₂O₄, per cercare di sviluppare un processo in cui il catalizzatore poteva essere recuperato facilmente dall'ambiente di reazione mediante l'utilizzo di un magnete. In particolare, la reazione condotta per 6 ore a 180°C su NiFe₂O₄, utilizzando 2-propanolo come agente riducente, porta ad una conversione del 99% di FU con resa del 94% in FAL e il sistema risulta stabile dopo 5 cicli di reazione dal punto di vista dell'attività, anche se la perdita in peso del 2,3% e la diminuzione di 8,1m²/g dell'area superficiale sono indice di deposizione di residui carboniosi.⁵⁰

Nel gruppo di ricerca della prof.ssa Albonetti è stata investigata la possibilità di utilizzare ossido di magnesio (MgO) come catalizzatore per la reazione di H-transfer di FU utilizzando metanolo come solvente e H-donor. Conducendo la reazione in atmosfera inerte (1bar di azoto) per 3 ore a 160°C, in presenza di un largo eccesso di metanolo si ottiene conversione completa di FU e 100% di selettività in FAL.⁵¹ Studi precedenti effettuati sul catalizzatore riutilizzato, dopo averlo semplicemente separato dalla miscela di reazione ed asciugato, hanno rivelato una tendenza alla disattivazione, causata dalla formazione di depositi carboniosi derivanti dalla degradazione del metanolo. Un trattamento termico in aria a 450°C permette la rimozione completa di questi depositi con ripristino dell'attività iniziale. Un'ulteriore ottimizzazione del sistema catalitico è stata raggiunta mediante impregnazione di MgO con Li₂CO₃. Lunsford et al. riportano infatti come la deposizione di Li₂CO₃ su questo catalizzatore comporti un incremento di attività nella reazione di coupling ossidativo del metano, dimostrando inoltre come il solo Li₂CO₃ sia di per sé inattivo per la reazione. Sono state proposte diverse teorie per spiegare le migliori prestazioni osservate in presenza del litio sull'ossido "bulk", e dopo aver dimostrato l'assenza di siti Li⁺O⁻,⁵² il gruppo di ricerca Kwapien et al. ha infine riportato l'influenza derivante dalla variazione della morfologia osservata per il sistema impregnato, che porta alla formazione di un elevato numero di siti difettivi (ioni O²⁻) in grado di incrementare l'attività del sistema.⁵³

L'effetto del drogaggio con Li₂CO₃ è stato studiato su sistemi MgO caratterizzati da differenti aree superficiali, in particolare 14m²/g (MgO/C) e 200m²/g (MgO-HSA). Per confermare la presenza di modifiche superficiali sono state effettuate delle caratterizzazioni con microscopio elettronico a trasmissione (TEM) sui catalizzatori MgO-C tal quale e Li₂CO₃/ MgO (*Figura 1.7*), dalle quali si è potuto confermare una difettività sempre più marcata con il crescere del contenuto di Li, derivante dalla formazione di un maggior numero di cristalliti con dimensioni sempre inferiori.



(a): MgO-C; (b): MgO-C/Li2%; (c): MgO-C/Li5%; (d): MgO-C/Li10%;

Figura 1.7: immagini TEM di MgO-C e MgO-C drogato con varie percentuali di Li_2CO_3

Le prove catalitiche sono state condotte caricando in autoclave 1g di catalizzatore, in presenza di un largo eccesso di metanolo (50mL MeOH, 1,21mmol FU), ad una temperatura di 160°C e pressione di 1atm di N_2 . I risultati ottenuti dopo un'ora di reazione sono riassunti in *Tabella 1.2*.

Catalizzatore	Tempo di reazione (h)	Conversione FU (%)	Resa FAL (%)	C-Loss (%)
MgO-HSA	1	80	79	1
2-Li/MgO-HSA	1	83	82	1
MgO-C	1	3	3	0
2-Li/MgO-C	1	71	70	1

Tabella 1.2: conversione della furfurale e resa in furfuril alcol per i vari sistemi catalitici. Condizioni di reazione: 50mL di MeOH, 1,21 mmol di FU, temperatura di 160°C, 1g di catalizzatore caricato.

È interessante notare come i sistemi catalitici ad alta area mostrino un'attività comparabile, con rese in FAL circa dell'80%, sia in presenza che in assenza di Li_2CO_3 ;

questo è probabilmente causato dall'elevata porosità dell'ossido puro, tale da non risentire della variazione generata dal drogante. Tuttavia, nelle medesime condizioni operative, MgO-C porta ad una conversione del solo 3% mentre il sistema drogato con il 2%Li mostra un'attività simile a quella osservata per MgO-HSA, indice del fatto che l'introduzione del Li ha un drastico effetto sull'attività catalitica.

I risultati promettenti ottenuti dall'aggiunta di una così limitata quantità di Li_2CO_3 sull'ossido commerciale hanno portato ad investigare l'effetto della quantità di drogante sull'attività catalitica, in particolare depositando il 5 e il 10% in peso di litio. Gli andamenti osservati per i sistemi drogati risultano molto simili, con valori comparabili a MgO-HSA (Figura 1.8). Questo è facilmente spiegabile in quanto su un sistema come MgO-C, caratterizzato da una bassa area superficiale, è sufficiente il 2% di Li per avere una buona dispersione e creare le difettività in maniera uniforme. Un maggiore eccesso di Li_2CO_3 tende a formare cristalliti più piccoli, ma senza portare ulteriori vantaggi dal punto di vista dell'attività catalitica.

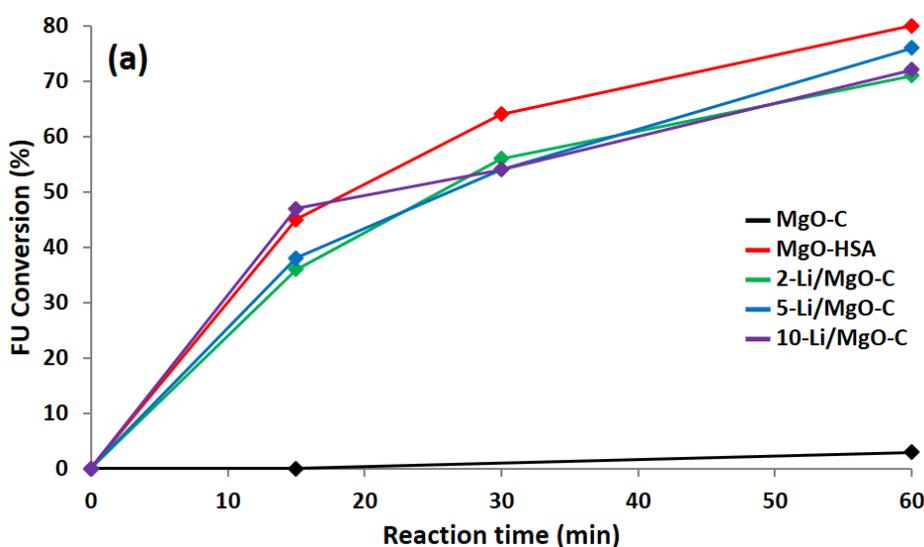


Figura 1.8: conversione FU per MgO-C puro e drogato con varie percentuali di Li_2CO_3 ed MgO-HSA. Condizioni operative: 50mL di MeOH, 1,21 mmol di FU, temperatura di 160°C, 1g di catalizzatore caricato.

Gli studi iniziali riguardanti la formazione di MFU per riduzioni consecutive di FU in fase liquida si sono focalizzati inizialmente sul tipo di alcol utilizzato; infatti, nonostante fosse ben noto in letteratura la maggior attività mostrata per la reazione di H-transfer da parte di alcoli secondari rispetto ai primari, si conosceva poco riguardo gli effetti del riducente nel caso di reazioni sequenziali di idrogenazione e idrogenolisi. Utilizzando

sistemi bifunzionali Ru/RuO₂/C contenenti siti metallici (Ru) e acidi di Lewis (RuO₂),⁵⁴ la reazione in fase liquida mostra, come previsto, un incremento della reattività degli alcoli nell'ordine terziario < primario < secondario, con un importante effetto anche sulla formazione di MFU; infatti questo composto è ottenuto come prodotto principale con alcoli secondari, mentre risulta assente nel caso in cui si utilizzino agenti riducenti ingombrati. I problemi di selettività, osservati già in precedenza per i sistemi a base di rutenio,⁵⁵ sono dovuti principalmente a FAL, furano, THFA e alla reazione di eterificazione di FAL, in competizione con la riduzione a MFU. Questi eteri risultano instabili ad alte temperature e per elevati tempi di contatto; inoltre la loro formazione è sfavorita all'aumentare della lunghezza della catena alchilica dell'agente riducente utilizzato. La reazione di idrogenolisi sembra essere dipendente dalla polarità dell'agente riducente, probabilmente perché un incremento di questa proprietà porta a maggiori interazioni FAL-alcol e FU-alcol, riducendo l'adsorbimento sul catalizzatore. La reazione condotta a 180°C utilizzando 2-butanolo come reagente porta ad una resa in MFU del 76% dopo 10 ore di reazione.

1.7.4. H-transfer di FU in fase gas con catalizzatori eterogenei

In letteratura sono riportati pochi esempi riguardanti la reazione di H-transfer di FU che lavorino in continuo in fase vapore su sistemi catalitici eterogenei. Il gruppo della prof.ssa Albonetti del Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" dell'Università di Bologna ha svolto uno studio su sistemi a base di ossidi misti di magnesio e metalli di transizione (Mg/Me/O), utilizzando metanolo come agente riducente che, alle temperature utilizzate nei sistemi in fase vapore, porta alla formazione unicamente di specie incondensabili come coprodotti e sottoprodotti delle reazioni di riduzione di FU, facilitando i passaggi di purificazione dei prodotti. A 380°C, Mg/Fe/O mostra una selettività dell'83% in MFU con conversione quantitativa di FU. La selettività è completamente modificata rispetto all'ossido puro MgO che a 250°C genera esclusivamente FAL, a meno di un 5% di selettività in prodotti pesanti, con una conversione di poco inferiore al 60%.⁵⁶

Un altro sistema che si è dimostrato attivo per la reazione di riduzione di FU con metanolo in fase vapore è stato il FeVO₄. A 320°C e con tempo di contatto di 1s, questo catalizzatore, una volta ottimizzate le condizioni, porta ad una selettività superiore al 75% in MFU. In particolare, risulta fondamentale condizionare il materiale alle condizioni di reazione alimentando solo metanolo al fine di promuovere la riduzione

selettiva del materiale ad una fase spinello, la cui formula ipotizzata è: $\text{Fe(II)Fe(III)}_{0,5}\text{V(III)}_{1,5}\text{O}_4$. Sebbene questo sistema risulti attivo e selettivo a MFU, la conversione di FU passa dal 100 all'80% nel corso di 6 ore di reazione a causa del fenomeno di disattivazione a cui è soggetto il sistema catalitico.⁵⁷

2. Scopo della tesi

Lo scopo principale del mio periodo di tirocinio presso i laboratori del gruppo di Sviluppo Processi Catalitici del Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari” dell’Università di Bologna è stato quello di investigare l’attività catalitica di sistemi innovativi per la reazione di riduzione di FU mediante H-transfer con metanolo lavorando in sistemi a letto fisso in grado di operare in flusso in fase vapore.

In particolare, si è deciso di seguire due strategie alternative, basate su tipologie di catalizzatori diverse.

La prima consiste nello studio dei sistemi a base di ossido di magnesio (MgO) modificati con l’inclusione di Li_2CO_3 , discussi nel paragrafo 1.7.3 e dimostrati essere attivi nelle prove in batch in fase liquida, ma appunto lavorando in fase vapore. Questa opzione permette infatti di operare a temperature superiori rispetto alla fase liquida, senza richiedere sistemi in grado di lavorare in pressione. Solitamente le maggiori temperature portano ad un’attività superiore dei sistemi catalitici ed alla possibilità di lavorare con un minor eccesso di metanolo. L’obiettivo principale è quindi quello di ricercare le condizioni in grado di minimizzazione i problemi di disattivazione che normalmente caratterizzano i sistemi a base di MgO, cercando nel contempo di massimizzare la conversione di FU in FAL mediante l’utilizzo di sistemi $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$ con diverse percentuali in peso di Li.

La seconda consiste nello studiare sistemi a base di ferro e vanadio. Difatti, i risultati ottenuti in fase vapore sul sistema FeVO_4 , discussi in un capitolo precedente (1.7.4), hanno portato alla necessità di investigare più a fondo le modifiche strutturali che questi sistemi subiscono nell’ambiente di reazione, in particolare utilizzando metanolo come riducente. Inoltre, grazie ad una collaborazione con l’università di Cardiff, si è deciso di studiare l’effetto della deposizione di layer superficiali di ossidi di vanadio su ematite (Fe_2O_3) sulla reazione di riduzione di FU mediante H-transfer con metanolo, al fine di limitare la quantità di vanadio presente nel materiale e di passare così da sistemi “bulk”, come FeVO_4 e V_2O_5 , a sistemi supportati.

3. Parte sperimentale

3.1. Introduzione

In questo capitolo verranno illustrate le procedure di sintesi dei catalizzatori, le caratterizzazioni effettuate su questi sistemi, le caratteristiche dell'impianto nel quale sono stati svolti i test catalitici e le metodologie di analisi dei prodotti liquidi e gassosi.

3.2. Sostanze chimiche utilizzate

I principali composti utilizzati per la sintesi dei catalizzatori e per effettuare le prove catalitiche sono mostrati in *Tabella 3.1*.

Composto	PM (g/mol)	Purezza (%)	Fornitore
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	256	98	Alfa Aesar
Li_2CO_3	74	99	Sigma-Aldrich
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	286	99	Sigma-Aldrich
NaOH	40	98	Sigma-Aldrich
2-furaldeide (FU)	96	99	Sigma-Aldrich
Alcol furfurilico (FAL)	98	99	Sigma-Aldrich
Metilfurano (MFU)	82	99	Sigma-Aldrich
Metanolo	32	100	VWRChemicals
Acetonitrile	41	99	VWRChemicals

Tabella 3.1: informazioni generali sulle principali sostanze chimiche utilizzate durante il tirocinio.

3.3. Descrizione dell'impianto

Il sistema utilizzato per lo svolgimento dei test catalitici è rappresentato in modo schematico in *Figura 3.1*.

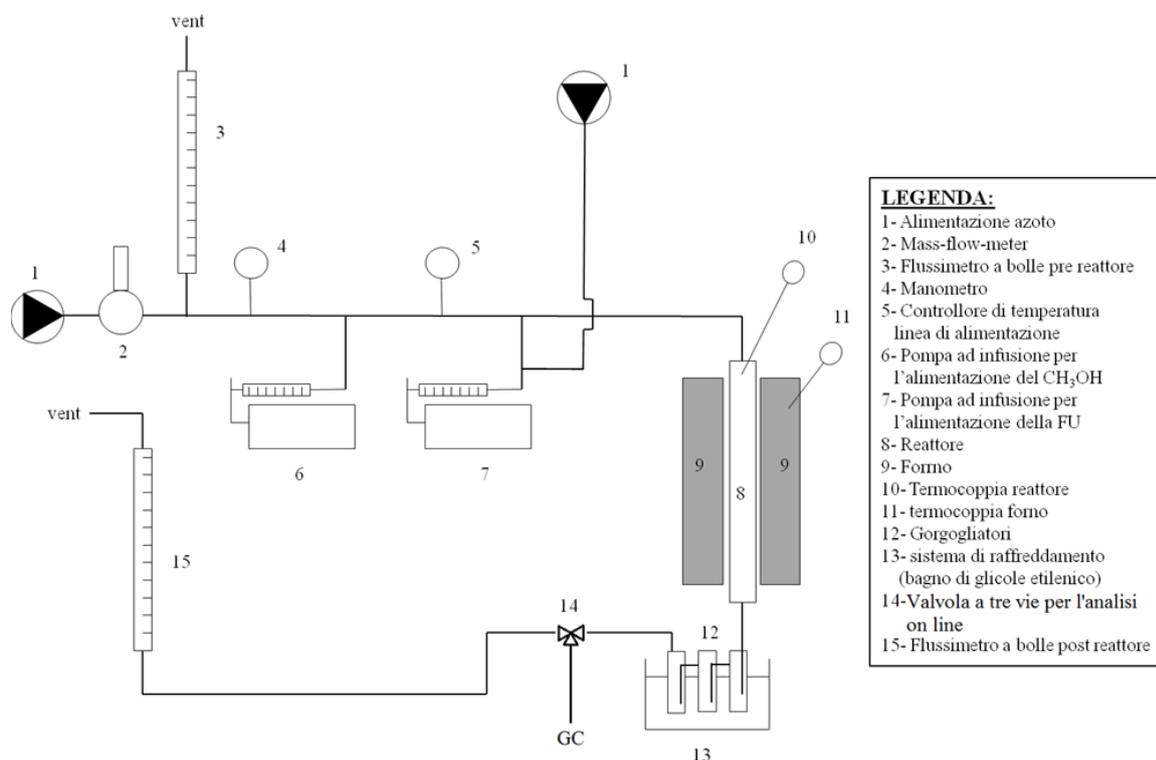


Figura 3.1: rappresentazione schematica dell'impianto di reazione.

Il sistema può essere separato in tre distinte zone:

1. zona di alimentazione: questa parte dell'impianto è adibita all'alimentazione dei reagenti liquidi e del gas inerte. La vaporizzazione dei liquidi, iniettati tramite siringa mediante delle pompe ad infusione ad elevata precisione, rappresentate dai numeri (6) e (7), è garantita dalla presenza di linee termostatate ad una temperatura superiore alla temperatura di ebollizione dei liquidi. I reagenti sono trasportati fino alla zona di reazione utilizzando un "carrier" di gas inerte (azoto) alimentato in (1), la cui portata volumetrica viene controllata e mantenuta costante da un mass-flow-meter posto a monte dell'impianto (2). In questa zona sono anche presenti un flussimetro a bolle (3) per controllare il flusso volumetrico effettivamente inviato all'impianto, un manometro (4) per la misura della pressione all'interno del sistema, e una termocoppia (5) per la misura della temperatura delle linee termostatate;
2. zona di reazione: questa parte è collegata alla zona di alimentazione mediante il reattore (8), costituito da un tubo di vetro con diametro di 0,8 cm e lunghezza di 35cm, la cui temperatura viene misurata attraverso una termocoppia (10). Questa termocoppia, posta in contatto con il letto catalitico, è di sola lettura e consente di valutare l'eventuale esotermicità/endotermicità sviluppata dalla reazione. La

misura è effettuata circa a metà altezza del reattore, in prossimità del setto ceramico fisso sul quale viene posizionato il catalizzatore, presente sotto forma di pellets con meshaggio compreso tra 30 e 60. La posizione del setto ceramico (e quindi del letto catalitico) non è arbitraria, ma corrisponde alla zona isoterma del forno, in modo da essere certi di lavorare in condizioni di temperatura costanti. Il forno (9) è dotato di una propria termocoppia posizionata all'interno della camicia e del materiale coibentante (11), collegata ad un controllore di temperatura dedicato, su cui è possibile impostare il set-point di temperatura desiderato;

3. zona di raccolta: i composti contenuti nella miscela in uscita dal reattore vengono accumulati in soluzioni di acetonitrile contenute all'interno di gorgogliatori posti in serie (12); la temperatura viene mantenuta a -20°C utilizzando un bagno di glicole etilenico:acqua in rapporto 50:50 (13) per facilitare il recupero completo dei prodotti condensabili. La miscela contenente gli incondensabili, prima di essere scaricata al vent, viene mandata alternativamente ad un sistema di analisi gascromatografica (GC) dei componenti della miscela oppure ad un secondo flussimetro a bolle (15) grazie ad una valvola (14) posta dopo il sistema di recupero dei componenti in fase liquida.

3.4. Modalità di esecuzione di un esperimento

Inizialmente viene caricato il catalizzatore, in quantità nota sia in peso che in volume, sul setto ceramico all'interno del reattore, e viene sigillata la sommità dello stesso mediante un opportuno raccordo di vetro contenente un porta-termocoppia. Una volta inserito il reattore nel forno e collegato alla zona di alimentazione e di raccolta, viene effettuata la prova di tenuta dell'impianto mantenendo il sistema sotto pressione per qualche minuto e assicurando l'assenza di perdite. Le linee percorse da reagenti e la parte di reattore esterna al forno vengono avvolte con fasce riscaldanti e coibentate con tessuto ceramico per omogeneizzare la temperatura in ogni punto; a questo punto si effettua una seconda prova di tenuta. Utilizzando il flussimetro a bolle a valle dell'impianto viene controllato il flusso del gas di trasporto e infine l'impianto viene portato a regime attraverso il riscaldamento progressivo delle fasce e del forno

Durante un esperimento, dopo aver impostato la portata dei due reagenti da alimentare attraverso le pompe, si determina la massa delle siringhe contenenti il metanolo e la furfurale, rispettivamente da 5 e da 2,5mL, e infine si attivano le pompe mantenendole in

funzione per 60 minuti. Al termine di questo periodo le pompe vengono fermate e viene misurata nuovamente la massa delle due siringhe per determinare la quantità dei due reagenti effettivamente alimentata. Successivamente vengono staccati i gorgogliatori e viene effettuato un lavaggio del fondo del reattore dove è possibile che avvenga la condensazione di prodotti di reazione. Infine, la soluzione contenuta nei gorgogliatori e derivante dai lavaggi viene posta in un matraccio da 50mL.

Le prove sono state eseguite nelle seguenti condizioni operative:

- tempo di contatto: 0,5s;
- portata volumetrica complessiva: 60 ml/min;
- dimensione dei pellet: 30-60 mesh;
- frequenza di analisi dei prodotti in fase liquida, ossia tempo di accumulo: 60min;
- temperatura di esercizio: 250-450°C;
- pressione di esercizio: 1 atm.

Studi effettuati precedentemente hanno portato ad ottimizzare le concentrazioni dei reagenti organici nel flusso di alimentazione per le diverse famiglie di catalizzatori:

- sui sistemi a base di MgO la composizione dell'alimentazione è: 5% FU, 50% CH₃OH, 45% N₂;
- sui sistemi a base di vanadio e ferro: 1% FU, 10% CH₃OH, 89% N₂.

3.5. Analisi dei prodotti in fase liquida

La soluzione da analizzare viene addizionata di 20µL di decano (utilizzato come standard interno) e, successivamente, 0,5µL di questa miscela vengono iniettati in un gascromatografo capillare con rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID).

Viene utilizzato il gascromatografo Thermo Focus GC, con le seguenti caratteristiche:

- colonna apolare Agilent HP-5 (5% Fenil – 95% metilsilossano), dimensioni 25m X 320 µm X 1.05 µm;
- gas carrier: azoto;
- iniettore split-splitless in modalità split (30:1, 36 mL/min) termostato a 250°C;
- rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) termostato a 280°C;
- programmata di temperatura (17 min): il forno mantiene 50°C per due minuti dall'inizio della corsa, poi inizia a riscaldare con un gradiente di 15°C/min fino

alla temperatura di 150°C; successivamente la velocità di riscaldamento passa ad un gradiente di 20°C/min fino a 280°C, temperatura che viene mantenuta fino alla fine della corsa.

- Per effettuare l'analisi quantitativa dei campioni si utilizza quindi il metodo dello standard interno. L'area sottesa ad un segnale FID è proporzionale alla quantità di analita (componente i-esimo) secondo l'equazione:

$$A_i = s_i * mol_i$$

dove s_i è la sensibilità dello strumento verso il componente i-esimo della miscela.

Dato che il rivelatore FID misura la corrente ionica prodotta dalla combustione dei composti contenenti carbonio in una fiamma aria/idrogeno, maggiore è il numero di atomi di carbonio nella molecola bruciata, maggiore sarà il numero di ioni prodotti (portando quindi a variazioni di s).

È possibile combinare le equazioni dei vari analiti con quella dello standard interno (STD):

$$\frac{A_i}{A_{STD}} = \frac{s_i}{s_{STD}} * \frac{mol_i}{mol_{STD}}$$

$$\text{con } \frac{s_i}{s_{STD}} = f$$

$$mol_i = mol_{STD} * \left(\frac{A_i}{A_{STD}}\right) * \frac{1}{f} = mol_{STD} * \left(\frac{A_i}{A_{STD}}\right) * F$$

dove f è la pendenza della retta di taratura, e corrisponde al fattore di risposta.

La determinazione dei fattori di risposta di reagenti e prodotti passa attraverso la preparazione di una opportuna retta di calibrazione. Si prepara quindi una soluzione madre, aggiungendo quantità note dei vari analiti in un matraccio da 25mL, portato poi a volume utilizzando acetonitrile. A partire da questa, vengono preparati campioni con differenti gradi di diluizione, ponendo determinate quantità di soluzione in matracci da 10mL e aggiungendo 20μL di standard dopo aver portato a volume. Infine si effettua l'analisi mediante GC-FID e le aree ottenute vengono inserite in un foglio di calcolo, dal quale, attraverso una regressione lineare, si trovano i fattori di risposta per i vari analiti.

Utilizzando i fattori di risposta, è possibile ricavare direttamente il numero di moli dei vari componenti dalle misure di area ottenute mediante le analisi, in modo da poter poi calcolare conversione, resa e selettività nei vari prodotti attraverso le seguenti formule:

$$Conversione\% = \frac{(mol_{FU,in} - mol_{FU,out})}{mol_{FU,in}} * 100$$

$$Resa_i\% = \frac{mol_i}{mol_{FU,in}} * 100$$

$$Selettività_i\% = \frac{mol_i}{(mol_{FU,in} - mol_{FU,out})} * 100$$

(salvo eventuali coefficienti stechiometrici, ma per la maggior parte dei prodotti questo è uguale a 1)

Viene calcolato un ulteriore parametro, il bilancio al carbonio, che indica la differenza tra il carbonio alimentato nell'impianto durante l'analisi e il carbonio presente nella miscela analizzata alla fine del test; l'eventuale perdita, indicata come C-loss, deriva da reazioni di degradazione che possono coinvolgere i reagenti alimentati, portando alla formazione di composti pesanti che si accumulano nell'impianto e non vengono quindi analizzati. Nelle condizioni in cui vengono svolte le prove, il metanolo è soggetto a degradazione con formazione di composti leggeri; questi vengono determinati mediante analisi GC-TCD, ma i risultati sono inficiati da un errore di quantificazione superiore rispetto all'analisi della fase liquida. Per questo motivo il C-loss considera unicamente FU e i prodotti che ne derivano (considerando eventuali stechiometrie).

$$C - loss = conversione_{furfurale} - \sum resa_{prodotti}$$

Infine, il tempo di contatto viene calcolato considerando la portata volumetrica totale inviata al reattore, mediante la seguente formula:

$$\tau = \frac{V_{cat}}{(\dot{V}_{N_2} + \dot{V}_{MeOH} + \dot{V}_{FU})} = \frac{[mL]}{[mL/s]} = [s]$$

I dati relativi al flusso di miscela alimentata e alle aree dei segnali dei cromatogrammi vengono inseriti all'interno di un foglio di calcolo contenente anche i dati relativi alle condizioni di reazione per poter seguire l'andamento della reazione attraverso il calcolo

di conversione, resa e selettività (corrispondenti a valori mediati nel tempo di accumulo dei vari campioni).

L'identificazione dei prodotti incogniti è stata possibile grazie all'utilizzo di un gascromatografo abbinato ad uno spettrometro di massa, perché presenti nel database oppure per analisi delle frammentazioni e del peso dello ione molecolare. Dato che la fase stazionaria utilizzata nella colonna montata nel GC-MS è la stessa di quella nel GC-FID, l'ordine di eluizione dei vari analiti rimane invariato, anche se sono modificati i tempi di eluizione a causa di una differente lunghezza delle colonne; è quindi possibile correlare i vari picchi dei composti identificati al GC-MS con i corrispondenti segnali osservati al GC-FID. Il gascromatografo utilizzato è un Agilent Technologies 6890 accoppiato con uno spettrometro di massa Agilent Technologies 5973 e le sue specifiche sono riportate di seguito:

- colonna apolare (5% Fenil – 95% metilsilossano), dimensioni 30m X 250 μm X 1.05 μm ;
- gas carrier: elio con un flusso in colonna pari a 1mL/min;
- iniettore mantenuto ad una temperatura di 250°C ed in modalità split (50:1); flusso totale 23.9 mL/min;
- volume di soluzione iniettato pari a 0,5 μL ;
- programmata di temperatura (20 min): il forno mantiene 40°C per quattro minuti dall'inizio della corsa, poi inizia a riscaldare con un gradiente di 10°C/min fino alla temperatura di 120°C, mantenuta per due minuti; successivamente la velocità di riscaldamento passa ad un gradiente di 20°C/min fino a 240°C.

3.6. Analisi dei prodotti in fase gas

I prodotti incondensabili in uscita dal reattore non sono trattiene dalle soluzioni all'interno dei gorgogliatori e vengono separati ed analizzati mediante l'utilizzo di un gascromatografo PerkinElmer Clarus 500 (GC on-line); la separazione di N₂, H₂, CO, CO₂, CH₄ avviene tramite il passaggio attraverso una colonna Carboxsphere® 80/100 mesh, mentre la rilevazione degli analiti è effettuata grazie ad un detector TCD.

Le analisi on-line di decomposizione del metanolo sui catalizzatori sono state effettuate utilizzando un micro-GC Agilent 3000A con tre colonne in parallelo:

- una colonna PlotQ con elio come carrier, per la separazione di CH₄, CO₂, H₂O e metanolo;
- una colonna OV1, con elio come carrier, per la separazione di CO₂, formaldeide, H₂O e etanolo;
- una colonna Molecular Sieve 5A, con argon come carrier, per separare H₂, O₂, N₂, CH₄ e CO.

3.7. Purificazione della furfurale

Le problematiche di conservazione della furfurale legate alla scarsa stabilità di questo composto se esposto alla luce, all'aria e all'umidità, rendono necessaria un'operazione di purificazione. La FU infatti può ossidarsi al corrispondente acido (acido furoico), e l'incremento di acidità può catalizzare l'oligomerizzazione con formazioni di composti pesanti che tendono a determinare un imbrunimento della soluzione.

Dato che la furfurale pura presenta una colorazione giallo chiaro, il bruno scuro che caratterizza la soluzione commerciale fornitaci indica la presenza di impurezze derivanti probabilmente da specie oligomeriche. Il problema principale di questi composti pesanti riguarda la rapida ostruzione delle linee di alimentazione determinata dalla loro presenza nella soluzione alimentata.

Come avviene a livello industriale,⁵⁸ al fine della purificazione si utilizza un sistema di distillazione azeotropica. In particolare, si sfrutta la formazione di un azeotropo di minima composto dal 35% di furfurale e 65% di acqua e che bolle a 97°C, presentando il grande vantaggio di smiscelare a temperatura ambiente.

3.8. Sintesi dei catalizzatori

3.8.1. Sintesi di MgO ad alta area superficiale (MgO-HSA)

Il precursore Mg(OH)₂ brucite è stato preparato mediante la tecnica di precipitazione, utilizzando il sale nitrato del catione [Mg(NO₃)₂ * 6 H₂O]. Una soluzione circa 1M di questo sale viene introdotta in un imbuto separatore per poter essere aggiunta goccia a goccia ad una soluzione 1M di carbonato di sodio (Na₂CO₃ * 10 H₂O) sotto agitazione magnetica. Durante lo sgocciolamento della soluzione contenente Mg²⁺, la temperatura viene mantenuta a 55°C e 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. Queste condizioni sono state individuate come ottimali per garantire la

precipitazione dell'idrossido. Al termine dello sgocciolamento il precipitato che si ottiene viene lasciato per un'ora nelle stesse condizioni di temperatura e pH della sintesi, tempo durante il quale subisce un processo di invecchiamento. Il solido viene quindi filtrato e lavato con H₂O tiepida in modo tale da rimuovere tutti gli ioni in eccesso (CO₃²⁻, NO₃⁻, OH⁻, Na⁺). Il solido viene poi essiccato per tutta la notte in stufa a 70°C, ottenendo l'idrossido che viene poi calcinato a 500°C per 5h al fine di ottenere l'ossido desiderato.

3.8.2. Sintesi dei sistemi Li₂CO₃/ MgO-C

La sintesi di Li₂CO₃/MgO è stata effettuata mediante la tecnica di *wet impregnation* descritta da Lunsford et al,⁵⁹ disperdendo il materiale da impregnare sotto forma di polvere, ovvero MgO periclase commerciale (MgO-C), nella soluzione acquosa contenente la quantità desiderata di Li₂CO₃ (0,07M); la sospensione è stata successivamente essiccata e il solido ottenuto è stato calcinato a 500°C per 5h.

3.8.3. Sintesi dei sistemi VO_x-Fe₂O₃

I sistemi VO_x-Fe₂O₃ sono stati preparati mediante la tecnica di incipient *wetness impregnation*, con la quale la quantità desiderata di ammonio metavanadato (NH₄VO₃) viene solubilizzata nel volume minimo di etanolamina (teoricamente corrispondente al volume dei pori del substrato da impregnare), e aggiunto goccia a goccia in maniera uniforme su Fe₂O₃, in modo da ottenere il numero di monostrati (ML) di ossido di vanadio voluto. Il campione viene poi essiccato a 120°C per tutta la notte e infine calcinato per 24h a 500°C.

3.9. Caratterizzazione dei catalizzatori

Sono state svolte differenti analisi sui sistemi catalitici sintetizzati per determinare le caratteristiche morfologiche, ad esempio l'area superficiale specifica (ASS o specific surface area, SSA), e per verificare l'effettiva formazione della specie desiderata. Inoltre, sono state effettuate ulteriori prove sui catalizzatori a fine reazione per determinare eventuali modifiche del sistema oppure depositi superficiali.

3.9.1. Determinazione dell'area superficiale (analisi BET)

L'area superficiale specifica è definita come il rapporto tra la superficie del campione e la sua massa. Lo strumento utilizzato per la determinazione dell'area superficiale è il BET Fisons Sorpity 175. La misurazione viene effettuata determinando la quantità di azoto adsorbito fisicamente come strato monomolecolare alla temperatura di condensazione dello stesso.

3.9.2. Analisi di diffrazione a raggi X (XRD) di polveri

L'analisi XRD è molto utilizzata per lo studio delle fasi cristalline presenti all'interno di un solido; si tratta di un'analisi di massa e non di superficie.

Il campione viene colpito con un fascio collimato di raggi X che, attraverso la combinazione dei fenomeni di scattering ed interferenza, viene diffratto in particolari direzioni dello spazio; infatti, è necessario soddisfare la Legge di Bragg affinché l'interazione del raggio incidente con il campione produca interferenza costruttiva, ovvero:

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

dove n è un numero intero, λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente, d è la distanza tra due piani reticolari consecutivi e θ è l'angolo di incidenza della radiazione. Considerando che gli angoli di incidenza per i quali si osserva interferenza costruttiva sono legati dalla Legge di Bragg ad una certa distanza interplanare d , caratteristica per ogni cella cristallina, è possibile identificare la fase presente per confronto con i diffrattogrammi standard JCPDS.

Questa tecnica permette inoltre di ottenere informazioni riguardanti il grado di cristallinità del solido, la dimensione dei cristalliti, le dimensioni dell'unità di cella e l'eventuale sostituzione di elementi all'interno di una fase.

Le analisi sono state condotte mediante l'utilizzo di un diffrattometro Philips X'Pert, utilizzando come fonte di raggi X un anodo al rame ($K\alpha$, $\lambda = 1,5718$ nm).

3.9.3. Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi TGA permette di determinare le variazioni di massa che il campione subisce in funzione dell'aumento di temperatura, in atmosfera inerte (azoto) oppure in aria.

In particolare, questo metodo è stato utilizzato per determinare le perdite in peso derivanti dalla presenza di composti pesanti sulla superficie del catalizzatore, depositati durante la reazione.

I vari campioni sono stati analizzati utilizzando lo strumento SDT Q 600, con la medesima programmata termica: riscaldamento $10^\circ\text{C}/\text{min}$ da temperatura ambiente a 720°C .

3.9.4. Analisi di desorbimento in programmata di temperatura (TPD)

L'analisi TPD è utilizzata per determinare l'energia di adsorbimento e la distribuzione dei siti di un campione solido su cui è adsorbita una data molecola (chiamata molecola sonda). A seconda della tipologia di sito che si vuole studiare, si utilizza una differente molecola sonda; per siti con caratteristiche basiche solitamente si utilizza CO₂, mentre per siti acidi NH₃.

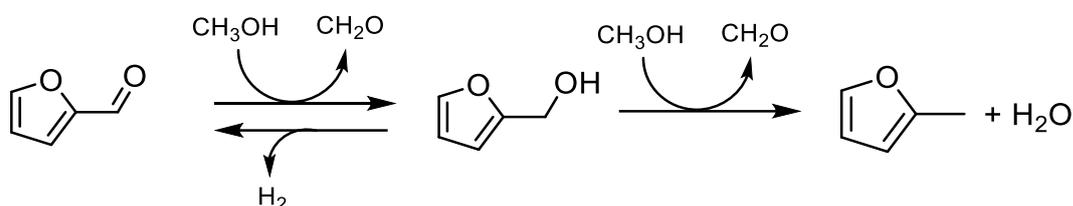
I catalizzatori a base di MgO sono stati analizzati mediante TPD-CO₂, utilizzando lo strumento Micromeritics Autochem II 2920. In particolare, i campioni sono stati posti in un reattore di quarzo e sottoposti ad un pretrattamento con flusso di 30mL/min di elio, con un gradiente di temperatura di 10°C/min fino a 500°C, mantenendo poi questa temperatura per 45min. Dopo aver effettuato il raffreddamento fino a 40°C con un gradiente di 90°C/min, viene effettuato un adsorbimento di CO₂ a questa temperatura, mantenendo un flusso di He/10%CO₂ per 120 minuti; successivamente si elimina l'eccesso di molecola sonda presente in fase gassosa mediante un flusso di elio di 30mL/min per 60 minuti. Infine, mantenendo costante il flusso di inerte, viene effettuato un riscaldamento con un gradiente di 10°C/min fino a 800°C per poi rimanere a questa temperatura per 40 minuti.

La temperatura in cui la specie desorbe dalla superficie riflette la forza del legame superficiale e, in particolare, maggiore è la temperatura di desorbimento, maggiore è la forza dei siti. La presenza di più picchi indica un certo grado di eterogeneità dei siti di adsorbimento sul solido, caratterizzati da una differente forza.

4. Risultati e discussione

4.1. Introduzione

La reazione di riduzione della furfurale (FU) mediante hydrogen transfer (H-transfer) con metanolo (MeOH) è stata studiata utilizzando diversi sistemi catalitici, portando preferenzialmente alla formazione di alcool furfurilico (FAL) oppure metilfurano (MFU) a seconda delle condizioni operative e delle caratteristiche del catalizzatore (*Schema 4.1*), oltre a diversi sottoprodotti, mostrati in *Figura 4.1*, derivanti da vie di reazione alternative che verranno descritte nei capitoli successivi.



Schema 4.1: reazione di H-transfer consecutiva di FU che porta ad ottenere FAL e, da questo, MFU.

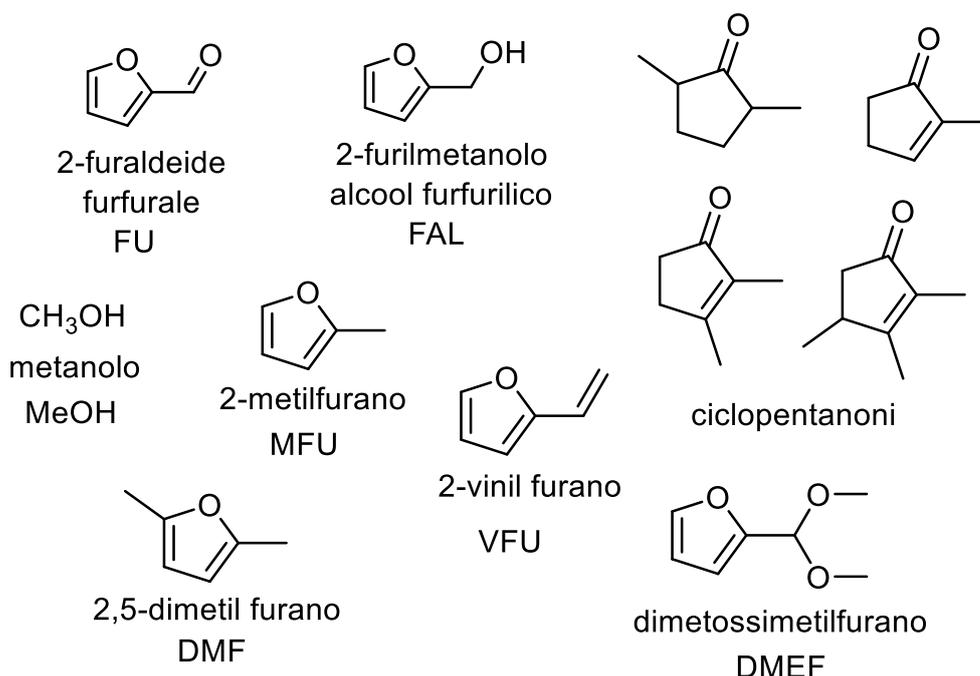


Figura 4.1: schematica rappresentazione dei reagenti e dei prodotti di reazione ottenuti durante i test catalitici.

Prima di effettuare i diversi test catalitici sono state condotte delle prove nelle condizioni di reazione in assenza di catalizzatore, al fine di verificare la stabilità di FU (*Figura 4.2*). Questi vengono considerati test “in bianco” e sono utili al fine di comprendere eventuali degradazioni termiche all’interno del reattore. Per temperature relativamente basse,

ovvero 250 e 300°C, non si osserva conversione di FU e la mancata chiusura dei bilanci (con un errore inferiore al 3%) deriva da errori sperimentali dovuti al sistema di raccolta e di analisi dei composti condensabili. L'incremento di temperatura fino a 350°C genera un leggero peggioramento del bilancio a causa dall'instabilità di FU ben nota in letteratura, che porta alla formazione di oligomeri e strutture polimeriche non analizzabili, indicate nella rappresentazione dei risultati dei test catalitici come "resa in C-loss". Temperature di 400°C e superiori portano a formazione di quantità maggiori di questi composti pesanti, con valori di conversione che comunque non superano il 15%, però la presenza di catalizzatori può portare ad accentuare il fenomeno, disattivando il sistema catalitico per deposizione di questi composti pesanti, oligomeri della furfurale e precursori di coke, su di esso.

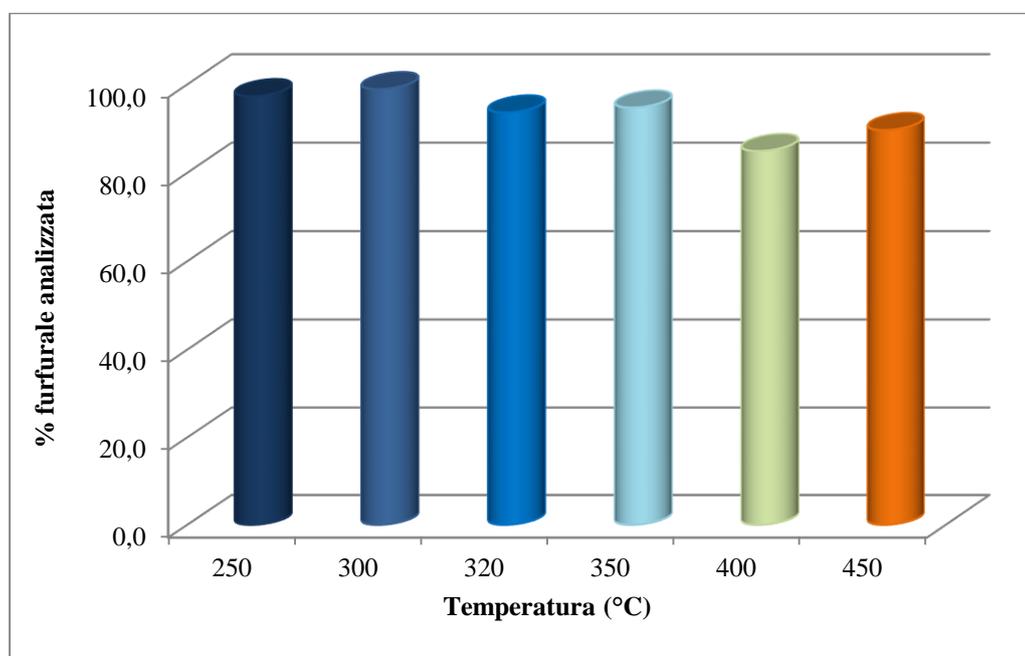


Figura 4.2: frazione percentuale di FU analizzata rispetto alla quantità alimentata nell'impianto. Condizioni di reazione: rapporto molare FU:CH₃OH=1:10, T variabile, tempo di contatto=0,5s.

4.2. Attività catalitica dell'ossido MgO dopato con Li₂CO₃

4.2.1. Caratterizzazione dei sistemi Li₂CO₃/ MgO

L'impregnazione di Li₂CO₃ è stata effettuata su MgO periclase commerciale (MgO-C), mediante la tecnica di wet-impregnation descritta nel paragrafo 3.8.2 della parte sperimentale. Tenendo conto della precedente caratterizzazione effettuata sugli analoghi sistemi, utilizzati per i test in fase liquida di cui si è accennato nel capitolo 1.7.3, sono state svolte ulteriori analisi. La caratterizzazione XRD (Figura 4.3) mostra i riflessi

caratteristici della struttura periclase MgO e conferma la presenza di Li_2CO_3 con intensità crescente all'aumentare della percentuale di metallo alcalino introdotta, confermando la stabilità di questo carbonato per temperature relativamente basse.⁵²

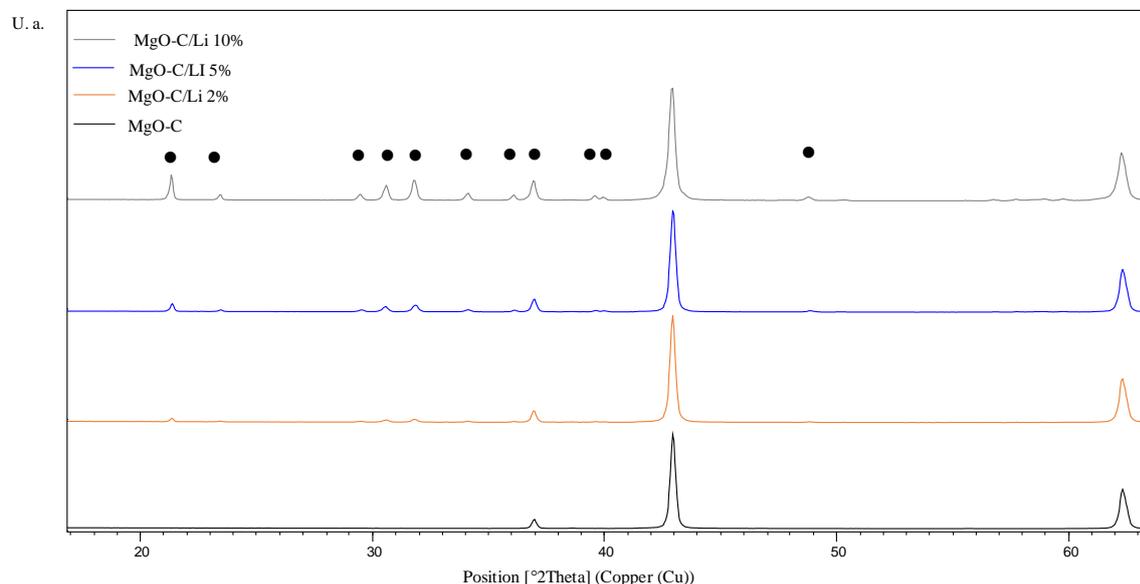


Figura 4.3: analisi XRD dei campioni ottenuti dall'impregnazione di Li_2CO_3 su MgO-C. (●) identifica i picchi caratteristici di Li_2CO_3 .

I risultati delle analisi BET sul sistema MgO-C drogato con basse percentuali del metallo alcalino, 2 e 5% in peso di litio, denotano una diminuzione di area superficiale rispetto al solo supporto a causa della parziale copertura dei pori derivante dall'impregnazione (Tabella 4.1). Per il sistema contenente il 10% di Li, il notevole incremento di area superficiale è ascrivibile ad un importante effetto sulla morfologia del sistema, considerando la difettività sempre più marcata con il crescere del contenuto di Li confermata dalle analisi TEM mostrate nel capitolo 1.7.3.

Catalizzatore	area superficiale specifica (m^2/g)
MgO-HSA	200
MgO-C	10
MgO-C/ Li_2CO_3 2%Li	7
MgO-C/ Li_2CO_3 5%Li	7
MgO-C/ Li_2CO_3 10%Li	21

Tabella 4.1: risultati delle analisi BET svolte sui sistemi MgO-C puro e drogato con varie percentuali di litio.

L'analisi di desorbimento in temperatura programmata di anidride carbonica (TPD-CO₂) ha portato inoltre a determinare una forza media dei siti basici di MgO-C superiore rispetto a MgO-HSA, considerando lo spostamento del massimo del picco di desorbimento verso temperature più elevate (Figura 4.4), probabilmente causato dalla differente metodologia di sintesi dei due sistemi.

Inizialmente l'impregnazione con quantità crescenti di Li su MgO-C determina una progressiva diminuzione della temperatura del picco di desorbimento di CO₂ rispetto all'ossido puro, indice del fatto che il drogante tende ad abbassare la forza media dei siti basici. Il sistema drogato con il 10% di Li mostra però un comportamento differente, mantenendo una forza media dei siti del tutto analoga al sistema MgO-C/5%Li, con un incremento del numero di siti dovuto probabilmente alla maggiore area superficiale osservata dall'analisi BET.

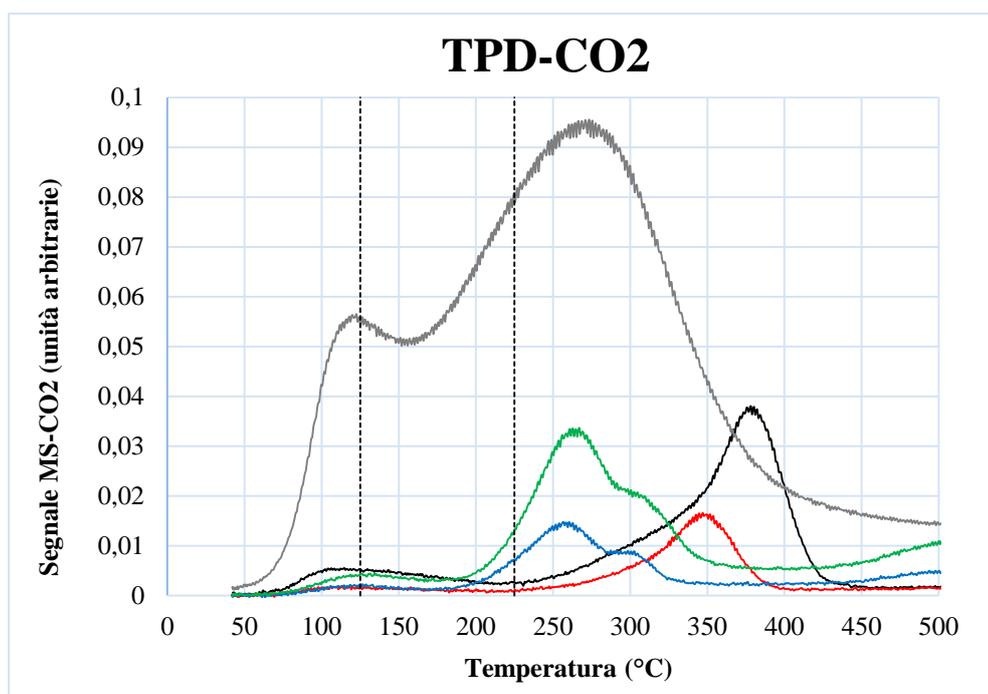


Figura 4.4: TPD-CO₂ per i campioni MgO puro e impregnato con diverse percentuali di Li. MgO-HSA (—), MgO-C (—), 2%Li/MgO-C (—), 5%Li/MgO-C (—), 10%Li/MgO-C (—).

4.2.2. Effetto dell'impregnazione con Li₂CO₃ sull'attività catalitica di MgO

Inizialmente, sono state condotte prove a 300°C sui catalizzatori MgO-HSA e MgO-C e sul sistema MgO-C impregnato con il 2% in peso di litio (Figura 4.5).

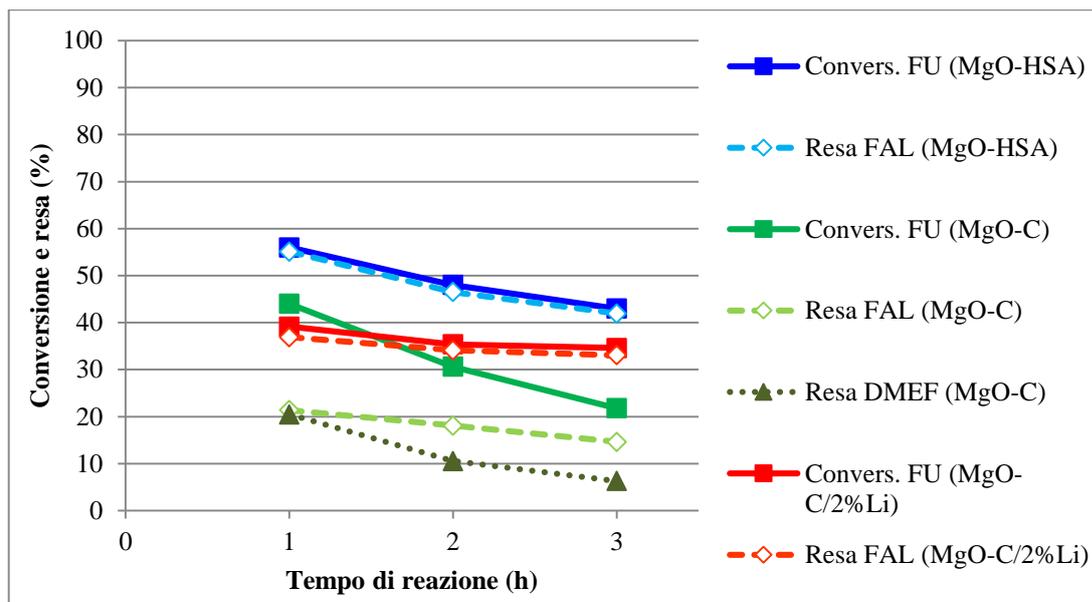


Figura 4.5: conversione di FU e resa nei vari prodotti di reazione in funzione del tempo di reazione in flusso. Condizioni di reazione: frazioni molari: FU=5%, MeOH=50%, N₂=45%, T=300°C, tempo di contatto=0,5.

Confrontando i risultati ottenuti a 300°C con i due sistemi a base di ossido di magnesio, ovvero MgO-HSA e MgO-C, si osserva come la maggiore area superficiale del primo contribuisca ad un aumento nell'attività catalitica, portando ad una maggiore conversione di FU. Tuttavia, mentre su MgO-HSA l'unico prodotto di reazione è il FAL, sorprendentemente su MgO-C osserviamo la formazione di un prodotto inatteso, con una selettività di circa il 50% durante la prima ora di reazione: il 2-dimetossimetilfurano (DMEF). In letteratura è nota la formazione di acetali in presenza di catalizzatori acidi, ma, al meglio della nostra conoscenza, non su sistemi basici; la verifica di questo risultato è stata effettuata attraverso la ripetizione dell'esperimento, mentre la presenza del DMEF è stata confermata mediante il confronto delle frammentazioni ottenute dall'analisi GC-MS con i risultati riportati in letteratura.⁶⁰ La formazione di questo prodotto è stata osservata solo su MgO-C; infatti tutti gli altri campioni, ed in particolare quelli modificati con Li₂CO₃, determinano selettività elevatissime in FAL. I dati in Figura 4.5 mostrano inoltre un'importante differenza in termini di disattivazione del catalizzatore, determinando una rapida diminuzione della conversione per MgO-C e MgO-HSA, mentre sul campione contenente il Li (MgO-C/2%Li) si osserva un andamento della conversione molto più stabile. Una possibile spiegazione di questi fenomeni ci è stata fornita dalla caratterizzazione TPD-CO₂ del paragrafo precedente. I risultati delle analisi (Figura 4.4) mostrano infatti come MgO-C sia caratterizzato da una

forza media dei siti superiore rispetto a MgO-HSA; siti con forza basica troppo elevata portano a promuovere l'adsorbimento irreversibile dei substrati con formazione di precursori di residui carboniosi (coke) e potrebbero essere responsabili della più rapida disattivazione. La tendenza nota in letteratura del metanolo a formare parzialmente formaldeide su MgO per temperature superiori a 250°C,⁶¹ unita all'assenza di un ammanco nel bilancio di FU, porta alla conclusione che, in queste condizioni, le specie depositate in superficie derivano principalmente dalla degradazione della formaldeide. La forte diminuzione nella resa in DMEF osservata con MgO-C al progredire della disattivazione del sistema ci ha portato a concludere che la formazione dell'acetale avviene preferenzialmente su siti fortemente basici. MgO-HSA presenta un numero di questi siti confrontabile con MgO-C, ma l'elevata area superficiale probabilmente favorisce la consecutiva decomposizione di DMEF. Nel caso di MgO-C/2%Li invece, l'assenza di DMEF può essere spiegata considerando l'effetto di diminuzione della forza media dei siti osservata dall'analisi TPD, portando ad una incapacità del sistema di generare questa molecola.

4.2.3. Effetto della temperatura su Li₂CO₃/MgO

La maggior stabilità derivante dall'impregnazione con il 2% di litio rispetto all'ossido puro osservata dalla prova effettuata a 300°C, insieme all'ulteriore modifica della forza dei siti basici al variare dell'entità dell'impregnazione, ci ha portato a studiare l'effetto della temperatura su sistemi contenenti quantità superiori del metallo alcalino (5 e 10% in peso), per cercare di massimizzare la resa in FAL (*Figura 4.6*), sperando al contempo che la minor forza basica potesse impedire la promozione di reazioni indesiderate, come la formazione di coke.

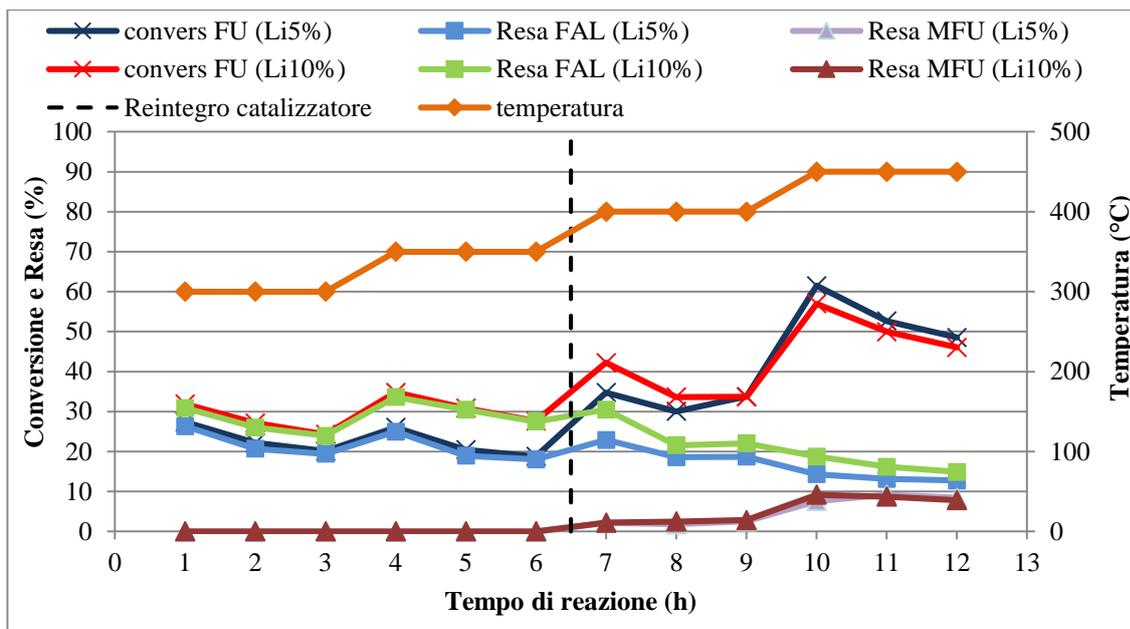


Figura 4.6: conversione di FU e resa nei vari prodotti di reazione in funzione del tempo di reazione in flusso. Condizioni di reazione: frazioni molari: FU=5%, MeOH=50%, N₂=45%, T variabile, tempo di contatto=0,5.

Inizialmente, l'incremento di temperatura da 300 a 350°C ha portato solo ad un leggero incremento nella resa in FAL, con un maggior effetto di questo parametro sul sistema contenente il 10% di litio.

Per temperature superiori a 350°C i sistemi mostrano una debole attività nella riduzione consecutiva di FU, praticamente indipendente dalla quantità di litio introdotta nel catalizzatore, generando prima FAL e, da questo, MFU. La resa in FAL diminuisce rispetto alle prove effettuate alle temperature inferiori perché la maggior attività del sistema catalitico porta questo prodotto intermedio a subire reazioni consecutive di H-transfer, generando MFU (con rese massime del 10% a 450°C), e reazioni di condensazione a formare oligomeri e specie polimeriche che rimangono adsorbite sul sistema catalitico. Il significativo valore di C-loss di FU (Tabella 4.2) determinato per temperature superiori a 350°C viene infatti attribuito, da studi precedenti, a strutture intermedie tra coke di natura grafatica e polimeri di natura furanica con struttura simile a quella di Figura 4.7.⁶²

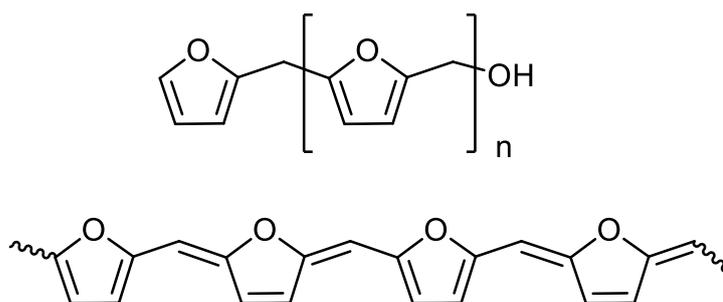
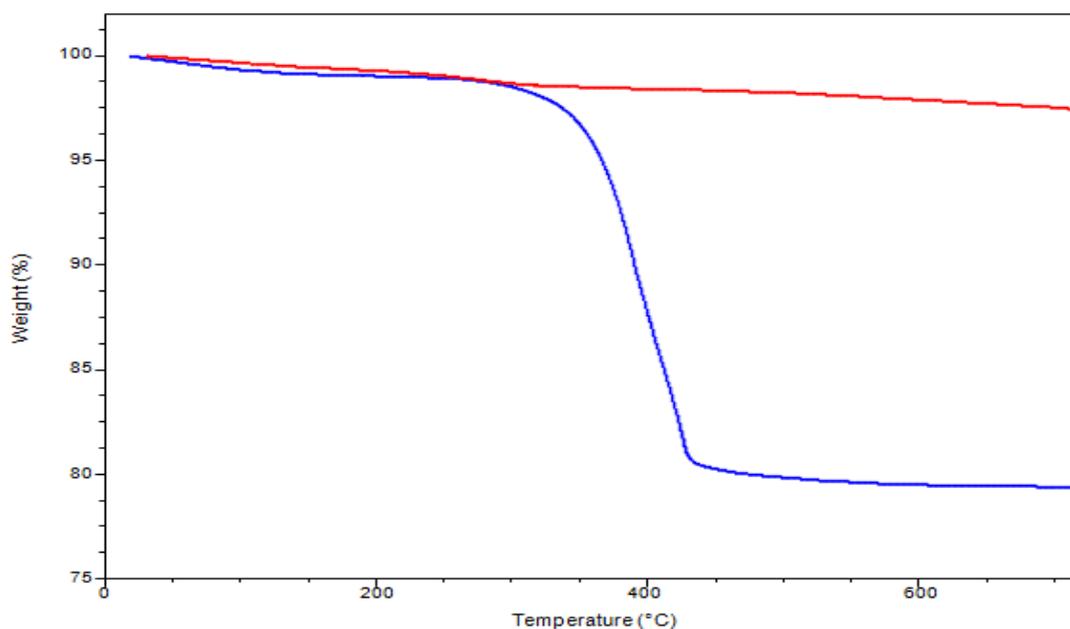


Figura 4.7: specie polimeriche a base furanica simili a quelle formate sulla superficie catalitica che, insieme a strutture del tipo coke grafítico e diamante, spiegano il C-loss.

La verifica della formazione di questi composti pesanti sulla superficie catalitica è stata effettuata mediante analisi TGA dei catalizzatori scaricati a fine reazione. In Figura 4.8 sono mostrati i risultati ottenuti per il sistema $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$ contenente il 10% in peso di Li, sia del fresco che del catalizzatore scaricato dopo la reazione a 400 e 450°C; dal confronto si osserva una importante perdita di massa per il sistema utilizzato in reazione, confermando la degradazione dei reagenti durante le prove.



(—) Variazione della percentuale in peso del campione fresco $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$ contenente il 10% in peso di Li. (—) Variazione della percentuale in peso del campione $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$ contenente il 10% in peso di Li, dopo aver effettuato la reazione.

Figura 4.8: analisi TGA effettuata in aria, da 25 a 720°C con una rampa di 10°C/min, sui sistemi $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$ contenente il 10% in peso di Li, sia per il catalizzatore fresco che per lo scaricato dopo la reazione.

Catalizzatore	t in flusso (h)	C-loss 300°C	C-loss 350°C	C-loss 400°C	C-loss 450°C
MgO/Li 5%	1	1	1	10	39
	2	1	1	10	30
	3	0	1	12	27
MgO/Li 10%	1	1	1	10	29
	2	1	0	10	25
	3	0	0	9	23

Tabella 4.2: C-loss per i sistemi MgO impregnati con litio in funzione del tempo, a 400 e 450°C.

Per temperature elevate i sistemi mostrano quindi un comportamento simile, risultando attivi verso reazioni di riduzione consecutive che portano alla formazione di MFU, ma anche reazioni derivanti dall'instabilità termica di FU e FAL che portano ad un rilevante ammanco nel bilancio al carbonio (C-loss).

4.3. Attività catalitica dei sistemi VO_x-Fe₂O₃

4.3.1. Caratterizzazione dei sistemi VO_x-Fe₂O₃

La decisione di condurre dei test catalitici sui sistemi VO_x-Fe₂O₃ ottenuti tramite una collaborazione con l'Università di Cardiff è stata guidata dagli interessanti risultati riportati dal precedente studio svolto dal gruppo di ricerca Grazia et al. per la reazione di riduzione di FU mediante H-transfer, utilizzando metanolo sul catalizzatore FeVO₄ tal quale ("bulk"), di cui si è accennato nel capitolo 1.7.4. Questo sistema è infatti estremamente attivo nella riduzione del metanolo a formaldeide, tuttavia è stato scoperto come sia necessaria una fase preliminare di riduzione del catalizzatore (effettuata a 320°C per un'ora alimentando solamente metanolo) al fine di stabilizzare il materiale ed ottenere la fase realmente attiva, ossia uno spinello di ferro e vanadio non molto noto in letteratura (Fe(II)Fe(III)_{0,5}V(III)_{1,5}O₄).⁵⁷ I test effettuati utilizzando differenti agenti riducenti hanno mostrato una minor capacità di convertire FU in MFU, rispetto al metanolo, anche per 2-propanolo, nonostante sia nota la superiore attività verso la reazione H-transfer di alcoli secondari rispetto ai primari; nell'articolo è ipotizzato un possibile coinvolgimento della formaldeide nel meccanismo di formazione di MFU da FU, dimostrando anche la presenza della reazione di disproporzione delle due aldeidi con coproduzione di CO₂. Viene anche sottolineato un possibile contributo da parte di H₂ generato *in-situ* nella formazione di MFU.

Sono state condotte varie analisi di caratterizzazione dal gruppo di ricerca di Cardiff sui sistemi sintetizzati secondo il metodo descritto nella sezione sperimentale, per determinare la stabilità degli strati di VO_x e la selettività nell'ossidazione del metanolo.⁶³

L'obiettivo dello studio di questi sistemi consiste nel mantenimento di prestazioni catalitiche simili a FeVO_4 , minimizzando tuttavia l'utilizzo di vanadio, in questo caso presente solamente come guscio esterno, utilizzando un supporto economico come Fe_2O_3 . Il V infatti è un elemento estremamente attivo per le reazioni di ossidazione ma comporta problemi legati alla tossicità dei suoi composti.

L'analisi XRD condotta sulle polveri del sistema drogato con tre monostrati (3ML) di VO_x conferma la presenza della fase Fe_2O_3 come dominante; in questo caso la tecnica non permette l'identificazione di specie a base di vanadio, confinate nei primi strati superficiali (*Figura 4.9*).

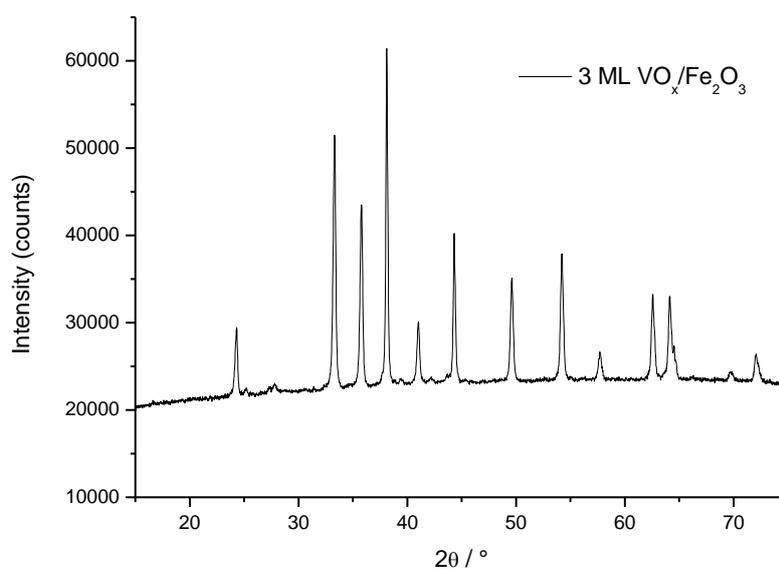


Figura 4.9: analisi XRD per il sistema $\text{VO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 3ML.

L'analisi XPS indica invece la presenza di V in superficie e, dall'intensità delle energie di legame dei picchi $\text{Fe } 2p_{3/2}$ e $\text{V } 2p_{3/2}$, si è confermata la presenza di questi elementi nei massimi stati di ossidazione (*Figura 4.10*).

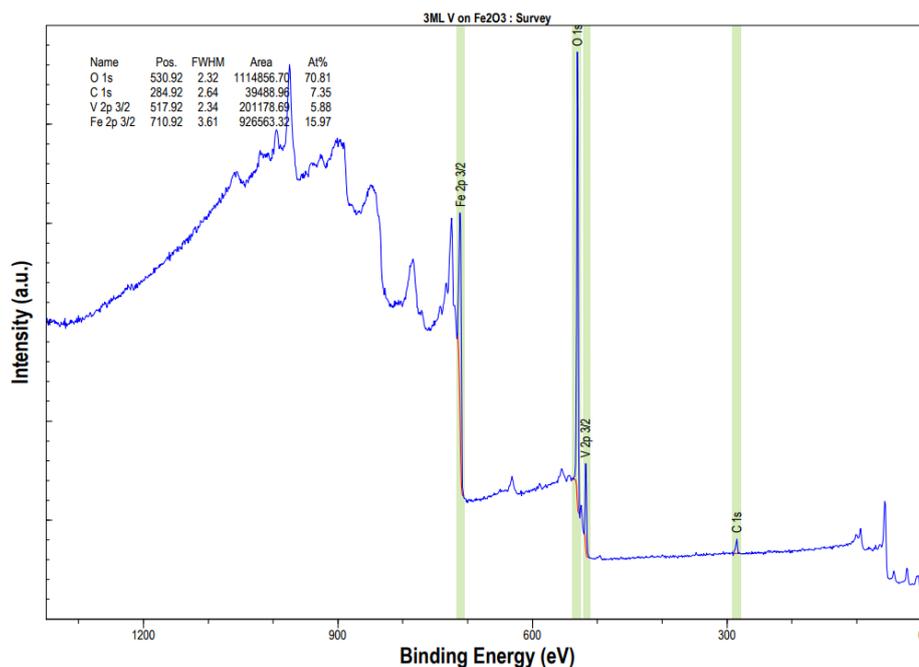


Figura 4.10: spettro XPS del catalizzatore $VO_x-Fe_2O_3$ 3ML.

Le analisi Raman condotte sui sistemi $VO_x-Fe_2O_3$ e su $FeVO_4$, V_2O_5 , Fe_2O_3 come confronto hanno confermato l'ipotesi per cui è necessaria una determinata energia termica per ottenere la diffusione di VO_x a formare un guscio completo sopra a Fe_2O_3 bulk (Figura 4.11). Inoltre si osserva una progressiva variazione delle specie presenti in superficie al variare della temperatura di calcinazione: a $200^\circ C$ è presente un picco allargato nella regione tra 800 e 950cm^{-1} dovuto alla presenza di V_2O_5 amorfo, mentre a 300 e $400^\circ C$ si osservano due picchi sempre più intensi a 701 e 994cm^{-1} , derivanti da V_2O_5 cristallino e, a quest'ultima temperatura, i picchi nella regione tra 738 e 905cm^{-1} derivano dalla presenza di $FeVO_4$; a $500^\circ C$ gli unici picchi attribuibili a specie contenenti vanadio sono quelli di $FeVO_4$, indice della completa diffusione di V_2O_5 sulla superficie e l'assenza di aggregati di V_2O_5 . Non è visibile lo strato superficiale VO_x nelle varie analisi a causa dello spessore molto limitato.

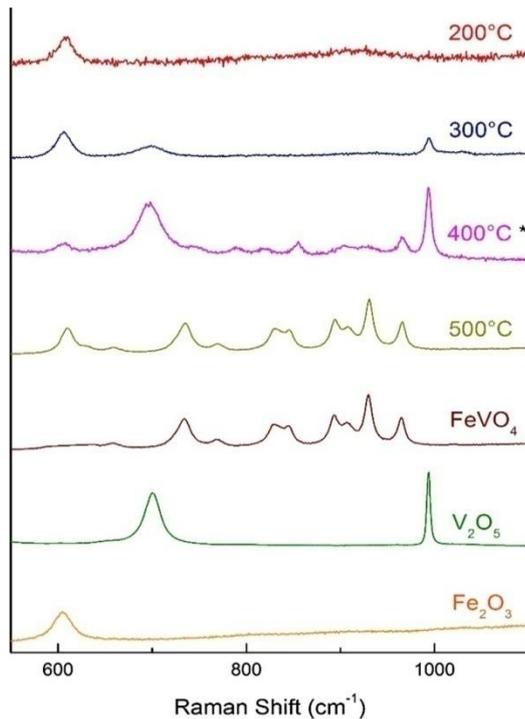


Figura 4.11: spettri Raman per il catalizzatore $\text{VO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calcinato a varie temperature, con FeVO_4 , V_2O_5 e Fe_2O_3 come riferimenti (l'asterisco identifica lo spettro le cui intensità sono divise per due per semplificare la rappresentazione dei risultati).

Per ottenere maggiori informazioni riguardanti la superficie è stata condotta un'analisi DRIFTS utilizzando metanolo come molecola sonda sui sistemi catalitici $\text{VO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 3ML ed Fe_2O_3 . Per entrambi gli ossidi si osservano picchi tra 2800 e 3050cm^{-1} derivanti da specie metossi assorbite. Essendo noto da letteratura che picchi nell'intorno dei 2050cm^{-1} sono dovuti alla presenza di legami $\text{V}^{4+}\text{-O}$, i picchi tra $1650\text{-}2000\text{cm}^{-1}$ indicano che il vanadio viene ridotto da V(V) a V(IV) , reazione accoppiata ad un processo di ossidazione delle specie metossi formate inizialmente sul catalizzatore.

L'alimentazione di microlitri di metanolo ad intervalli di 2 minuti con un flusso costante di 30mL/min di $\text{He}/10\%\text{O}_2$, scaldando con una rampa di 10°C/min fino a 500°C , determina un'elevata selettività in formaldeide per basse temperature, però in queste condizioni il sistema mostra una bassa conversione, inferiore al 10% a 180°C . Per temperature superiori a 200°C inizia ad assumere importanza la formazione di CO , con conseguente diminuzione della selettività in formaldeide fino ad un valore inferiore al 55% a 230°C , temperatura per la quale la conversione del metanolo è del 50%. Il massimo di selettività in CO lo si ottiene a 260°C , mentre, per temperature superiori a 300°C , il prodotto predominante è la CO_2 (Figura 4.12).

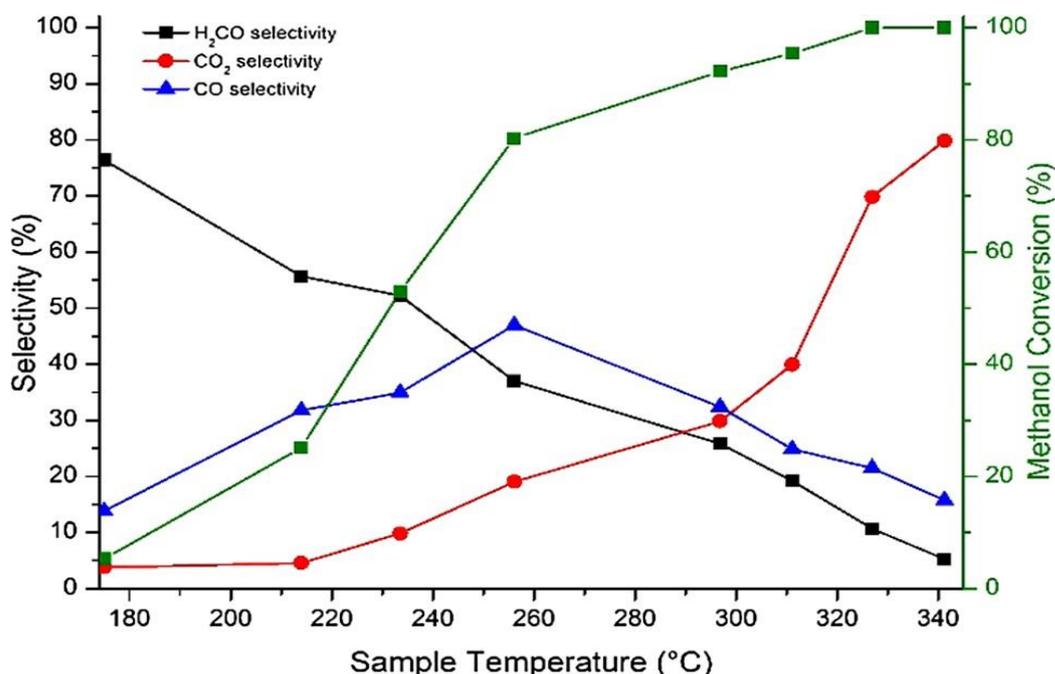


Figura 4.12: Conversione del metanolo e selettività nei prodotti analizzati per il catalizzatore $VO_x-Fe_2O_3$ 3ML con reattore a flusso pulsato, con flusso $He/10\%O_2$.

Infine, dalle analisi XAS (X-ray absorption spectroscopy) eseguite sui sistemi sintetizzati, utilizzando $FeVO_4$ e V_2O_5 come riferimenti, si è determinata una somiglianza sempre maggiore degli spettri dei catalizzatori $VO_x-Fe_2O_3$ con quelli relativi a $FeVO_4$ all'aumentare del numero di monostrati. L'introduzione di quantità superiori di vanadio porta quindi ad un'abbondanza sempre maggiore di strati $FeVO_4$, tuttavia la quantità molto inferiore delle specie componenti il guscio esterno rispetto al resto del catalizzatore portano all'impossibilità di escludere la presenza di differenti specie in superficie.

Infine, in *Tabella 4.3* sono riportate le analisi BET effettuate sui campioni utilizzati per le prove catalitiche riportate nei prossimi paragrafi.

Catalizzatore	area superficiale specifica (m^2/g)
$FeVO_4$	12
V_2O_5	4
Fe_2O_3	4
$VO_x-Fe_2O_3$ 3ML	7
$VO_x-Fe_2O_3$ 12ML	14

Tabella 4.3: risultati delle analisi BET svolte sui sistemi $VO_x-Fe_2O_3$ e sui catalizzatori utilizzati come riferimento.

4.3.2. Attività catalitica dei sistemi VO_x-Fe₂O₃

4.3.2.1. Confronto dell'attività di VO_x-Fe₂O₃ con vari sistemi catalitici

Sono stati inizialmente svolti dei test catalitici sui sistemi di riferimento FeVO₄, V₂O₅ e Fe₂O₃ per poter effettuare un confronto con il sistema VO_x-Fe₂O₃12ML, nelle condizioni ottimali individuate in studi precedenti svolti su FeVO₄: frazioni molari: FU=1%, MeOH=10%, N₂=89%, T=320°C, tempo di contatto=0,5. I risultati ottenuti sono mostrati in *Figura 4.13*.

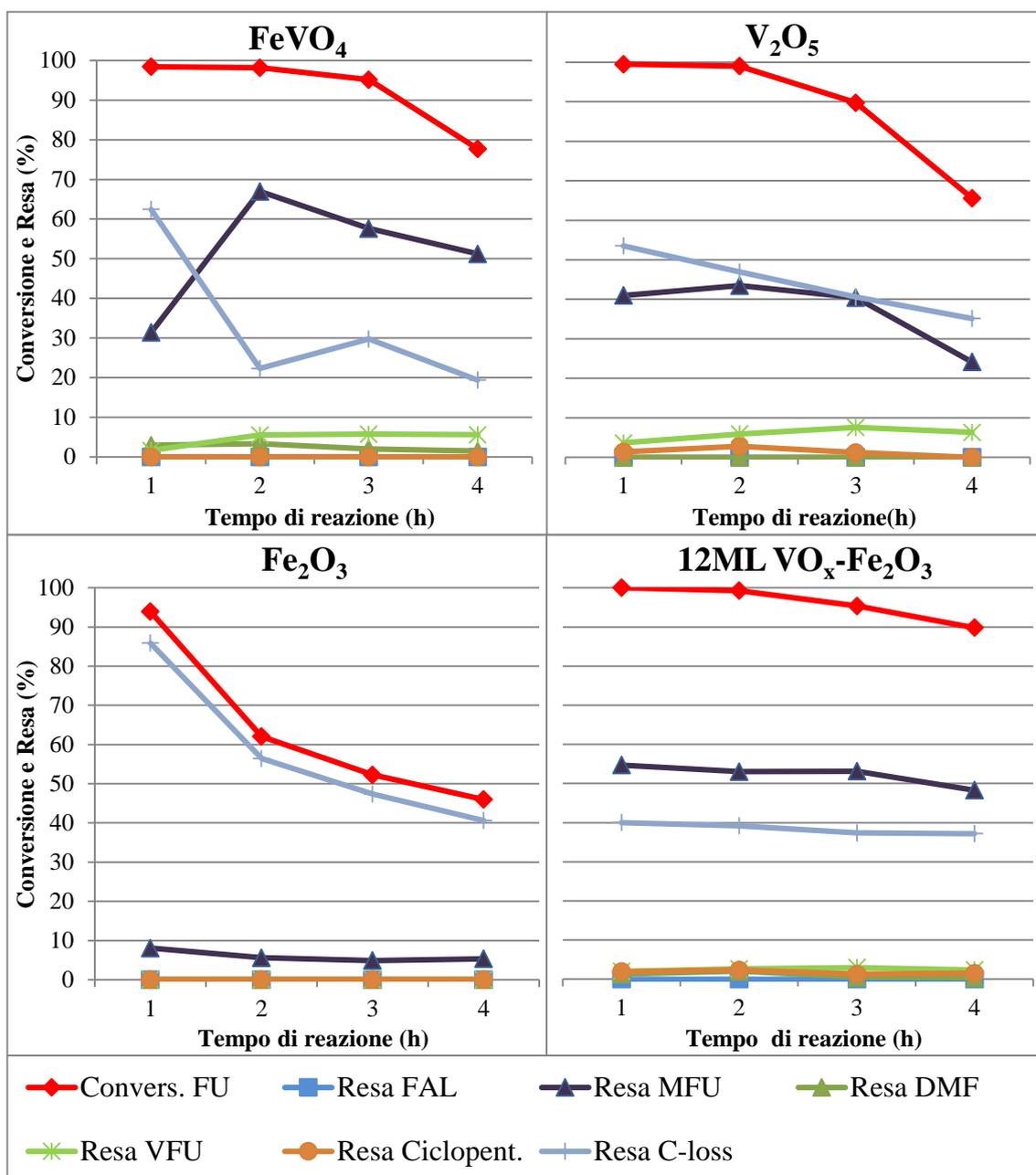


Figura 4.13: conversione di FU e resa nei vari prodotti di reazione per vari sistemi catalitici. Condizioni di reazione: frazioni molari: FU=1%, MeOH=10%, N₂=89%, T=320°C, tempo di contatto=0,5.

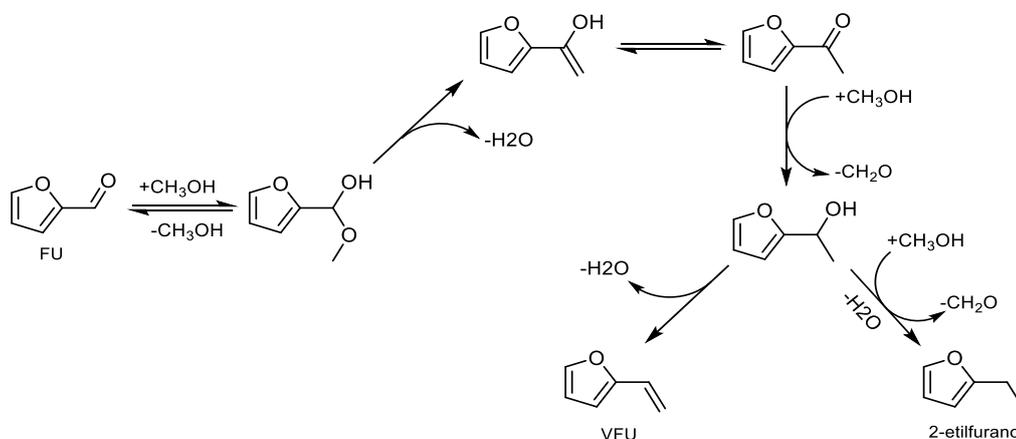
I differenti catalizzatori portano alla formazione di MFU come prodotto principale, mentre l'assenza di FAL rivela come questi sistemi siano in grado di promuovere efficacemente la reazione di riduzione consecutiva a MFU. Su tutti i catalizzatori studiati si osservano però evidenti problemi legati alla degradazione di FU e FAL con formazione di composti pesanti in superficie, causando un elevato ammanco nel bilancio al carbonio e la progressiva disattivazione del catalizzatore.

Il problema del C-loss assume una particolare importanza con il catalizzatore Fe_2O_3 che, oltre a mostrare scarsa attività nella formazione di MFU (con resa sempre inferiore al 10%), promuove fortemente le reazioni di degradazione determinando un drastico crollo nella conversione di FU già dopo due ore di reazione. La presenza del vanadio determina un incremento dell'attività, portando ad una maggiore conversione di FU, e della selettività in MFU, come si può osservare considerando i differenti comportamenti mostrati da Fe_2O_3 e $\text{VO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 12ML. La differenza nelle prestazioni mostrata dai due catalizzatori è probabilmente da imputare alla maggiore capacità deidrogenante dei sistemi contenenti V, in grado di promuovere la deidrogenazione del metanolo a formaldeide; questa molecola, come accennato nel paragrafo precedente, sembra essere un importante agente riducente per FU e FAL, ossidandosi a formare CO_2 . I sistemi catalitici FeVO_4 e V_2O_5 determinano la presenza di prodotti secondari oltre a MFU, osservati in quantità molto basse anche su $\text{VO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 12ML (*Tabella 4.4*), quali: dimetilfurano (DMF), vinilfurano (VFU) e ciclopentanoni.

Catalizzatore	Tempo di reazione (h)	Resa DMF	Resa VFU	Resa Ciclopentanoni
FeVO ₄	1	3	2	0
	2	3	6	0
	3	2	6	0
	4	1	6	0
V ₂ O ₅	1	0	4	1
	2	0	6	3
	3	0	8	1
	4	0	6	0
Fe ₂ O ₃	1	0	0	0
	2	0	0	0
	3	0	0	0
	4	0	0	0
12ML VO _x -Fe ₂ O ₃	1	1	2	2
	2	2	3	2
	3	1	3	1
	4	0	2	2

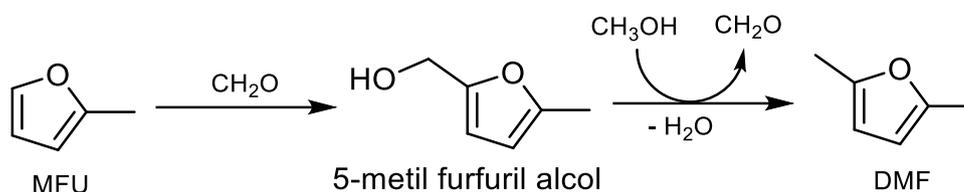
Tabella 4.4: resa nei prodotti di reazione secondari per vari sistemi catalitici. Condizioni di reazione: frazioni molari: FU=1%, MeOH=10%, N₂=89%, T=320°C, tempo di contatto=0,5.

Sui tre sistemi catalitici contenenti vanadio, il sottoprodotto che tende maggiormente a formarsi è VFU, al quale si attribuisce la formazione attraverso il meccanismo proposto durante studi effettuati precedentemente sul sistema FeVO₄, mostrato nello *Schema 4.2*.



Schema 4.2: meccanismo di formazione di VFU da FU in presenza di metanolo sul sistema catalitico FeVO₄.

Su FeVO_4 si osserva inoltre la formazione di DMF, prodotto probabilmente derivante dall'alchilazione di MFU ad opera della formaldeide generata *in-situ* (Schema 4.3), considerando le note capacità di questa molecola nell'alchilazione di composti aromatici.⁶⁴ Il meccanismo è una idrossi alchilazione seguita da un'ulteriore riduzione ed è mostrato nello Schema 4.3.



Schema 4.3: reazione di alchilazione di MFU con formaldeide generata *in situ* e successiva idrogenolisi a DMF in presenza di metanolo.

Invece V_2O_5 promuove la formazione di ciclopentanoni; in particolare, questi composti carbonilici possono derivare da un riarrangiamento di tipo Piancatelli, riportato in letteratura a partire da FU oppure FAL su sistemi a base di metalli nobili con idrogeno come riducente,⁶⁵ ma ottenuti anche in studi precedenti effettuati su MgO a temperature superiori a 350°C , in presenza di metanolo.

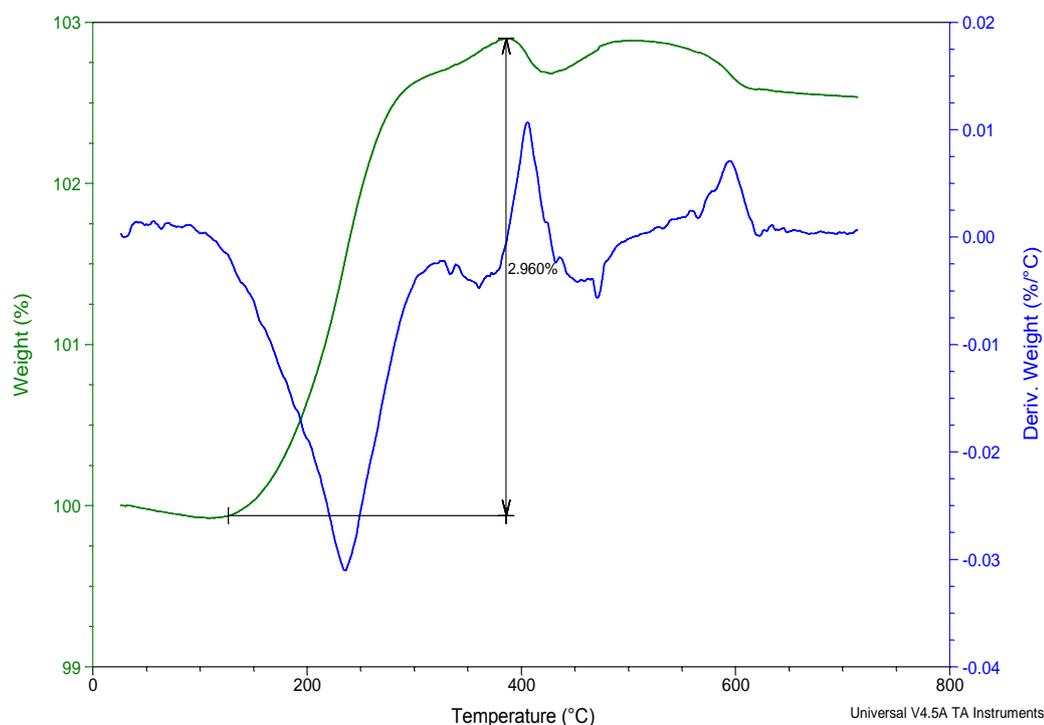
La formazione di tutte queste specie per il test condotto utilizzando come catalizzatore $\text{VO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 12ML sembra confermare la presenza di una struttura superficiale intermedia tra V_2O_5 e FeVO_4 .

Test condotti in passato hanno dimostrato come la modifica della selettività nei vari prodotti tra la prima e la seconda ora di reazione, fenomeno particolarmente evidente con il sistema FeVO_4 , derivi dalla riduzione del catalizzatore promossa dal metanolo, che porta ad una modifica strutturale del sistema catalitico.

Inizialmente il sistema FeVO_4 risulta particolarmente attivo verso la degradazione di FU e FAL, portando ad una conversione completa di FU nell'arco della prima ora, con un elevato ammanco nel bilancio al carbonio (indicato come "C-loss") e una resa in MFU del 30%. Successivamente il sistema catalitico formatosi *in-situ* mostra un'elevata attività nel convertire FU in MFU. Nota la tendenza degli ossidi di vanadio a ridursi, la diminuzione di selettività in C-loss e il contemporaneo mantenimento di resa costante in MFU, osservati durante le prime ore di reazione su V_2O_5 , porta a concludere che, anche per questo sistema, si verifica un fenomeno di riduzione, per un tempo superiore rispetto al caso di FeVO_4 . L'incremento di attività causato dalla riduzione di V_2O_5 è inferiore

rispetto a FeVO_4 , portando solamente a bilanciare la disattivazione a cui è soggetto il sistema; durante la prima ora, però il processo determina una minor degradazione di FU grazie all'elevata tendenza del catalizzatore a generare MFU nelle prime fasi della sua riduzione.

La prova effettuata su $\text{VO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 12ML sembra indicare una stabilità del sistema nelle condizioni studiate, mostrando un comportamento costante nel tempo anche se soggetto ad una lenta disattivazione. L'analisi TGA condotta sul sistema scaricato alla fine del test catalitico rivela però un incremento di peso superiore al 2%, indice di una riossidazione importante del catalizzatore (*Figura 4.14*). I picchi negativi indicano inoltre che, mentre il sistema si ossida, avviene anche la combustione delle specie carboniose pesanti, derivanti dalla degradazione delle specie furaniche e del metanolo durante la reazione.



(—) variazione della percentuale in peso del campione. (—) derivata prima della variazione in peso rispetto alla temperatura

Figura 4.14: analisi TGA-DSC sul campione $\text{VO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 12ML con cui è stato svolto il test catalitico. Prova effettuata in aria, da 25 a 720°C con una rampa di 10°C/min.

Per ottenere ulteriori informazioni riguardo al processo di riduzione che sembra coinvolgere i vari sistemi studiati, sono state effettuate prove alimentando il solo metanolo sui sistemi FeVO_4 , V_2O_5 , Fe_2O_3 e $\text{VO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 12ML.

4.3.2.2. Studio della riduzione dei sistemi catalitici

I test catalitici sono stati effettuati nelle medesime condizioni di reazione dei test catalitici discussi nel paragrafo precedente (4.3.2.1), alimentando solo metanolo con flusso di azoto tale da realizzare un rapporto $N_2:MeOH=90:10$ alla temperatura di $320^\circ C$ ed analizzando i prodotti gassosi mediante analisi micro-GC. I risultati ottenuti sono illustrati in *Figura 4.15*.

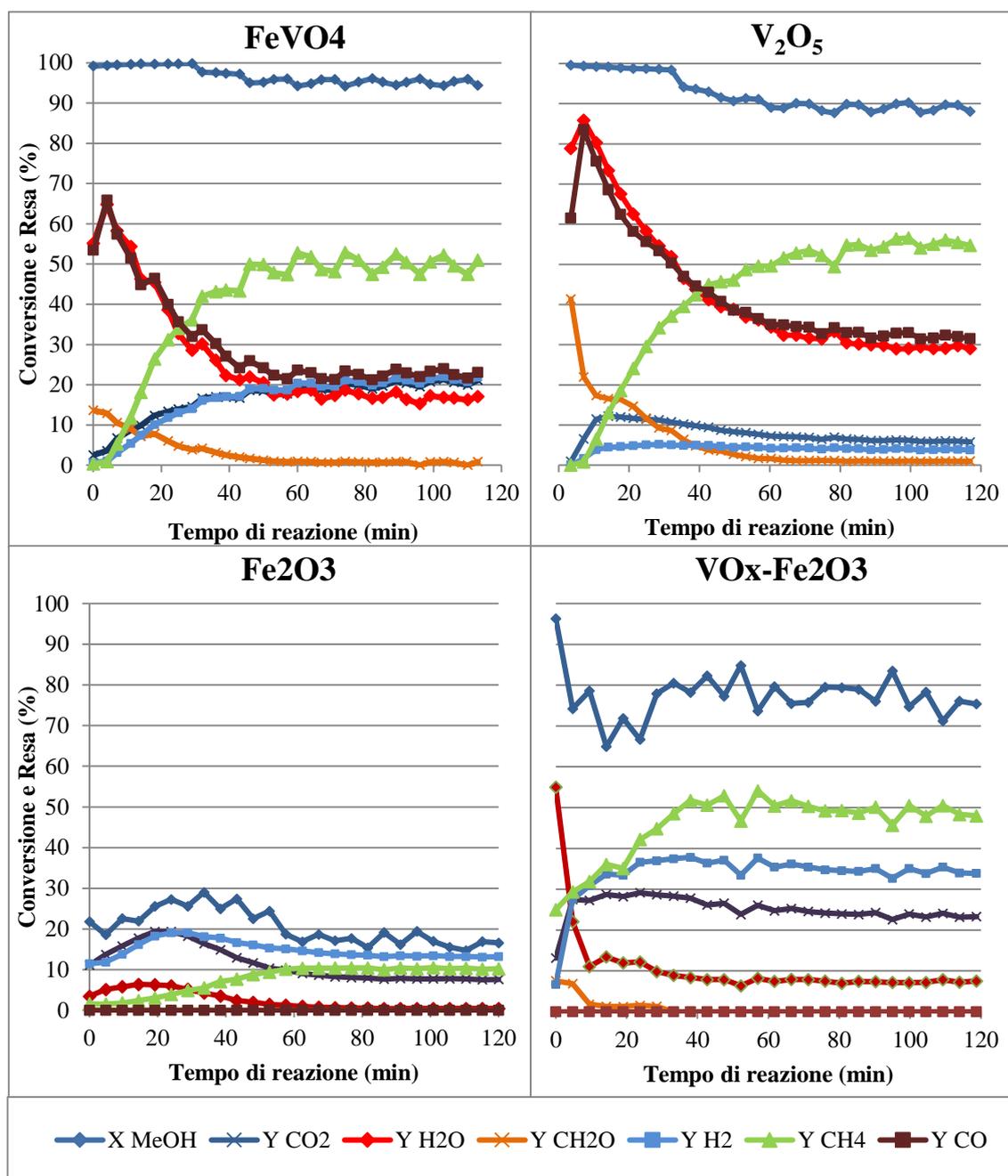


Figura 4.15: conversione del metanolo (X MeOH) e resa (Y) nei vari prodotti di decomposizione su vari sistemi catalitici. Condizioni di reazione: rapporto $N_2:MeOH=90:10$, $T=320^\circ C$, tempo di contatto=0,5.

La scarsa conversione di metanolo mostrata da Fe_2O_3 rispetto agli altri catalizzatori ci permette di concludere che il sistema attiva debolmente l'alcol, portando FU a subire principalmente reazioni di degradazione termica durante la prova effettuata co-alimentando FU e MeOH, con formazione di depositi carboniosi superficiali che determinano la disattivazione del sistema già nelle prime fasi del test catalitico.

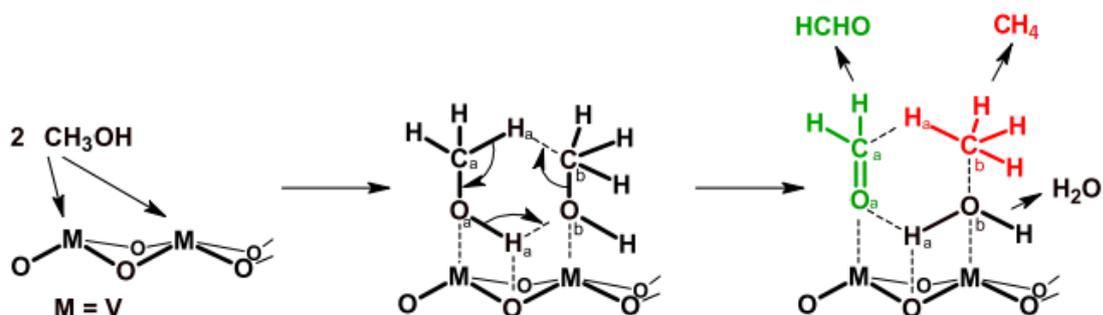
I sistemi FeVO_4 e V_2O_5 mostrano andamenti relativamente simili, con una elevata attività e una leggera diminuzione di conversione, soprattutto per V_2O_5 , causata dalla deposizione di coke derivante dalla degradazione del metanolo; la modifica della selettività nei vari prodotti leggeri durante la prima ora di reazione è da attribuire alla progressiva riduzione a cui sono soggetti i due catalizzatori, tuttavia sul sistema contenente anche il Fe si osservano selettività superiori in CO_2 ed H_2 rispetto al sistema a base di vanadio. Questo aspetto verrà approfondito meglio nei successivi paragrafi.

Considerando i risultati discussi nel paragrafo precedente riguardo al test condotto alimentando FU e metanolo, la resa superiore in MFU osservata durante la prima ora di reazione su V_2O_5 rispetto a FeVO_4 (*Figura 4.13*), in corrispondenza del massimo consumo di metanolo causato dalla riduzione del catalizzatore, conferma l'ipotesi di un importante coinvolgimento della formaldeide nella conversione di FU a MFU; infatti questa molecola è ottenuta con rese superiori sul sistema V_2O_5 (*Figura 4.15*), risultando meno soggetta ad ulteriore ossidazione e quindi disponibile per la riduzione di FU.

Per determinare le vie attraverso cui si ottiene la distribuzione dei prodotti leggeri osservata su questi sistemi catalitici si è fatto riferimento alle possibili reazioni che il metanolo può subire in fase gassosa sui catalizzatori MgO e Mg/Fe/O (*Schema 4.5*), riportate dal gruppo di ricerca Cavani et al.^{66,67} Le principali vie di reazione prevedono come primo passaggio la riduzione del metanolo con formazione di formaldeide (a); successivamente questa molecola può deidrogenare per formare CO e H_2 (e), può subire ossidazione ad acido formico (f) oppure reagire con un'altra molecola di aldeide portando ad ottenere metil formiato (g). A sua volta il metil formiato può decomporre a CH_4 e CO_2 (n). L'acido formico invece può reagire con metanolo formando metil formiato (m) oppure decomporre a CO_2 e H_2 (l).

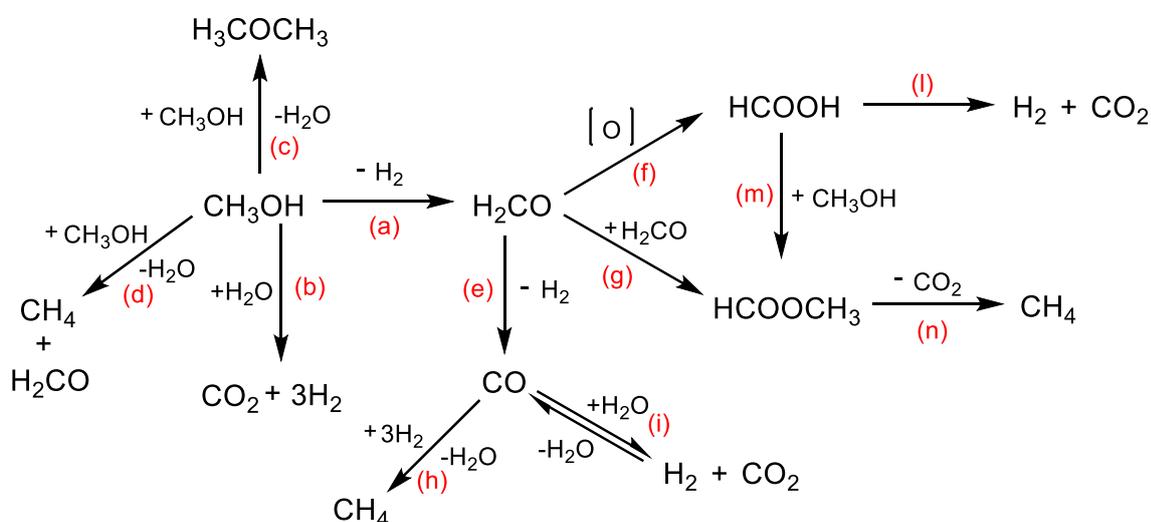
Il picco relativo a CO osservato inizialmente, in concomitanza con la formazione di elevate quantità di acqua, conferma una riduzione repentina dei due sistemi (FeVO_4 e V_2O_5) durante i primi minuti di reazione, causando l'ossidazione del metanolo. La

modifica strutturale di questi due catalizzatori porta ad una diminuzione della frazione di CO, con formazione di CH₄ come prodotto "leggero" principale, il quale può derivare, oltre dalle reazioni appena introdotte, anche dalla disproporzione di due molecole di metanolo (d), reazione osservata su catalizzatori a base di vanadio (Schema 4.4).⁶⁸



Schema 4.4: reazione di disproporzione del metanolo catalizzata da sistemi a base di ossidi di vanadio.

La presenza di acqua derivante dalla reazione di idrogenolisi di FAL a MFU e dall'appena citata disproporzione del metanolo porta a considerare anche la reazione di steam reforming del metanolo che genera CO₂ e H₂ (b) e la reazione di water-gas-shift (i), quest'ultima soprattutto per il sistema FeVO₄ per la presenza di ferro.⁶⁹



Schema 4.5: principali reazioni del metanolo con formazione di prodotti "leggeri".

Considerando il flusso di metanolo alimentato, è stato possibile ricavare la percentuale di riduzione dei catalizzatori attraverso un bilancio tra l'ossigeno introdotto e l'ossigeno in uscita dall'impianto sottoforma dei vari prodotti e come metanolo non convertito (Figura 4.16). L'assenza dei dati relativi alle quantità precise utilizzate nella sintesi dei campioni VO_x-Fe₂O₃ ottenuti dalla collaborazione con l'università di Cardiff non ci ha permesso di ricavare valori accurati della percentuale di riduzione del sistema VO_x-Fe₂O₃ 12ML.

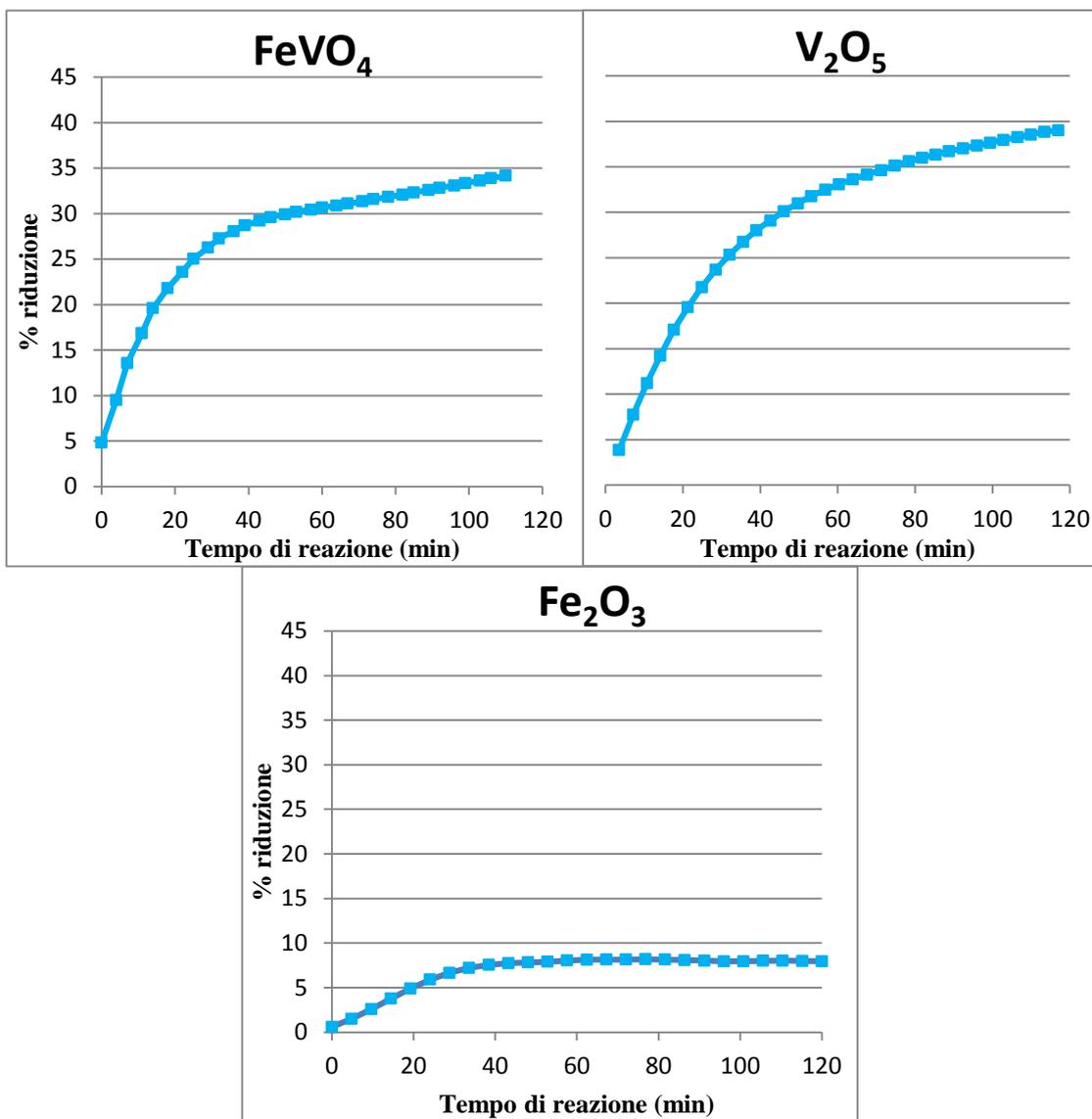


Figura 4.16: grado di riduzione percentuale del catalizzatore in funzione del tempo per i sistemi catalitici V_2O_5 , $FeVO_4$ e Fe_2O_3 . Condizioni di reazione: rapporto $N_2:MeOH=90:10$, $T=320^\circ C$, tempo di contatto=0,5.

I risultati relativi ai sistemi V_2O_5 e $FeVO_4$ mostrano un incremento del grado di riduzione praticamente equivalente durante la prima ora di reazione, come ci si aspettava dal confronto degli andamenti delle selettività nei vari prodotti gassosi di Figura 4.15. La riduzione di $FeVO_4$ è praticamente completa dopo 40 minuti, mentre per V_2O_5 si osserva una diminuzione della pendenza, arrivando ad un grado di riduzione circa del 40% dopo due ore. Le peggiori proprietà catalitiche mostrate da V_2O_5 rispetto a $FeVO_4$ nella formazione di MFU da FU nelle successive ore di reazione non sono comunque attribuibili al consumo di metanolo causato dall'ulteriore riduzione del catalizzatore, ma sono principalmente dovute alla peggiore attività del sistema generato.

Sono state effettuate analisi XRD sui sistemi catalitici V_2O_5 e $FeVO_4$ dopo aver effettuato il trattamento di riduzione con metanolo, confrontando i risultati con gli spettri relativi alle specie "fresche" (rispettivamente in *Figura 4.17* e *4.18*).

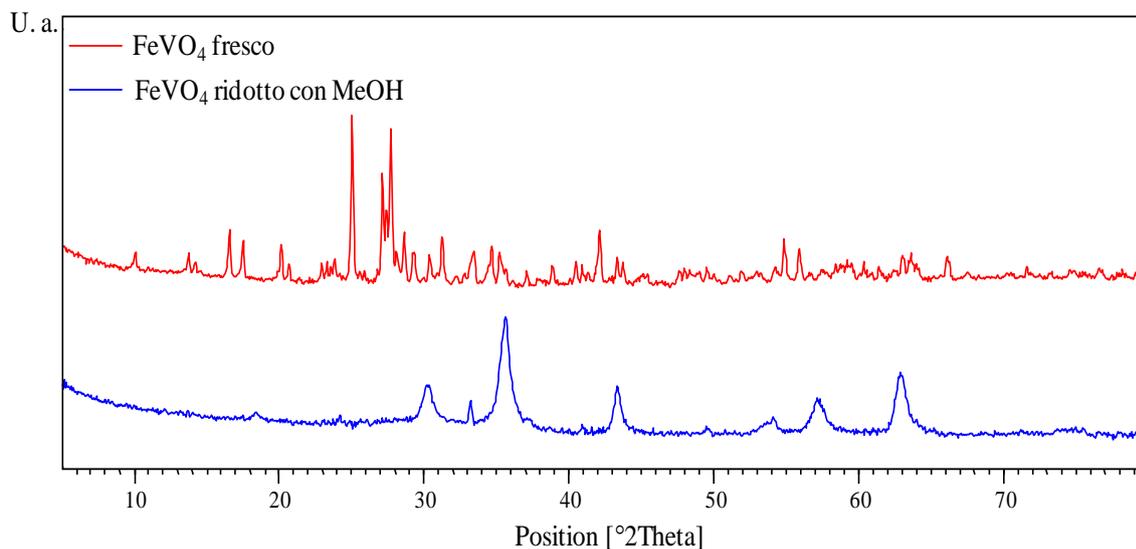


Figura 4.17: analisi mediante XRD del campione $FeVO_4$ fresco e a seguito della riduzione con metanolo a $320^{\circ}C$.

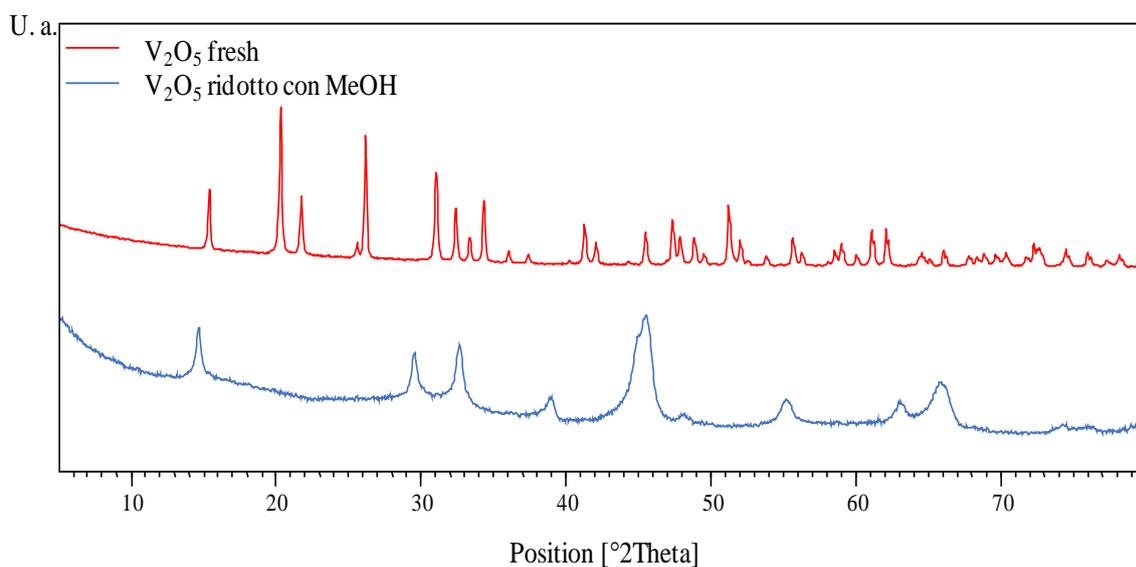


Figura 4.18: analisi mediante XRD del campione V_2O_5 fresco e a seguito della riduzione con metanolo a $320^{\circ}C$.

La differenza sostanziale dei diffrattogrammi relativi ai sistemi freschi rispetto a quelli ridotti conferma una modifica strutturale importante derivante dal trattamento con metanolo.

La tendenza a ridursi per Fe₂O₃ risulta molto inferiore rispetto ai sistemi a base di vanadio, arrivando ad un plateau dopo 40 minuti, con un grado di riduzione dell'8%; si osserva inoltre una debole riossidazione del sistema per elevati tempi di reazione. In letteratura è noto come, per temperature minori di 450°C, la riduzione di Fe₂O₃ da parte di un flusso di idrogeno porti alla formazione di magnetite (Fe₃O₄) e successivamente ferro metallico, secondo lo *Schema 4.6*.^{70,71}



Schema 4.6: reazioni di riduzione consecutive a cui va incontro il catalizzatore Fe₂O₃ alimentando un flusso di idrogeno per temperature inferiori a 450°C. Reazioni bilanciate unicamente per Fe, considerando l'eliminazione di ossigeno con la riduzione sottoforma di acqua.

Considerando che il passaggio da Fe₂O₃ a Fe₃O₄ comporterebbe una percentuale di riduzione teorica del catalizzatore dell'11,1%, l'andamento di *Figura 4.16* suggerisce che, nelle condizioni di reazione utilizzate, è possibile ottenere solamente una parziale riduzione a magnetite. L'analisi dei prodotti in fase gas determina la presenza di H₂ come prodotto principale, con formazione di elevate quantità di CO₂ e soprattutto CH₄, derivante in parte dalla disproporzione di due molecole di metanolo che porta anche alla formazione di H₂CO e H₂O. La formazione di Fe₃O₄ determina l'assenza di CO e H₂O, essendo nota in letteratura la sua capacità di promuovere la reazione di water gas shift.⁷²

Osservando i prodotti in fase gassosa relativi al test condotto su VO_x-Fe₂O₃ 12ML, dopo un'ora di reazione il catalizzatore mostra un comportamento relativamente costante generando principalmente CH₄, come per gli altri sistemi a base di vanadio; in questo caso però non si osserva la presenza di CO, la quantità di acqua determinata è molto bassa, mentre assumono elevata importanza H₂ e CO₂. Questi risultati indicano una notevole importanza della reazione di water gas shift, come per il catalizzatore Fe₂O₃, probabilmente a causa dell'influenza del supporto di Fe₂O₃ che tende a ridursi a Fe₃O₄.

Sono state quindi effettuate analisi XRD sui sistemi Fe₂O₃ e VO_x-Fe₂O₃ 12ML dopo il trattamento di riduzione con metanolo, confrontando i risultati con gli spettri relativi alle specie Fe₂O₃ e Fe₃O₄ "fresche" (*Figura 4.19*).

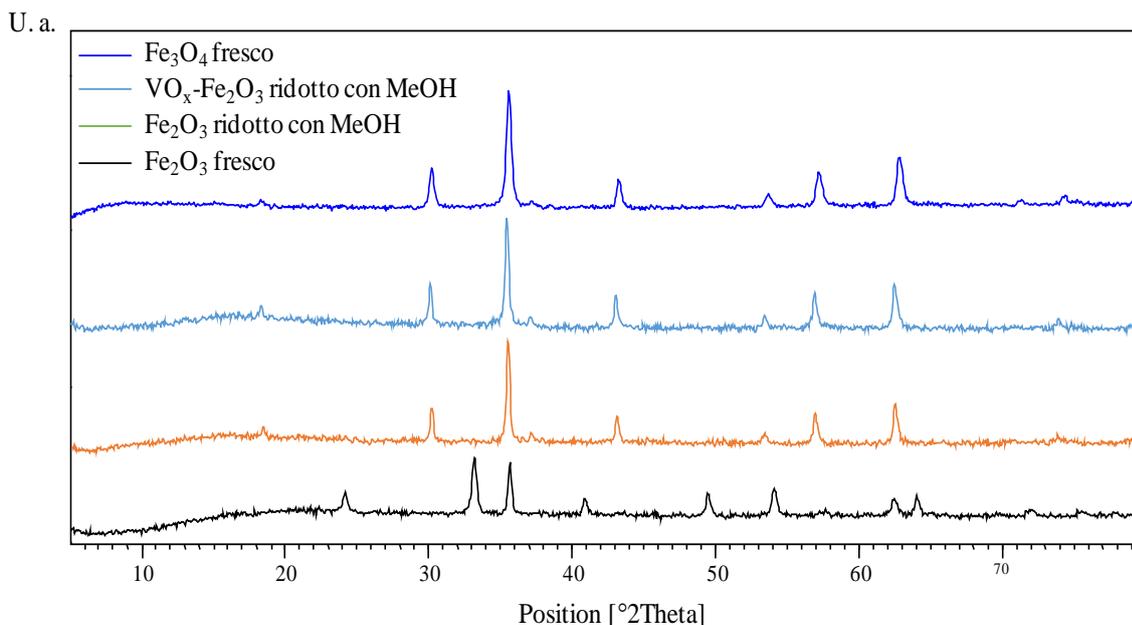


Figura 4.19: analisi mediante XRD dei campioni $\text{VO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 12ML- Fe_2O_3 a seguito della riduzione con metanolo a 320°C , confrontati con i riferimenti di Fe_2O_3 e Fe_3O_4 .

Come previsto, la riduzione dei sistemi porta alla formazione di Fe_3O_4 , osservata come unica fase cristallina in entrambi i casi. Infine, la modifica repentina del comportamento osservato per il sistema $\text{VO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 12ML nei primi minuti di reazione suggerisce una riduzione secondo il meccanismo Mars van Krevelen, per cui ioni V^{5+} reagiscono con il metanolo in fase gassosa, venendo ridotti e cedendo ione O^{2-} ,⁷³ reazione che avviene rapidamente per i pochi strati di ossido di vanadio superficiali. Successivamente, la minor tendenza alla riduzione del supporto Fe_2O_3 rispetto allo strato superficiale di vanadio porta all'instaurazione di una sorta di equilibrio dinamico, per cui il metanolo tende a ridurre ulteriormente gli strati superficiali, mentre Fe_2O_3 tende ad ossidarli, mantenendo un certo grado di stabilità superficiale. Confrontando gli andamenti dei prodotti ottenuti su $\text{VO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 12ML con quelli derivanti dai test condotti su FeVO_4 e Fe_2O_3 è possibile ipotizzare che sia stata promossa la formazione, anche se solo superficiale, della fase spinello osservata per FeVO_4 a seguito della riduzione. Tuttavia, in questo caso, il ruolo del supporto è palesato dalla mancanza di CO nello stream gassoso. Fe_3O_4 è infatti in grado di catalizzare la reazione di water gas shift rimuovendo CO e H_2O e favorendo la formazione di CO_2 e idrogeno.

4.3.3. Effetto del numero di monostrati

La caratterizzazione dei sistemi $\text{VO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ha portato a determinare una dipendenza della struttura superficiale dei catalizzatori dal numero di monostrati contenenti vanadio; l'effetto derivante da questa variazione sulla reazione di riduzione di FU è stato studiato mediante il confronto dei test catalitici condotti a 320°C su $\text{VO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 12ML e $\text{VO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 3ML (Figura 4.20).

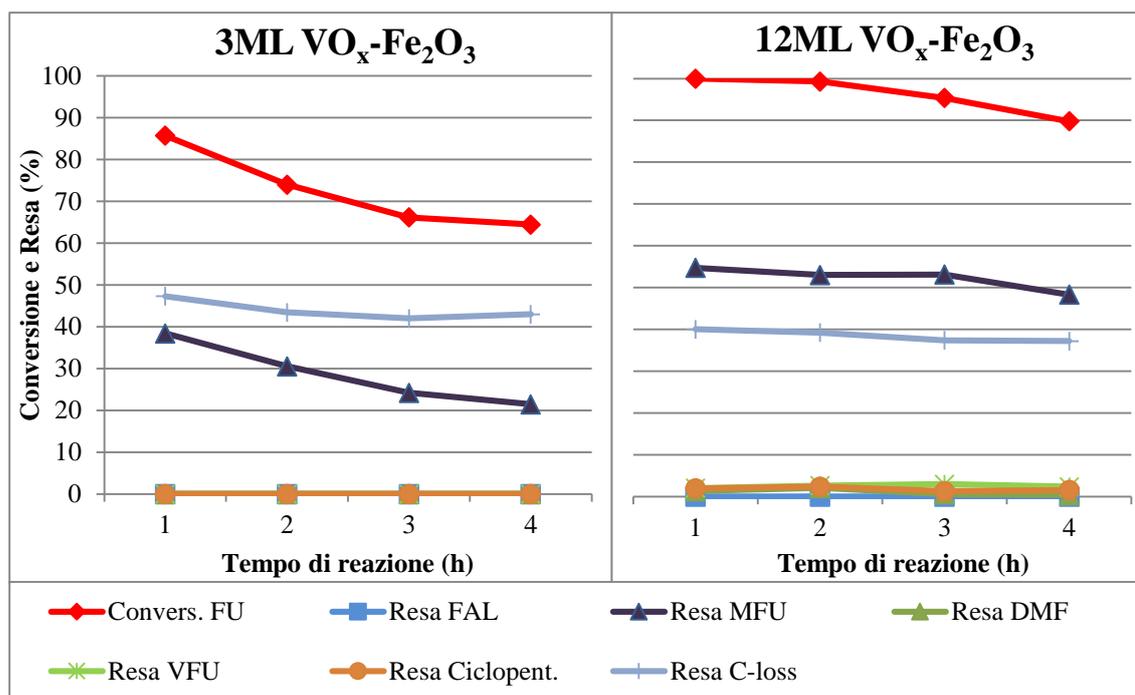


Figura 4.20: conversione di FU e resa nei vari prodotti di reazione per sistemi $\text{VO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Condizioni di reazione: frazioni molari: $\text{FU}=1\%$, $\text{MeOH}=10\%$, $\text{N}_2=89\%$, $T=320^\circ\text{C}$, tempo di contatto=0,5.

I sistemi risultano entrambi attivi nella formazione di MFU, però si osserva un miglioramento delle prestazioni catalitiche all'aumentare del numero di monostrati, con un incremento della conversione di FU e della resa in MFU. Inoltre, sul catalizzatore $\text{VO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 12ML la disattivazione risulta fortemente inibita, portando ad una diminuzione della conversione del solo 10% durante le quattro ore di reazione, con una resa in MFU praticamente costante. La maggiore disattivazione osservata sul sistema 3ML è stata attribuita ad un peggiore o incompleto ricoprimento della superficie del supporto da parte dell'ossido di vanadio; la prevalenza di specie superficiali derivanti dal vanadio determinano una buona resa in MFU, ma la presenza di ferro superficiale catalizza la formazione di elevate quantità di prodotti pesanti in superficie disattivando il catalizzatore.

Queste ultime considerazioni ci hanno portato a confrontare i risultati ottenuti su $\text{VO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 12ML con quelli relativi alla reazione condotta sul sistema FeVO_4 preridotto; durante questo trattamento viene alimentato un flusso di MeOH:N_2 per un'ora nelle condizioni di reazione (Figura 4.21).

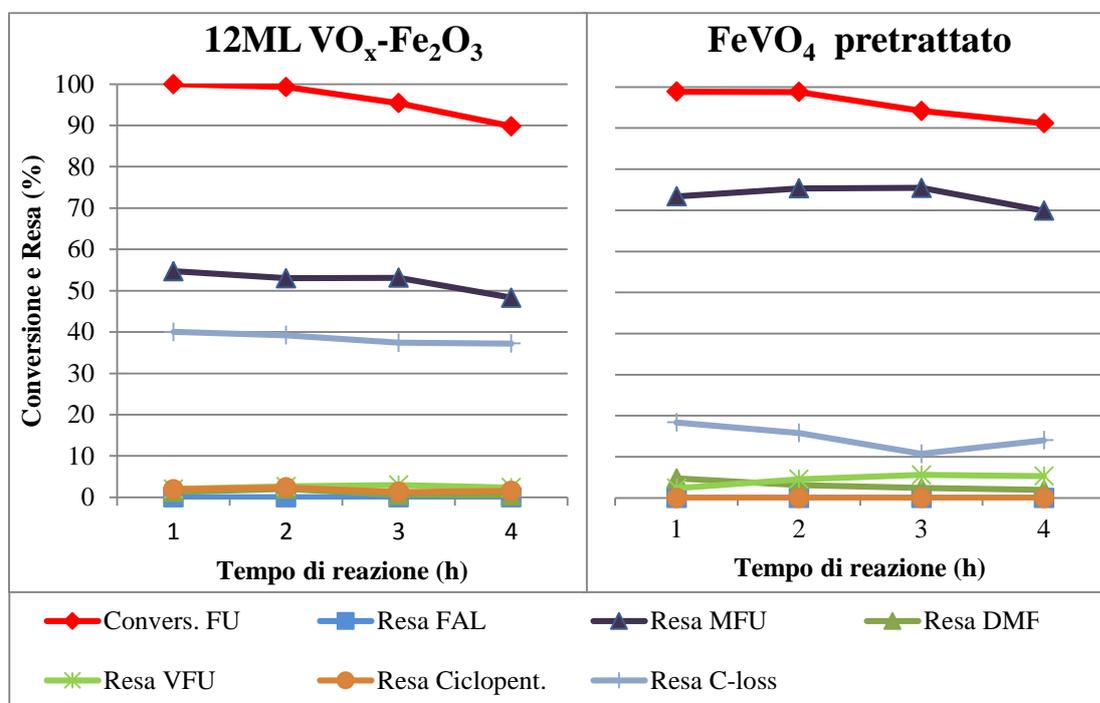


Figura 4.21: conversione di FU e resa nei vari prodotti di reazione per i sistemi $\text{VO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 12ML e FeVO_4 . Condizioni di reazione: frazioni molari: $\text{FU}=1\%$, $\text{MeOH}=10\%$, $\text{N}_2=89\%$, $T=320^\circ\text{C}$, tempo di contatto=0,5.

I due sistemi mostrano andamenti di conversione molto simili, con una buona stabilità nelle prestazioni per le prime ore di reazione. La presenza del supporto per $\text{VO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 12ML porta ad una maggiore tendenza a catalizzare reazioni parassite, determinando un elevato C-loss e una minor resa in MFU, comunque superiore al 50% durante le prime ore di reazione. Questo sistema presenta però alcuni vantaggi, come la possibilità di condurre la reazione utilizzando il sistema tal quale senza dover effettuare un pretrattamento.

5. Conclusioni

Le prestazioni catalitiche del sistema MgO-C, impregnato con differenti percentuali di Li_2CO_3 sono state investigate per la reazione di riduzione di FU mediante H-transfer con metanolo in fase gas, confrontando i risultati con i test svolti sui supporti MgO-C e MgO-HSA tal quali.

In fase liquida, il notevole gap di attività tra MgO-C e MgO-HSA, dovuto alla differente area superficiale dei sistemi, veniva quasi completamente colmato introducendo una piccola percentuale in peso del metallo alcalino su MgO-C.

In fase gas, i sistemi a base di MgO mostrano una notevole influenza delle proprietà catalitiche da parte della forza basica del catalizzatore. Infatti, l'impregnazione determina una diminuzione della forza basica media del sistema catalitico, portando ad effetti sull'attività e sulla disattivazione del sistema. In particolare, a 300°C la maggiore basicità mostrata da MgO-C rispetto al sistema drogato con il 2% di Li porta ad una conversione superiore di FU, però determina una bassa selettività in FAL, portando alla formazione di quantità praticamente equivalenti di DMEF, e una maggiore tendenza alla disattivazione. MgO-HSA mostra un'elevata selettività in FAL, come per i sistemi impregnati, determinando la formazione dell'alcol in quantità superiore rispetto a tutti gli altri catalizzatori studiati, grazie all'elevata all'area superficiale; comunque, anche in questo caso, la disattivazione del catalizzatore è maggiore rispetto a quella mostrata da $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{MgO-C}$.

Risulta quindi possibile modificare sistemi a base di MgO tramite l'inclusione di ioni Li in modo da influenzarne le caratteristiche di basicità superficiale, che rappresentano un aspetto fondamentale al fine di promuovere la formazione di FAL e limitare la disattivazione.

L'incremento della temperatura sui sistemi $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{MgO-C}$ determina un debole effetto sulla resa in FAL e, ad elevate temperature, questi catalizzatori risultano attivi verso reazioni di riduzione consecutive che portano alla formazione di MFU, ma anche reazioni derivanti dall'instabilità termica di FU e FAL che portano ad un rilevante ammanco nel bilancio al carbonio (C-loss).

Le prove svolte sui sistemi $\text{VO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$, in cui sono teoricamente depositati 3 e 12ML di ossido di vanadio, sono state confrontate con i risultati ottenuti sui sistemi FeVO_4 , V_2O_5

e Fe_2O_3 . Considerando le prestazioni catalitiche di Fe_2O_3 , la presenza di vanadio superficiale porta ad un notevole incremento della resa in MFU; comunque, la disattivazione osservata sul sistema contenente 3ML sembra indicare la presenza di ferro disponibile in superficie, causata da una copertura imperfetta da parte del vanadio, che determina la degradazione dei reagenti a formare specie pesanti sul catalizzatore. VO_x - Fe_2O_3 12ML mostra un netto miglioramento delle proprietà catalitiche, portando ad una maggiore resa in MFU e una disattivazione trascurabile durante le prime ore di reazione. In particolare, questo catalizzatore risulta essere un buon candidato per la sostituzione di sistemi bulk come il FeVO_4 , mostrando una buona resa in MFU e stabilità nel tempo, senza la necessità di effettuare pretrattamenti.

Un ulteriore risultato interessante riguarda la riduzione selettiva di alcuni sistemi catalitici studiati ad opera del metanolo, osservata a 320°C ; infatti questo alcol è in grado di portare alla formazione, come uniche specie rivelabili al XRD, degli spinelli $\text{Fe(II)Fe(III)}_{0,5}\text{V(III)}_{1,5}\text{O}_4$ e Fe_3O_4 , partendo rispettivamente da FeVO_4 e Fe_2O_3 , conducendo la reazione in flusso per un'ora.

Bibliografia

-
- ¹P. T. Anastas, T. C. Williamson; *Am. Chem. Soc.* (1996).
 - ²R. A. Sheldon; *Green Chem.*, 2014,16, 950–963.
 - ³R. Rinaldi, F. Schüth; *ChemSusChem*, 2009, 2, 1096–1107.
 - ⁴Y. B. Huang, Yao Fu; *Green Chem.*, 2013, 15, 1095–1111.
 - ⁵R. Kumar, S. Singh, O. V. Singh; *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* (2008), 35:377–391.
 - ⁶S. Fernando, S. Adhikari, C. Chandrapal, N. Murali; *Energy & Fuels* 2006, 20, 1727–1737.
 - ⁷S. K. Maityn; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 43 (2015) 1427–1445/1428.
 - ⁸J. H. Clark et al.; *Green Chem.*, 2006, 8, 853–860.
 - ⁹R.A. Sheldon; *J. of Molec. Catal. A: Chemical* 422 (2016) 3–12.
 - ¹⁰S. Czernik and A. Bridgewater; *Energy & fuels*, vol. 18, pp. 590-598, 2004.
 - ¹¹L. Wang, C. Weller, D. Jones and M. Hanna; *Biomass & bioenergy*, vol. 32, pp. 573-581, 2008.
 - ¹²J. J. Bozell, G. R. Petersen; *Green Chem.*; 2010,12, 539–554.
 - ¹³S. P. Teong, G. Yi and Y. Zhang; *Green Chem.*, 2014,16, 2015–2026.
 - ¹⁴T. Kläusli; *Green Process Synth* 2014; 3: 235–236.
 - ¹⁵H. J. Brownlee, C. S. Miner; *Ind. and Eng. Chem.*, 40:201–204(1948).
 - ¹⁶H.K. Ong, M. Sashikala; *J. Trop. Agric. and Fd. Sc.* 35(2)(2007): 305– 312.
 - ¹⁷D. T. Win; *Furfural – Gold from Garbage*, *AU J.T.* 8(4): 185-190 (Apr. 2005).
 - ¹⁸D. J. Hayes, S Fitzpatrick, M. H. B. Hayes, J. R. H.Ross; *The Biofine process–production of levulinic acid, furfural, and formic acid from lignocellulosic feedstocks*, in *Biorefineries Industrial Processes and Products*, Vol.2 Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, pp.139–164(2008).
 - ¹⁹C. M. Cai, T. Zhang, RKumara, C. E. Wyman; *J. Chem. Technol. Biotechnol* 2014;89:2–10.
 - ²⁰A. E. Eseyin, P. H. Steele; *Intern. J. of Adv. Chem.*, 3 (2) (2015) 42-47.
 - ²¹J. P. Lange, E. van der Heide, J. van Buijtenen, R. Price; *ChemSusChem* 2012, 5, 150–166.
 - ²²D.C. Rakopoulos, C.D. Rakopoulos, E.G. Giakoumis, A.M. Dimaratos, D.C. Kyritsis; *En. Conv. and Manag.* 51 (2010) 1989–1997.
 - ²³J. Lu, L. Wu, B. G. Li; *ACS Sus. Chem. Eng.* 2017, 5, 6159–6166.
 - ²⁴W. Huang, H. Li, B. Zhu, Y. Feng, S. Wang, S. Zhang; *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 67–74
 - ²⁵A. Corma, S. Iborra, A Veltý, *Chem. Rev.* 2007, 107, 2411–2502.
 - ²⁶Y. Yang, Z. Du, Y. Huang, F. Lu, F. Wang, J. Gao, J. Xu; *Green Chem.*, 2013, 15, 1932–1940.
 - ²⁷V.V. Ordonsky, J.C. Schouten, J. van der Schaaf, T.A. Nijhuis; *Applied Catalysis A: General* 451 (2013) 6–13.
 - ²⁸S. Jeżak, M. Dzida, M. Zorebski; *Fuel* 184 (2016) 334–343.
 - ²⁹M. Thewes, M. Muether, S. Pischinger, M. Budde, A. Brunn, A. Sehr, P. Adomeit, J Klankermayer; *Energy Fuels* 2011, 25, 5549–5561.
 - ³⁰K. Yan, G. Wu, T. Lafleur, C. Jarvis; *Ren. Sus.En. Rev.* 38 (2014) 663-676.
 - ³¹Ponec, V. *Appl. Catal.*, A 1997, 149, 27.
 - ³²Medlin, J. W. *ACS Catal.* 2011, 1, 1284.

-
- ³³ M.J. Taylor, L. J. Durndell, M. A. Isaacs, C. M. A. Parlett, K. Wilson, A. F. Lee, Georgios Kyriakou, *Appl. Catal. B Environ.*, 2016, 180, 580–585.
- ³⁴ R. M. Lukes, C. L. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 4790.
- ³⁵ P. N. Romano, J. M. A. R. de Almeida, Y. Carvalho, P. Priece, E. F. Sousa-Aguiar, J. A. Lopez-Sanchez *ChemSusChem* 2016, 9, 3387 – 3392.
- ³⁶ X. Chen, L. Zhang, B. Zhang, X. Guo, X. Mu; *Sci. Rep.* 6, 28558 (2016).
- ³⁷ V.V. Pushkarev, N. Musselwhite, K. An, S. Alayoglu, G.A. Somorjai, *Nano Lett.* 12 (2012) 5196–5201.
- ³⁸ K. An, N. Musselwhite, G. Kennedy, V.V. Pushkarev, L.R. Baker, G.A. Somorjai; *J. Colloid Interface Sci.* 392 (2013) 122–128.
- ³⁹ A. S. Gowda, S. Parkin, F. T. lapido; *Appl. Organometal. Chem.* 2012, 26, 86 –93.
- ⁴⁰ S. Dutta, S. De, B. Saha and Md. I. Alam; *Catal. Sci. Technol.*, 2012, 2, 2025–2036.
- ⁴¹ Salla K. Jaatinen, Reetta S. Karinen, Juha S. Lehtonen; *ChemistrySelect* 2017, 2, 51–60.
- ⁴² X. Yang, X. Xiang, H. Chen, H. Zheng, Y. W. Li, Z. Yulei; *ChemCatChem* 2017, 9,3023–3030.
- ⁴³ O. F. Aldosari, S. Iqbal, P. J. Miedziak, G. L. Brett, D. R. Jones, X. Liu, J. K. Edwards, D. J. Morgan, D. K. Knight and G. J. Hutchings; *Catal. Sci. Technol.*, 2016, 6, 234.
- ⁴⁴ D. Wang, D. Astruc; *Chem. Rev.* 2015, 115, 6621–6686.
- ⁴⁵ Pönnhoff, W. *Angew. Chem.*; (1926) 39, 138–143.
- ⁴⁶ J. S. Samec, J. E. Bäckvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, 35, 237.
- ⁴⁷ 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* Wiley-VCH Verlag GmbH, 2016, 14, 351-378.
- ⁴⁸ D. Scholz, C. Aellig, I Hermans, *ChemSusChem*2014,7,268–275.
- ⁴⁹ M. M. Villaverde, T. F. Garetto and A. J. Marchi; *Catal. Commun.*, 2015, **58**, 6– 10.
- ⁵⁰ J. He, S. Yang, A. Riisager, *Catal. Sci. Technol.*, 2018, 8, 790.
- ⁵¹ T. Pasini, A. Lolli, S. Albonetti, F. Cavani, M. Mella, *J. Catal.*, 2014,**317**, 206.
- ⁵² U. Zavyalova, G. Weinberg, W. Frandsen, F. Girgsdies, T. Risse, K. P. Dinse, R. Schloegl, R. Horn; *ChemCatChem*, 2011, **3**, 1779.
- ⁵³ K. Kwapien, J. Paier, J. Sauer, M. Geske, U. Zavyalova, R. Horn, P. Schwach, A. Trunschke, and R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 8774.
- ⁵⁴ P. Panagiotopoulou, N. Martin, D. G. Vlachos, *J. of Mol. Catal. A: Chemical* 392 (2014) 223–228.
- ⁵⁵ P. Panagiotopoulou, D. G. Vlachos, *Appl. Catal. A: General* 480 (2014) 17–24.
- ⁵⁶ L. Grazia, A. Lolli, F. Folco, Y. Zhang, S. Albonetti, F. Cavani, *Catal. Sci. Technol.*, 2016,6, 4418–4427.
- ⁵⁷ L. Grazia, D. Bonincontro, A. Lolli, T. Tabanelli, C. Lucarelli, S. Albonetti, F. Cavani *Catal. Sci. Technol.*, 2018, 8, 790.
- ⁵⁸ K. J. Zeitsch, in *Sugar Series*, Elsevier, 2000, vol. 13, pp.36–74.
- ⁵⁹ T. Ito, J.X. Wang, C.H. Lin, J.H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 5062–5068.

-
- ⁶⁰ T. Shen, J. Tang, C. Tang, J. Wu, L. Wang, C. Zhu, H. Ying; Continuous Microflow Synthesis of Fuel Precursors from Platform Molecules Catalyzed by 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene; *Am. Chem. Soc. Org. Process Res. Dev.* 2017, 21, 890–896.
- ⁶¹ F. Cavani, L. Maselli, S. Passeri, J. A. Lercher, *J. of Catal.*; 2010, 269, 340-350.
- ⁶² T. Kim, R. S. Assary, C. L. Marshall, D. J. Gosztola, L. A. Curtiss, P. C. Stair; *ChemCatChem*; 2011, 3, 1451-1458.
- ⁶³ P. Hellier, P. P. Wells, D. Gianolio, M. Bowker, *top catal.*, 2018, 61, 357–364 .
- ⁶⁴ N. Ballarini, F. Cavani, I. Maselli, S. Passeri, S. Rovinetti, *J. of Catal.*; 256 (2008) 215–225.
- ⁶⁵ M. Hronec, K. Fulajtarová, T. Liptaj; *Appl. Catal. A: General*; 2012, 437-438, 104-111.
- ⁶⁶ N. Ballarini, F. Cavani, L. Maselli, S. Passeri and S. Rovinetti, *J. Catal.*; 2008, 256, 215–225.
- ⁶⁷ F. Cavani, L. Maselli, S. Passeri, J. A. Lercher; *J. of Catal.*; 2010, 269, 340-350.
- ⁶⁸ Y. Nakamura, T. Murayama and W. Ueda, *J. Mol. Catal. A Chem.*; 2014, 394, 137–144.
- ⁶⁹ R. Bouarab, S. Bennici, C. Mirodatos, A. Auroux, Hydrogen Production from the Water-Gas Shift Reaction on Iron Oxide Catalysts, *J. of Catal.*, 2014.
- ⁷⁰ B. Hou, H. Zhang, H. Li, Q. Zhu; *Chin. J. of Chem. Engineering*, 20(1) (2012) 10—17.
- ⁷¹ A. Pineau, N. Kanari, I. Gaballah; *Thermochimica Acta* 447 (2006) 89–100.
- ⁷² L. Gradisher, B. Dutcher, M. Fan, *Applied Energy* 139 (2015) 335–349.
- ⁷³ C. Doornkamp, V. Ponc, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 162 (2000) 19–32.