

**Alma Mater Studiorum - Università di Bologna**

**SCUOLA DI SCIENZE**

**Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”**

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Catalizzatori a base di idrossiapatiti e ossidi basici  
nella reazione di Guerbet**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Luca Scotto d’Antuono

**RELATORE**

**Prof. Fabrizio Cavani**

**CORRELATORI**

**Dott.ssa Giada Innocenti**

**Sessione II**

---

**Anno Accademico 2017-2018**

---



## **PAROLE CHIAVE**

Etanolo

Butanolo

Reazione di Guerbet

Idrossiapatite

CaO, SrO, MgO



## **RIASSUNTO**

Negli ultimi decenni la preoccupazione per l'esaurimento del petrolio e l'inquinamento ambientale hanno catalizzato l'interesse scientifico verso processi sostenibili che utilizzano reagenti rinnovabili, quali le biomasse. In questa cornice, il bioetanolo ha dimostrato di essere una promettente molecola piattaforma, interamente derivante da biomasse, per la sua versatilità. Infatti, può essere utilizzato tal quale come carburante oppure può essere convertito in moltissimi prodotti a più alto valore aggiunto, tra cui il butanolo. Il butanolo è importante in quanto può essere utilizzato come intermedio per produrre molecole ad alto valore aggiunto (tra cui l'anidride maleica), come additivo in prodotti di uso quotidiano oppure come biocarburante. Quest'ultimo utilizzo è di particolare interesse perché consente di non apportare modifiche agli attuali motori delle macchine. Una delle vie per produrre butanolo più interessanti e studiate è la reazione di Guerbet che prevede la condensazione di due molecole di etanolo per coprodurre butanolo e acqua. In questa tesi, la reazione di Guerbet è stata studiata su diversi sistemi catalitici: calcio ossido, stronzio ossido, magnesio ossido impregnato con acido fosforico, calcio e stronzio idrossiapatite. I catalizzatori sono stati preparati per coprecipitazione e caratterizzati tramite analisi XRD, ATR-IR, TPD-NH<sub>3</sub>, TPD-CO<sub>2</sub>, BET, assorbimento di piridina seguito con spettroscopia infrarossa a riflettanza diffusa (DRIFTS). LE performance catalitiche sono state studiate in fase gas e i migliori catalizzatori sono risultati essere la Ca-HAP e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO. La diversa attività catalitica dei vari campioni è stata messa in correlazione con le diverse specie rilevate sulla loro superficie con esperimenti di assorbimento di etanolo seguiti con spettroscopia DRIFTS.

## **ABSTRACT**

In the last decades the concern for petroleum depletion and environment pollution, caused a growing interest towards industrial processes which could employ renewable reagents, such as biomasses. In this context the bio-ethanol, completely originated from biomasses, turned to be a very promising molecule platform because of its versatility; it can have several applications, for example as fuel or it can be converted in different products. Among these derivatives butanol is definitely the most important one: it can be employed as intermediate to produce molecules with higher additional values (i.e. maleic anhydride), as additive in daily products, or as bio-fuel. In particular, employed as bio-fuel, butanol would allow to use the engines of cars exactly the way they are, without perform any alterations. One of the most important synthetic strategy used to produce butanol is Guerbert's reaction, which is based on the condensation of two molecules of ethanol to obtain butanol and water. This thesis work is focused on the application of Guerbert's reaction on different catalytic systems: calcium oxide, strontium oxide, magnesium oxide saturated with phosphoric acid, calcium and strontium hydroxyapatite. In particular the catalysts were prepared through co-precipitation method and characterized through XRD, ATR, TPD-NH<sub>3</sub>, TPD-CO<sub>2</sub>, BET analysis, and pyridine absorption followed by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS). In conclusion, valuating the catalytic performances in gas phase, Ca-HAP and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO resulted to be the best catalysts. In addition each catalytic surface was treated with ethanol and the so-formed species were analyzed through DRIFTS spectroscopy, in order to compare the catalytic activities of the different catalysts.

## SOMMARIO

---

### **CAPITOLO I** **- 1 -**

---

#### **1.1 INTRODUZIONE** **- 1 -**

---

##### **1.1.1 LE BIOMASSE** **- 1 -**

---

##### **1.1.2 L'ETANOLO** **- 3 -**

---

##### **1.1.3 IL BUTANOLO** **- 4 -**

---

##### **1.1.4 LA REAZIONE DI GUERBET** **- 5 -**

---

##### **1.1.5 MECCANISMO REAZIONE DI GUERBET** **- 6 -**

---

##### **1.1.6 CATALIZZATORI ETEROGENI PER LA REAZIONE DI GUERBET** **- 9 -**

---

##### **1.1.7 IDROSSIAPATITI** **- 10 -**

---

##### **1.1.8 OSSIDI BASICI** **- 11 -**

---

### **CAPITOLO II** **- 12 -**

---

#### **2.1 METODOLOGIE SPERIMENTALI** **- 12 -**

---

##### **2.1.1 CATALIZZATORI** **- 12 -**

---

###### **2.1.1.1 Sistema di reazione per la sintesi dei catalizzatori.** **- 13 -**

---

###### **2.1.1.2 Preparazione catalizzatori a base di idrossiapatite.** **- 14 -**

---

###### **2.1.1.3 Preparazione catalizzatori a base di ossidi di magnesio, calcio e stronzio.** **- 14 -**

---

###### **2.1.1.4 Preparazione catalizzatore a base di ossido di magnesio impregnato con acido fosforico.** **- 15 -**

---

##### **2.1.2 CARATTERIZZAZIONE CATALIZZATORI** **- 16 -**

---

##### **2.1.3 BET (BRUNAUER-EMMETT-TELLER)** **- 16 -**

---

##### **2.1.4 ANALISI XRD** **- 18 -**

---

##### **2.1.5 DESORBIMENTO IN PROGRAMMATA DI TEMPERATURA (TPD)** **- 19 -**

---

##### **2.1.6 PRINCIPI SPETTROSCOPIA INFRAROSSA** **- 20 -**

---

##### **2.1.7 SPETTROSCOPIA A RIFLETTANZA TOTALE ATTENUATA** **- 21 -**

---

##### **2.1.8 SPETTROSCOPIA INFRAROSSA IN RIFLETTANZA DIFFUSA** **- 22 -**

---

##### **2.1.9 APPARATO DRIFTS** **- 25 -**

---

###### **2.1.9.1 Analisi acidità siti catalitici mediante DRIFTS** **- 26 -**

---

<b>2.2</b>	<b>L'IMPIANTO</b>	<b>- 28 -</b>
<b>2.3</b>	<b>ELABORAZIONE DATI.</b>	<b>- 29 -</b>
<b>CAPITOLO III</b>		<b>- 30 -</b>
<b>3.1</b>	<b>CARATTERIZZAZIONE CATALIZZATORI</b>	<b>- 30 -</b>
3.1.1	ANALISI BET	- 30 -
3.1.2	ANALISI XRD	- 31 -
3.1.3	ANALISI ATR	- 35 -
3.1.4	ANALISI TPD	- 38 -
3.1.5	ANALISI IR DI PIRIDINA	- 43 -
<b>3.2</b>	<b>REATTIVITÀ DEI CATALIZZATORI</b>	<b>- 45 -</b>
3.2.1	SCREENING TEMPERATURE	- 45 -
3.2.1.1	Reattività Ca-HAP e Sr-HAP e H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /MgO	- 45 -
3.2.1.2	Reattività CaO e SrO	- 49 -
3.2.2	REATTIVITÀ IN FUNZIONE DEL TEMPO DI CONTATTO.	- 51 -
3.2.2.1	Reattività Ca-HAP e Sr-HAP e H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /MgO	- 51 -
3.2.2.2	Reattività CaO e SrO	- 54 -
<b>3.3</b>	<b>CONFRONTI E DISATTIVAZIONE</b>	<b>- 56 -</b>
<b>3.4</b>	<b>DRIFTS</b>	<b>- 61 -</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>		<b>- 68 -</b>



# CAPITOLO I

---

## 1.1 INTRODUZIONE

### 1.1.1 Le biomasse

I combustibili fossili come petrolio, carbone e gas naturale costituiscono la principale risorsa impiegata per soddisfare gli ingenti fabbisogni energetici della società attuale. La seconda rivoluzione industriale ha rappresentato l'inizio dello sfruttamento di queste fonti non rinnovabili e il repentino sviluppo industriale e demografico ne ha notevolmente compromesso la disponibilità e la durata. Negli ultimi anni la preoccupazione di una società ormai totalmente dipendente da queste fonti, oltre al noto problema dell'inquinamento, ha promosso la ricerca e lo sviluppo di nuovi processi per la produzione di energia rinnovabile.

Le biomasse costituiscono probabilmente la più concreta ed immediata fonte di energia rinnovabile disponibile. L'impiego e la produzione di queste fonti sono spesso gestiti da limitazioni etiche, ambientali e sociali. Infatti, è necessario minimizzare l'impatto ambientale ed è particolarmente importante evitare che la loro produzione non entri in competizione con la produzione di materie prime destinate all'uso alimentare.

- 1 -

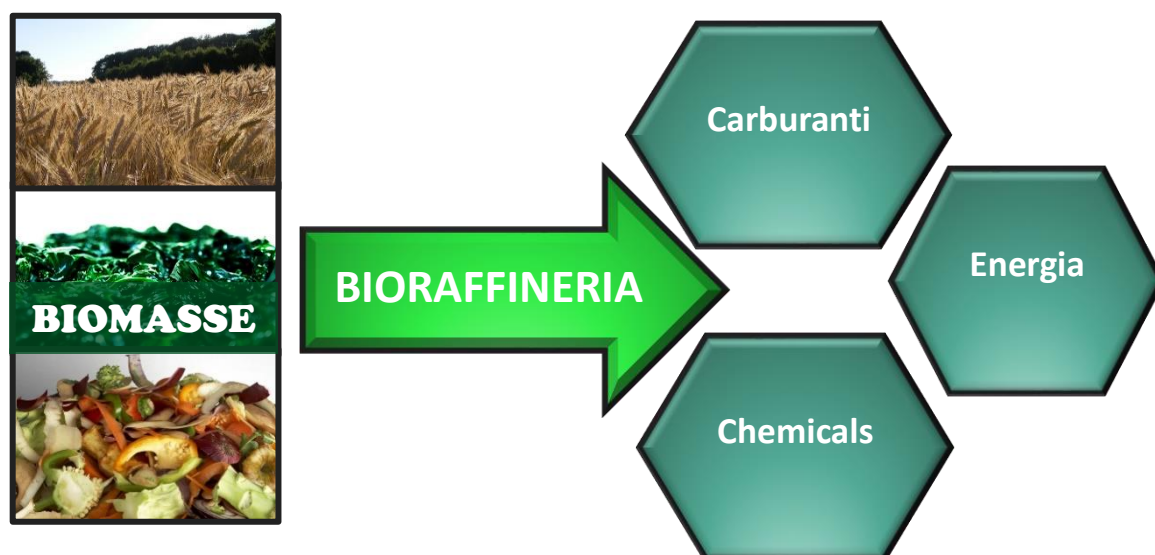


Figura 1 Diagramma Bioraffineria integrata.

Al fine di valorizzare al massimo le differenti componenti delle biomasse si sono sviluppate le bioraffinerie. Il concetto di bioraffineria (**Figura 1**) nasce applicando l'idea di integrare la produzione puramente energetica alla sintesi di biocarburanti e bioprodotto ad elevato valore aggiunto.

I biocarburanti rappresentano una valida alternativa ai combustibili tradizionali derivanti da fonti fossili. La produzione di biofuels si è rinnovata negli anni, nelle biomasse impiegate, consentendo di evitare la competizione con la produzione alimentare. Infatti, la prima generazione di biocombustibili derivata da zucchero, amido, cereali e olio è stata sostituita da biocarburanti di seconda e terza generazione basati su un'ampia alternativa di materie prime, non destinate direttamente o indirettamente all'uso alimentare, come rifiuti organici, scarti lignocellulosici e alghe. Oggigiorno il biodiesel[1], ottenuto dalla transesterificazione degli oli estratti da piante semi ed alghe ed il bioetanolo rappresentano le due classi di combustibili rinnovabili più importanti e diffuse. In uno studio recente, è stato stimato che il mercato delle sostanze chimiche rinnovabili raggiungerà 84,3 miliardi di dollari USA da circa 49 miliardi nel 2015, ed il bioalcol, in particolare l'etanolo, rappresenta la sezione più importante[2].

Il bioetanolo presenta una serie di vantaggi come biocarburante, ha un numero di ottani più elevato (oltre 100) delle benzine tradizionali, un numero di cetano inferiore (minore di 10) e il calore di vaporizzazione più elevato rispetto alla benzina. Si ritiene inoltre che il bioetanolo dia una riduzione del biossido di carbonio del 70% rispetto alla benzina, riducendo anche le emissioni di particolato e di NO<sub>x</sub>. Seppur tali proprietà consentono di ottenere vantaggi di efficienza rispetto alla benzina, il bioetanolo presenta numerosi difetti è igroscopico e questo è probabilmente il principale svantaggio dell'uso di tale biocarburante come carburante per il trasporto. In secondo luogo, il bioetanolo ha anche una bassa densità di energia (oltre il 30% in meno di energia rispetto alla benzina)[3].

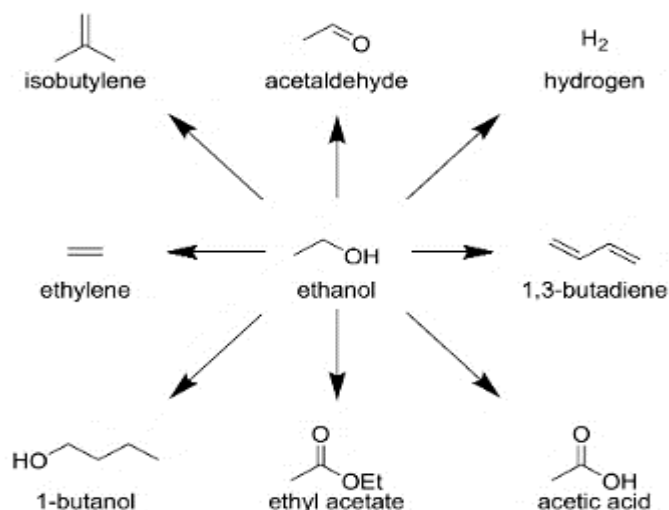
Alcoli più pesanti come il biobutanolo (indicato anche come biogasolina) presentano proprietà più simili a quelle dei combustibili tradizionali. Il butanolo ha circa l'85% del contenuto energetico della benzina (rispetto a meno del 70% del bioetanolo) e i motori esistenti possono impiegarlo come carburante senza alcuna modifica. Inoltre, il biobutanolo ha una bassa pressione di vapore ed è quindi più facile e sicuro da maneggiare, è anche meno igroscopico rispetto all'etanolo[3]. Grazie alle sue interessanti proprietà il butanolo ha il potenziale per diventare uno dei biocarburanti chiave del futuro[4]. Il numero di ottano e la densità energetica, essendo parametri che servono a valutare la bontà di un carburante, sono messi a confronto in **Tabella 1**, per gasolio, etanolo e butanolo[4].

**Tabella 1** Proprietà da carburante di gasolio, etanolo e 1-butanolo.

	<i>Densità energetica</i> <i>[MJ/l]</i>	<i>Numero di ottano</i>
<i>Gasolio</i>	32.5	91-99
<i>Etanolo</i>	21.2	129
<i>1-Butanolo</i>	29.2	96

### 1.1.2 L'etanolo

L'etanolo (alcool etilico, mp -114°C, bp 78.4 °C), è un liquido incolore, solubile in acqua. Storicamente ricavato per via sintetica attraverso l'idrolisi dell'etilene catalizzata da acido solforico oppure dalla reazione in fase vapore tra acqua ed etilene su catalizzatori eterogenei. Può essere prodotto dalla fermentazione alcolica di saccarosio o zuccheri semplici, che possono essere ricavati da biomasse di seconda generazione con costi contenuti e in notevoli quantità. Il processo per via chimica è abbastanza semplice e relativamente economico partendo da reagenti non molto costosi, la produzione per via fermentativa seppur più complessa è in concorrenza con quella tradizionale. Infatti, si stima che al giorno d'oggi il 90% dell'etanolo sul mercato è prodotto per via fermentativa a partire da zuccheri[5]. La produzione di bioetanolo (105 miliardi di litri nel 2011) è notevolmente aumentata negli ultimi anni, poiché il processo di produzione è stato studiato approfonditamente e migliorato in paesi come USA e Brasile[5]. L'etanolo viene prodotto principalmente per essere impiegato come biocarburante, infatti, circa il 67% del bioetanolo prodotto è utilizzato come carburante alternativo alle fonti fossili[6]. Inoltre, la possibilità di utilizzare l'alcol etilico come reagente "green" in processi a basso impatto ambientale, lo rendono una valida alternativa a building block "tradizionali" derivati da fonti fossili come l'etilene[7]. In **Figura 2**[5] sono riportati i principali prodotti a valore aggiunto che si possono ottenere dalla trasformazione di etanolo.



**Figura 2** Possibili bulk chemicals derivanti dall'etanolo.

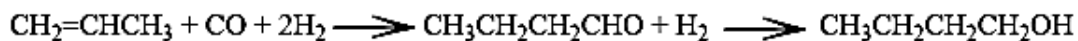
### 1.1.3 Il butanolo

Il butanolo, è un alcol con formula molecolare C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, viene ricavato da materie prime diverse come il petrolio, il gas naturale, il carbone e le biomasse. Quest'alcol può essere usato con intermedio in diverse sintesi, come solvente, come additivo per carburanti ed è anche considerato un potenziale carburante.

Nella prima metà del XX secolo il butanolo veniva principalmente ricavato da processi fermentativi che partivano da canna da zucchero e coltivazioni cerealicole; la fermentazione ABE, rappresenta il primo metodo di produzione industriale di butanolo. Il processo viene così denominato poiché i principali prodotti derivanti dalla fermentazione anaerobica, condotta con l'ausilio del batterio *Clostridium Acetobutylicum*, sono Acetone, Butanolo, Etanolo[8], ottenuti rispettivamente nel rapporto 3/6/1. Il processo ABE era un processo in batch, e cominciò ad essere sostituito da processi petrolchimici a partire dal 1960, che risultavano più economici e meno complessi.

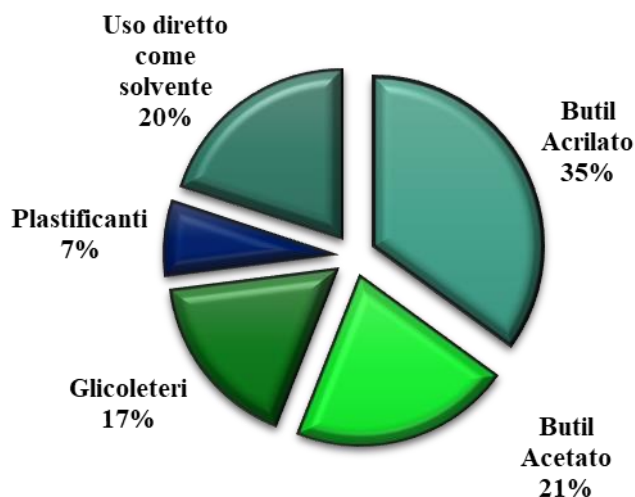
I principali processi di sintesi del butanolo da idrocarburi fossili sono l'idroformilazione, e le idratazioni dei n-buteni [9].

L'OXO- sintesi, detta anche idroformilazione, è una reazione di accoppiamento di olefina con monossido di carbonio, che in presenza di idrogeno porta alla formazione dell'aldeide superiore che poi viene idrogenata all'alcol corrispondente. Per la produzione di butanolo si parte da propilene, dal quale si ottiene la butirraldeide e successivamente il butanolo (**Figura 3**).



**Figura 3** Idroformilazione e idrogenazione del propene.

Più della metà del butanolo prodotto viene impiegato per la sintesi di butil acrilato e butil acetato, impiegati nella produzione di vernici. Altri usi del butanolo sono riportati nel **Grafico 1**[10].



**Grafico 1** Utilizzi del butanolo.

### 1.1.4 La reazione di Guerbet

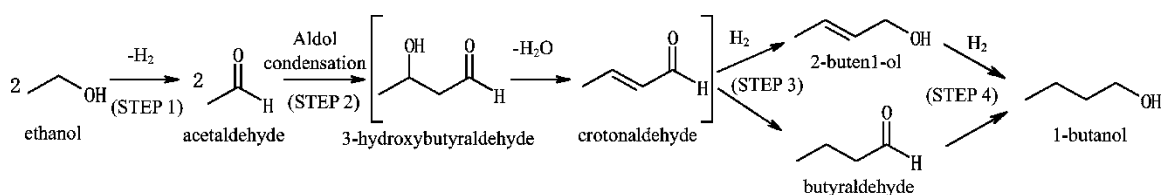
La reazione di Guerbet fu riportata da Marcel Guerbet nel 1899 in una rivista francese[11], è una condensazione catalitica di due molecole alcoliche a catena corta a dare alcoli con la coproduzione di una molecola d'acqua; l'alcool finale, ha un più alto peso molecolare e può essere ramificato o lineare a seconda dei reagenti iniziali impiegati. Negli ultimi anni, l'interesse della ricerca per questa reazione è cresciuto notevolmente, poiché rappresenta la possibilità di valorizzare piccole molecole alcoliche ottenute da processi biologici in prodotti a più alto valore aggiunto. Inizialmente la reazione fu proposta in condizioni omogenee ma studi successivi hanno dimostrato la possibilità di effettuarla anche in condizioni eterogenee, la realizzazione della reazione in fase gas su catalizzatore solido, oltre a presentare i classici vantaggi di separazione del catalizzatore dai prodotti; consente di raggiungere temperature più elevate e di lavorare a pressione atmosferica. Il sistema catalitico da quanto si apprende dalla ricerca in letteratura deve essere polifunzionale e presentare proprietà sia acido/basiche sia di idrogenazione e deidrogenazione[12]. Ai fini di questo lavoro di tesi, la reazione di Guerbet sarà ulteriormente discussa, soffermandosi

Sulla condensazione di etanolo in fase gas su catalizzatori solidi, considerando il butanolo il prodotto di maggior interesse.

### 1.1.5 Meccanismo reazione di Guerbet

Il meccanismo per la reazione di Guerbet è ancora oggetto di dibattito per la comunità scientifica, infatti in letteratura sono proposti due meccanismi alternativi. La maggior parte delle pubblicazioni documenta il meccanismo tramite condensazione aldolica [12]. Tuttavia, recentemente è stato proposto un meccanismo che prevede la condensazione diretta di due molecole di etanolo[13].

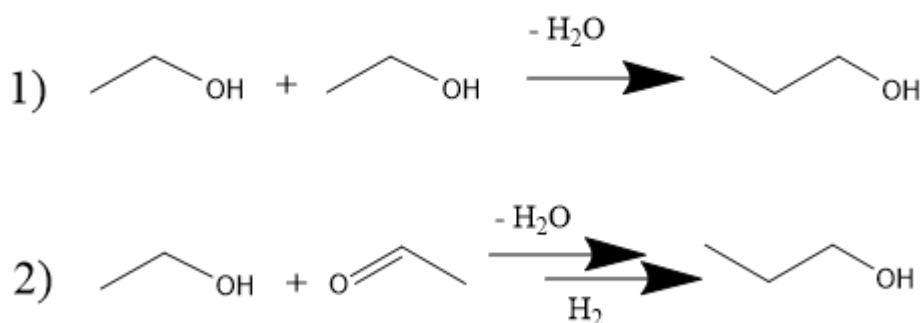
La via di sintesi a partire da etanolo, più accettata dalla comunità scientifica prevede una prima deidrogenazione ad acetaldeide, seguita dalla condensazione aldolica con il rilascio di una molecola d'acqua. Negli ultimi step la crotonaldeide subisce una doppia idrogenazione a dare butanolo (**Figura 4**)[5,12].



**Figura 4** Lo schema di reazione più comunemente accettato per la reazione di Guerbet da etanolo[14].

L'idrogenazione si crede avvenga tramite un meccanismo di H-transfer come la reazione Meerwein-Ponndorf-Velery (MPV)[13], ma non è ancora escluso che l'idrogeno generato nel primo step potrebbe avere un ruolo nelle idrogenazioni successive. Le osservazioni fatte da Gines e Iglesia[15], dimostrerebbero che è altamente improbabile che la fonte di idrogenazione sia l'idrogeno prodotto in situ avvalorando la tesi del meccanismo di H-transfer.

Recenti studi termodinamici hanno proposto un meccanismo per la reazione di Guerbet, in particolare Meunier et al.[16], fanno riferimento a due percorsi di reazione contemporanei (**Figura 5**), il percorso principale (diretto) prevede la condensazione di due molecole di etanolo senza intermedi gassosi, il percorso secondario comporta una condensazione di una molecola di etanolo con una di acetaldeide (prodotto di deidrogenazione dell'etanolo) a formare, crotil alcol che successivamente viene convertito a butanolo mediante H-tranfer con l'etanolo.



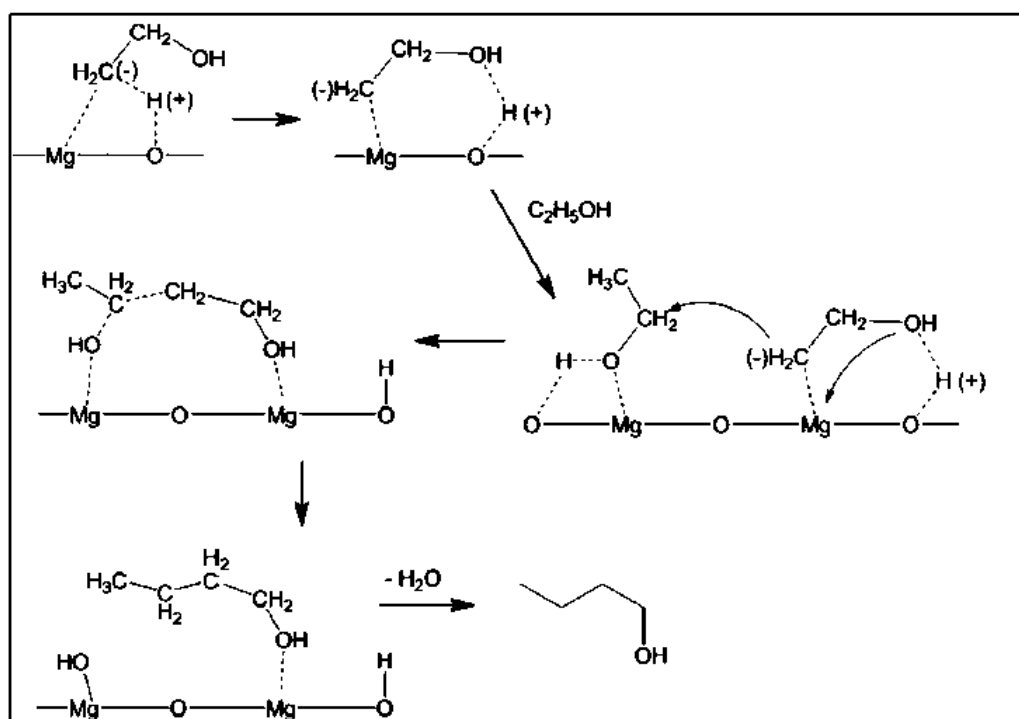
**Figura 5** Coupling diretto dell'etanolo.

Nel 1993 C.Young e Z.Y. Meng furono i primi a proporre un meccanismo, di condensazione diretta di due molecole di etanolo per formare 1-butanolo su zeoliti di cationi alcalini. Nel testo gli autori sostengono che l'acetaldeide rappresenti solo un sottoprodotto di reazione. Questa teoria è stata supportata da una pubblicazione del 1998 di Gines e Iglesia[15], nello studio si propone la possibile formazione di un carbanione mediante la deprotonazione del gruppo metilico. Il catalizzatore impiegato era un ossido a base di (MgCeOx) drogato con Cu e K, e grazie all'utilizzo di traccianti isotopici hanno stabilito che le reazioni di condensazione possono procedere attraverso reazioni dirette dell'etanolo senza la formazione di acetaldeide come intermedio di reazione.

Nel 2003 Ndou et al.[17], pubblicano un lavoro sulla dimerizzazione dell'etanolo a butanolo su ossidi. Gli autori suggeriscono che l'acetaldeide non è un importante intermedio nella sintesi del butanolo da etanolo. Ritengono, per di più possibile il meccanismo di auto-accoppiamento dell'etanolo proposto da Yang e Meng, ma non quello di condensazione diretta di una molecola di etanolo con una di acetaldeide. Inoltre, sostengono che l'acetaldeide partecipi a una reazione di condensazione aldolica con

conseguente formazione della crotonaldeide, affermando che neanche quest'ultima sia un intermedio nella formazione di butanolo da etanolo.

Recentemente, Chieragato et al[13], hanno descritto un meccanismo per la condensazione diretta di etanolo a dare butanolo, impiegando magnesio ossido come catalizzatore in un reattore a letto fisso a 350°C. Nel loro lavoro è stato studiato a fondo l'adsorbimento della molecola di etanolo sul MgO, con calcoli di modellazione DFT, spettroscopia infrarossa e test di reattività. Gli autori sostengono che la reazione di Guerbet proceda attraverso la condensazione diretta di due molecole di etanolo, con la formazione di un carbanione dell'etanolo che reagisce con un'altra molecola di etanolo formando butanolo ed acqua. Il meccanismo proposto in questo lavoro (**Figura 6**) avvalorava il meccanismo proposto da Meunier et al[16] che era principalmente basato solo su calcoli termodinamici.



**Figura 6** Meccanismo di reazione ipotizzato per la sintesi di 1-butanol da etanolo su MgO.



### 1.1.6 Catalizzatori eterogenei per la reazione di Guerbet

Per la reazione di Guerbet, è stata studiata un'ampia gamma di sistemi catalitici eterogenei[12]. Tra il 1930 e il 1940, vengono pubblicati i primi brevetti riguardanti catalizzatori eterogenei per la condensazione di Guerbet, tutti descrivono l'impiego di miscele di ossidi metallici come MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and CuO con temperature comprese tra i 200 e i 300 °C [18]. Successivamente nel 1953[19] viene riportato il coupling di differenti alcool su catalizzatori a base di soda lime tra i 375 e 580 °C.

Tra il 1956 e 1970, numerosi brevetti descrivono come sali di metalli alcalini con l'aggiunta di un agente di deidrogenazione come rame o nichel promuovevano la condensazione di vari alcol [20–23]. In seguito, altri lavori dimostravano effettivamente che catalizzatori di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con sali di metalli alcalini e metalli del gruppo 10, erano efficaci nella condensazione di differenti alcoli.

Dalla letteratura brevettuale è evidente che il catalizzatore per la reazione di condensazione di due alcoli deve avere due caratteristiche principali. La prima è legata all'acidità e basicità dei catalizzatori. La seconda è la capacità di promuovere la deidrogenazione e l'idrogenazione alle temperature di reazione. Tipicamente metalli come platino, nichel e rame sono noti per essere ottimi catalizzatori per la deidrogenazione/idrogenazione, ma per la deidrogenazione degli alcoli si è dimostrata l'efficacia anche di alcuni non metalli, come il MgO.

Soffermandosi sulla reazione che da etanolo produce butanolo, si riscontrano numerose difficoltà e il raggiungimento di un'elevata selettività è estremamente impegnativo. Poiché l'etanolo risulta essere un substrato particolarmente difficile da deidrogenare, inoltre la condensazione aldolica dell'acetaldeide, quando si utilizza un catalizzatore basico, è difficile da controllare e spesso porta alla formazione di oligomeri e altri prodotti pesanti [24]. La conversione dell'etanolo in butanolo può essere ottenuta attraverso una vasta varietà di catalizzatori, come ossidi di metalli alcalino terrosi, ossido di magnesio[17], idrossiapatiti [25].

Nei capitoli seguenti si è focalizzata l'attenzione sulle idrossiapatiti e gli ossidi basici come catalizzatori per la reazione di Guerbet, in quanto oggetto di studio di questo lavoro di tesi.

### 1.1.7 Idrossiapatiti

Le idrossiapatiti,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , sono materiali noti come catalizzatori acido-base e possiedono entrambe le tipologie di sito con la peculiare caratteristica che questi sono contenuti in un unico reticolo cristallino. Il rapporto molare Ca/P stechiometrico è circa 1,67, ma i raggi ionici degli elementi che costituiscono la HAP consentono al composto di trovarsi anche in forme non stechiometriche con il rapporto molare Ca/P che può variare nell'intervallo tra 1,50 e 1,67.

Tsuchida et al. hanno studiato la reazione di Guerbet di etanolo su HAP a 300 °C utilizzando catalizzatori di diverso Ca / P rapporti molari[25,26], i risultati ottenuti sono riportati in **Tabella 2**. Questi sono stati preparati controllando il pH della soluzione durante la sintesi. Gli autori hanno analizzato la distribuzione di siti acidi e basici al variare del rapporto di Ca/P dell'HAP.

**Tabella 2** Selettività, di 1-Butanolo, Etilene e 1,3-Butadiene su CA-HAP con differenti rapporti molari di Ca/P. Tutte le selettività sono calcolate al 20% di conversione.

Ca/P rapporto molare		1.59	1.62	1.65	1.67
Selettività [%]	1-Butanolo	0.0	49.0	67.3	70.7
	Etilene	82.4	7.7	0.9	0.5
	1,3-Butadiene	0	4.9	1.0	0.7

- 10 -

La proprietà di catalizzatore di deidrogenazione risulta influenzata dal Ca/P, e quindi dai siti acidi e basici. In seguito ad esperimenti di adsorbimento di  $\text{CO}_2$  e  $\text{NH}_3$  risulta che idrossiapatiti con un contenuto di calcio inferiore a quello stechiometrico hanno una densità più alta di siti acidi [27]. In conclusione, gli autori sostengono che catalizzatori di HAP possono essere usati per la sintesi altamente selettiva di n-butanolo e 1,3-butadiene da etanolo semplicemente controllando il rapporto molare Ca/P del catalizzatore, senza l'aggiunta di metalli nobili, metalli di transizione, o alogeni.

Nel 2011 Ogo et al.[14], scoprirono che sostituendo il Ca con Sr ( stronzio idrossiapatite), la selettività della reazione nei confronti del n-butanolo aumentava al contrario la sostituzione del fosfato con lo ione vanadato, peggiorava le prestazioni favorendo la disidratazione dell'etanolo.

L'importanza della bifunzionalità acido-base del catalizzatore è stata confermata anche da studi condotti da S. Hanspal et al.[28], che hanno dimostrato che l'HAP è circa 3 volte più attivo nella reazione di Guerbet rispetto a  $\text{MgO}$ , considerando la stessa superficie per entrambi i catalizzatori ( $35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

In conclusione, l'impiego di Ca e Sr – Idrossiapatiti per la reazione di condensazione dell'etanolo è riportato in differenti articoli e brevetti, i risultati migliori in selettività per il butanolo si ottengono con la Sr-HAP.

### **1.1.8 Ossidi basici**

Una vasta gamma di ossidi basici sono stati testati come catalizzatori eterogenei per la reazione di Guerbet. In particolare, ossidi di metalli alcalino-terrosi, il magnesio ossido grazie alle sue prestazioni risulta essere il più studiato.

Negli anni 90 Ueda et al. [29,30], riportano un interessante lavoro dove dimostrarono che il MgO era un ottimo catalizzatore per la reazione di condensazione tra metanolo e etanolo. Ndou et al. [17], hanno studiato le prestazioni catalitiche di differenti ossidi tra cui MgO, CaO e BaO. Inoltre, nello studio vengono riportati anche test catalitici effettuati su MgO supportato su SiO<sub>2</sub>, così come l'aggiunta di ioni di Ca e Ba o di metalli di transizione (Zn, Ce, Zr, Pb, Sn) a MgO. Dai risultati ottenuti il magnesio ossido puro presentava prestazioni migliori. In altri lavori pubblicati da T. Tsuchida et al. [27], la reazione a partire da etanolo è stata effettuata su MgO e CaO. Per il magnesio ossido è stata dimostrata una selettività in butanolo dieci volte superiore e una selettività inferiore rispetto all'etilene. Tuttavia, la maggiore attività catalitica del magnesio ossido potrebbe essere dovuta alla differenza in area superficiale tra MgO e CaO, 166 m<sup>2</sup>\*g<sup>-1</sup> e 6 m<sup>2</sup>\*g<sup>-1</sup>, rispettivamente.

## **CAPITOLO II**

---

### **2.1 METODOLOGIE SPERIMENTALI**

#### **2.1.1 Catalizzatori**

In questa tesi, sono stati sintetizzati e testati i seguenti catalizzatori per la reazione di Guerbet:

- Calcio idrossiapatite;
- Stronzio idrossiapatite;
- Magnesio ossido, impregnato con acido fosforico;
- Stronzio ossido;
- Calcio ossido.

I catalizzatori sono stati sintetizzati per co-precipitazione, questa tecnica rappresenta uno dei principali metodi di sintesi, adatta anche a livello industriale[31], per la sintesi di catalizzatori eterogenei. Infatti, variando e controllando opportunamente i parametri di sintesi quali temperatura, pH e velocità di sgocciolamento è possibile ottenere composti con differenti proprietà fisiche e chimiche.

Il magnesio ossido è stato utilizzato come supporto, infatti è stato successivamente impregnato con  $H_3PO_4$  per mezzo di un'impregnazione IWI (Incipient Wetness Impregnation).

### 2.1.1.1 Sistema di reazione per la sintesi dei catalizzatori.

Per la sintesi dei catalizzatori è stato adottato il sistema di reazione riportato in **Figura 7**.



**Figura 7** Sistema sintesi catalizzatori

Le reazioni sono state condotte in un pallone di vetro a tre colli nel quale è stata inserita un'ancoretta magnetica per consentire una vigorosa agitazione della miscela reagente. La temperatura del sistema è stata mantenuta costante al valore desiderato per mezzo di un bagno di olio di silicone. Il pH, è stato monitorato utilizzando un pH-metro (Eutech pH 700) e regolato tramite l'aggiunta di una soluzione basica, a seconda della sintesi, di ammoniaca o di idrossido di sodio. La soluzione contenente i cationi è stata sgocciolata in quella contenente gli anioni.

### 2.1.1.2 Preparazione catalizzatori a base di idrossiapatite.

Le idrossiapatiti ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ,  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) sono state sintetizzate tramite una co-precipitazione a pH controllato, attenendosi alle condizioni operative riportate nella procedura descritta da Tsuchida et al [26].

**Tabella 3** - Condizioni operative sintesi catalizzatori

<b>Prodotto</b>	<b>Reagenti</b>		<b>Temp</b> (°C)	<b>pH</b>	<b>Temp</b> <b>calcinazione</b> (°C)
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	60	10.50	600
$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	60	10.50	600

Inizialmente sono state preparate due soluzioni acquose contenenti una il nitrato del metallo corrispondente e l'altra la soluzione di ioni fosfato, alle concentrazioni desiderate. Successivamente la soluzione di nitrato è stata lentamente sgocciolata nell'altra mantenendo il pH costante a 10.50. Il sistema è stato posto a reflusso per 24h a 60°C. Il precipitato ottenuto è stato filtrato, lavato con 5 litri di acqua distillata tiepida e seccato in stufa a 140°C tutta la notte. I precursori ottenuti sono stati calcinati a 600°C per 2h, con una rampa di riscaldamento di 10°C/min per ottenere l'HAP desiderata.

- 14 -

### 2.1.1.3 Preparazione catalizzatori a base di ossidi di magnesio, calcio e stronzio.

Il MgO, è stato preparato eseguendo una co-precipitazione a pH controllato. Inizialmente una soluzione acquosa di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  alla concentrazione desiderata è stata riscaldata a 60°C e il pH è stato portato al valore di 10.5 con l'aggiunta di  $\text{HNO}_3$ . Successivamente una soluzione del sale nitrato corrispondente al metallo opportuno è stata gocciolata all'interno della prima. Durante tutta la durata della precipitazione, la soluzione è stata titolata a pH 10,5 servendosi di una soluzione 3M di NaOH. Il precipitato ottenuto è stato filtrato e lavato con acqua distillata tiepida, seccato in stufa a 80 °C per tutta la notte. Successivamente è stato calcinato a 450°C per 3h, con una rampa di riscaldamento di 10°C/min. La sintesi di SrO e CaO, è stata eseguita, con la stessa procedura a partire da precursori differenti nelle condizioni indicate in **Tabella 4**.

**Tabella 4** Condizioni operative sintesi catalizzatori

MgO, CaO e SrO.

<b>Prodotto</b>	<b>Reagenti</b>		<b>Temp</b> (°C)	<b>pH</b>	<b>Temp</b> <b>calcinazione</b> (°C)
MgO	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	60	10.50	450
CaO	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	70	11.40	700
SrO	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sr(OH) <sub>2</sub>	70	11.40	900

#### ***2.1.1.4 Preparazione catalizzatore a base di ossido di magnesio impregnato con acido fosforico.***

Per ottenere il catalizzatore H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO 5% w/w è stata impiegata la tecnica di impregnazione IWI. Questa tecnica prevede inizialmente la valutazione del punto di fango e successivamente l'impregnazione con la quantità di soluzione corrispondente al volume calcolato. Il punto di fango è definito come il rapporto tra la quantità di acqua (mL) e il peso in grammi di supporto. Per il campione in esame il valore del punto di fango è 4,055 mL/g. 5 g di supporto sono stati impregnati con 20.3 mL di una soluzione 0.01 M di acido fosforico. Il prodotto ottenuto è stato seccato in stufa per 5h ad 80 °C e calcinato a 450°C per 5h.

## 2.1.2 Caratterizzazione catalizzatori

I catalizzatori ottenuti sono stati caratterizzati con differenti tecniche al fine di determinarne le proprietà fisiche e chimiche:

- BET (Brunauer Emmet Teller)
- XRD (diffrazione a raggi X)
- ATR (spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata)
- TPD (desorbimento in programmata di temperatura)
- Chemisorbimento di piridina
- DRIFTS (spettroscopia infrarossa a riflettanza diffusa)

## 2.1.3 BET (Brunauer-emmett-teller)

La valutazione dell'area superficiale è considerata una caratterizzazione fondamentale per i catalizzatori eterogenei, influenzando direttamente l'attività catalitica.

Il fisisorbimento di N<sub>2</sub>, è stato effettuato tramite un Sorpty 1750 Fision, che utilizza il modello di adsorbimento BET a singolo punto. Il metodo BET, si basa sull'omonima equazione e consente, tramite la valutazione di una isoterma di adsorbimento fisico di uno strato di gas monomolecolare, di ottenere il valore dell'area BET, così definita poiché è basata su una semplificazione del modello di adsorbimento fisico. Pertanto, il valore ottenuto presenta un errore e non riproduce una misura assoluta ma empirica.

Il modello BET si basa sulle seguenti assunzioni:

- Adsorbimento multistrato, ogni molecola adsorbita può rappresentare una nuova superficie di adsorbimento.
- Superficie uniforme.
- Il calore di adsorbimento per il primo strato è maggiore di quello degli strati successivi.
- Il calore di adsorbimento per gli strati successivi è uguale al calore di liquefazione.
- Le interazioni laterali delle molecole adsorbite sono ignorate.

Lo strumento valuta il numero di molecole di azoto adsorbite come strato monomolecolare sul solido, applicando le sopraindicate semplificazioni e misurando il volume e la pressione di desorbimento. Tenendo presente l'area occupata da una singola molecola di azoto è in grado di fornire il valore totale dell'area superficiale del solido occupata dal gas.



L'equazione che correla il volume del monostato di gas con la pressione di adsorbimento è:

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m} \cdot \frac{P}{P_s}$$

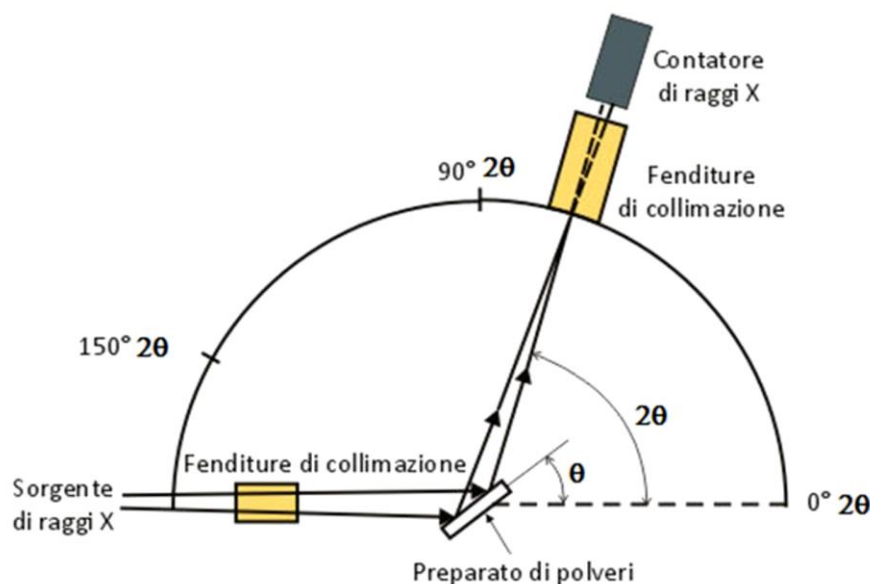
Dove P indica la pressione, V il volume di gas adsorbito, P<sub>s</sub> è la tensione di vapore del gas che viene adsorbito e V<sub>m</sub> indica il volume corrispondente all'adsorbimento di un monostato del gas. La misura è effettuata sottovuoto e a basse temperature, condizioni che favoriscono l'adsorbimento fisico. Operativamente l'analisi viene eseguita depositando una quantità nota di campione in un apposito reattore in vetro, posto all'interno di un forno: in primo momento viene fatto il vuoto fino a 4 mbar, successivamente si accende il forno e si raggiunge la temperatura di 150°C, che consente di desorbire tutte le impurezze e le molecole di acqua presenti sul solido. Il campione viene poi posto in un bagno di azoto liquido a (77K), proprio perché il massimo di adsorbimento è ottenuto a temperature vicine a quella di condensazione dell'adsorbato, e sottoposto a pulsi di azoto. Dal volume di azoto adsorbito, lo strumento assegna il valore dell'area superficiale in m<sup>2</sup>, che poi successivamente può essere normalizzato dividendo il valore ottenuto per la massa di campione caricata.

## 2.1.4 Analisi XRD

L'analisi di diffrazione ai raggi X su polveri è tra le principali tecniche di analisi utilizzate per la caratterizzazione di materiali solidi. Rappresenta un metodo veloce per confermare che dalla sintesi si è ottenuto il prodotto desiderato, pertanto in catalisi questa tecnica può essere impiegata per il controllo dei vari step di preparazione dei catalizzatori solidi. Questa analisi si fonda sulla legge di Bragg ( $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ ), e consente di calcolare la distanza tra i piani cristallini del solido analizzato. Successivamente, nota la composizione elementare del campione, tramite un software è possibile confrontare le linee di diffrazione ottenute con il database ICDD (International Centre for Diffraction Data) e quindi identificare la fase del cristallo e di conseguenza il composto corrispondente.

Il diffrattometro verticale Philips X'Pert, utilizzato per le analisi, è costituito da un tubo a raggi X che funge da sorgente, fornendo la radiazione Cu K $\alpha$  che viene monocromatizzata mediante un filtro di nichel, ( $\lambda = 0.15418$  nm), e collimata. A questo punto la radiazione colpisce il campione in polvere precedentemente montato su un apposito porta-campione. Infine, il rivelatore di raggi X, montato su un braccio, ruota attorno al campione raccogliendo i raggi diffratti.

Lo schema dello strumento è riportato in **Figura 8**.



**Figura 8** Schema di un diffrattometro per polveri. In questa immagine il porta-campione ruota di un angolo  $\theta$ , mentre il braccio su cui è montato il rivelatore ruota di un angolo  $2\theta$ .

### 2.1.5 Desorbimento in programmata di temperatura (TPD)

In catalisi eterogena un fattore importante che influenza la reattività del sistema catalitico è la quantità di siti catalitici disponibili sulla superficie del catalizzatore, per la determinazione di questo parametro si utilizza la tecnica TPD.

La tecnica del TPD consiste nell'adsorbimento di una sostanza gassosa trasportata sulla superficie catalitica per mezzo di un gas di trasporto inerte e nel successivo desorbimento in funzione della programmata di temperatura.

Da questa caratterizzazione si possono monitorare differenti parametri come:

- Il grado di copertura iniziale dell'adsorbato,
- La temperatura di adsorbimento,
- La velocità di riscaldamento durante il desorbimento.

Con la tecnica TPD si possono ottenere differenti informazioni come:

- Determinazione dell'attività specifica (velocità di adsorbimento),
- La concentrazione dei siti attivi e la loro attività specifica,
- Misure di area superficiale,
- Determinazione dell'energia di legame e stato di legame delle molecole adsorbite.

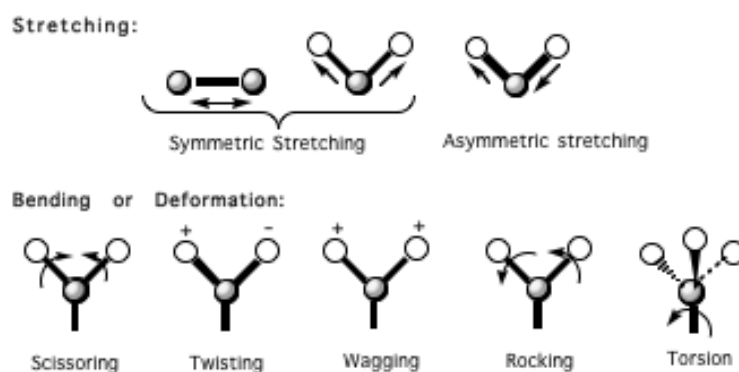
Ad esempio, a seconda della molecola sonda impiegata, si può calcolare la quantità di siti acidi o basici. Per la caratterizzazione dei siti basici è stata impiegata la  $\text{CO}_2$  come molecola sonda, per quelli acidi  $\text{NH}_3$ . Il desorbimento è stato monitorato con un rivelatore a conducibilità termica (TCD). La limitazione principale di tale tecnica è che essa non riesce a differenziare la natura dei siti acido/base secondo la teoria di Brønsted-Lowry o la teoria di Lewis.



**Figura 9** Strumento per l'analisi in TPD per la determinazione di siti acidi e basici dei catalizzatori.

## Principi spettroscopia infrarossa

La spettroscopia infrarossa (IR) è una tecnica di assorbimento spettroscopico con differenti applicazioni in analisi quantitative e qualitative. La regione dello spettro elettromagnetico, con valori di numero d'onda compresi tra  $12800$  e  $10\text{ cm}^{-1}$ , corrisponde alla radiazione infrarossa. Tuttavia, lo spettro infrarosso è normalmente suddiviso in tre zone, denominate vicino, medio e lontano infrarosso. La regione del medio infrarosso, tra i  $4000$  e i  $400\text{ cm}^{-1}$  è quella maggiormente impiegata nelle tecniche di analisi IR. L'energia della radiazione infrarossa non è sufficiente a provocare transizioni di tipo elettronico come nel caso di assorbimento di radiazioni visibili e ultraviolette. L'assorbimento della luce IR quindi, provoca principalmente moti vibrazionali e rotazionali degli atomi come stretching, bending, wagging, rocking, twisting ecc. illustrati in **Figura 10** [32].



**Figura 10** Modi vibrazionali delle molecole.

Per ottenere uno spettro IR è necessario che durante la transizione vibro-rotazionale vari il momento di dipolo della molecola. Di conseguenza, specie omonucleari come  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , non hanno vibrazioni IR permesse e quindi non assorbono nell'IR.

Il numero di modi normali di vibrazione di una molecola dipende dal grado di libertà del sistema. In particolare:

- Per molecole non lineari formate da  $N$  atomi, in base all'orientamento lungo i tre assi cartesiani sono possibili  $3N-6$  modi vibrazionali, cioè  $3N$  gradi di libertà meno 3 di traslazione e 3 di rotazione;
- Per molecole lineari i modi vibrazionali, invece, sono  $3N-5$  perché la rotazione attorno l'asse principale non provoca nessun cambiamento in energia rotazionale quindi non viene preso in considerazione nel calcolo del numero di modi vibrazionali;

- Per i solidi i modi di vibrazione sono diversi rispetto a quelli dei liquidi o dei gas perché gli atomi nel solido non sono liberi di traslare e ruotare; in questo caso i modi vibrazionali sono  $3N-3$ , dove  $3N$  è il numero di atomi nella cella primitiva (reticolo di Bravais) e 3 è il numero di traslazioni della cella nello spazio 3D.

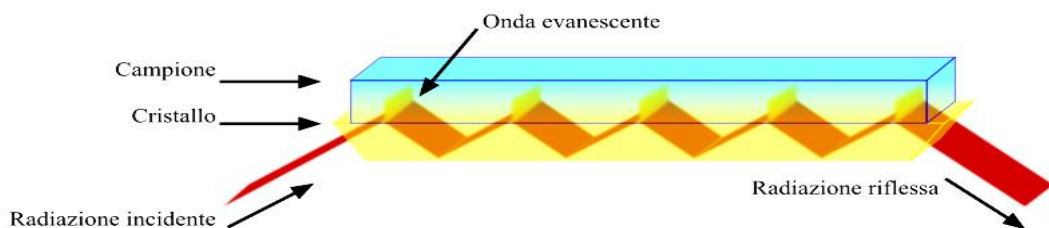
La spettroscopia infrarossa, è stata tra le prime tecniche impiegate per la caratterizzazione dei catalizzatori e si differenzia in un'ampia gamma di possibili applicazioni. In particolare, si può sfruttare la facilità e la velocità della tecnologia ATR, oppure può essere impiegata in analisi di tipo DRIFTS-MS per la comprensione dei fenomeni che avvengono sulla superficie dei catalizzatori, la caratterizzazione dei siti catalitici con l'uso di particolari molecole sonda. Un ulteriore vantaggio di questa tecnica risiede nella possibilità di uno studio in operando del sistema catalitico, rendendo possibile l'estrapolazione di meccanismi di reazione in catalisi eterogenea.

### **Spettroscopia a riflettanza totale attenuata**

La spettroscopia a riflettanza totale attenuata è una tecnica usata per ottenere gli spettri IR di campioni difficili da trattare, quali solidi a bassa solubilità, materiali polimerici, polveri. La tecnica sfrutta il fenomeno fisico per il quale quando un fascio di luce si propaga da un mezzo otticamente più denso ad uno a densità inferiore, viene riflesso. La frazione del fascio incidente che è riflessa aumenta con l'angolo di incidenza, esiste un angolo di incidenza, detto angolo critico, superato il quale si verifica il fenomeno della riflessione totale interna. Il fascio durante il processo di riflessione, penetra per un piccolo tratto nel mezzo con indice di rifrazione minore. La profondità della penetrazione dipende dalla lunghezza d'onda, dall'indice di rifrazione dei due materiali e dall'angolo di incidenza del fascio, la radiazione che penetra è chiamata onda evanescente.

L'esecuzione di questa analisi è molto semplice il campione viene pressato a contatto con la superficie di un cristallo, trasparente all'IR con alto indice di rifrazione (ZnSe o Ge), la radiazione IR entra nel cristallo, e si riflette molte volte penetrando all'interno del campione, se quest'ultimo assorbe la radiazione evanescente, dopo molte riflessioni l'intensità dell'onda risulterà attenuata in corrispondenza delle lunghezze d'onda delle

bande di assorbimento. L'onda all'uscita del cristallo viene poi analizzata permettendo di ottenere lo spettro ATR-IR.

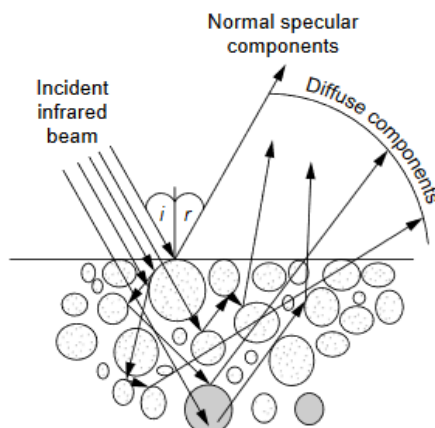


**Figura 11** Schema funzionamento analisi ATR[33].

### **Spettroscopia infrarossa in riflettanza diffusa**

La spettroscopia infrarossa in riflettanza diffusa (DRIFT) è una tecnica spettroscopica che consente l'analisi di catalizzatori eterogenei sotto forma di polveri. Tale caratteristica consente di effettuare studi in situ del catalizzatore in condizioni di reazione, senza effettuare particolari preparazioni del campione. Essa si basa sulla diffusione sulla superficie catalitica da parte di una radiazione incidente, la radiazione che colpisce la superficie può essere assorbita, riflessa direttamente (riflessione speculare), riflessa internamente o diffusa in ogni direzione a seconda delle caratteristiche della superficie stessa.

La spettroscopia DRIFT si basa proprio sull'effetto di diffusione in tutte le direzioni. In **Figura 12** [34], è riportato il comportamento della radiazione IR a contatto con la superficie del campione, si nota che la radiazione infrarossa può essere direttamente riflessa dalla superficie del campione, dando origine a riflessione speculare, che è una funzione dell'indice di rifrazione del campione. La radiazione può essere anche sottoposta a riflessioni multiple superficiali senza penetrare nel campione. Oppure la radiazione può penetrare all'interno di una o più particelle e successivamente diffondersi nel campione dando origine alla vera riflessione diffusa. Questa componente esce del campione con angolazioni differenti ma conserva informazioni sulle proprietà di assorbimento del materiale.



**Figura 12** Meccanismi che generano lo spettro infrarosso su una polvere.

In spettroscopia di riflettanza diffusa a differenza della spettroscopia in trasmissione tradizionale, non vi è nessuna relazione lineare tra l'intensità della luce riflessa e la concentrazione. Pertanto, le analisi quantitative di DRIFTS sono piuttosto complicate. L'equazione empirica KubelkaMunk che collega l'intensità della radiazione riflessa alla concentrazione, può essere utilizzata per una valutazione quantitativa. Equazione di Kubelka-Munk:

$$\bullet \quad F(R) = (1 - R)^2 / 2R = k / s = AC / s$$

Dove i simboli indicano rispettivamente:

R - riflettanza

k - coefficiente di assorbimento

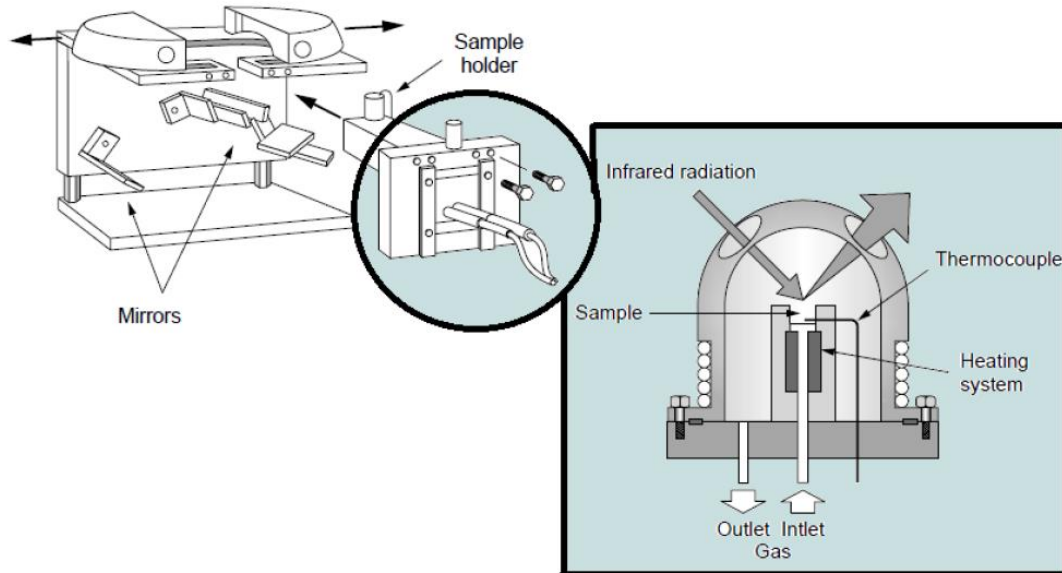
s - coefficiente di dispersione

c - concentrazione delle specie assorbenti

A - assorbanza

Lo strumento DRIFTS impiegato per le analisi, modello Vertex 70 Bruker (**Figura 13**), il campione da analizzare viene posto in un porta-campione, la radiazione IR riflessa da una serie di specchi viene indirizzata sulla superficie del campione. La radiazione diffusa riflessa dalla polvere viene raccolta da una sfera integratrice cava, e attraverso una fessura una quantità costante raggiunge il rivelatore. La cella porta-campione è collegata a un controllore di temperatura e posta sotto un flusso di gas. Il rivelatore impiegato è un MCT

(HgCdTe, materiale inorganico semiconduttore). Lavora nella regione del medio infrarosso solo se raffreddato con azoto liquido. La cella è dotata di una finestra di ZnSe, questo limita la possibilità di rivelare la radiazione IR al di sotto dei  $650\text{ cm}^{-1}$ .

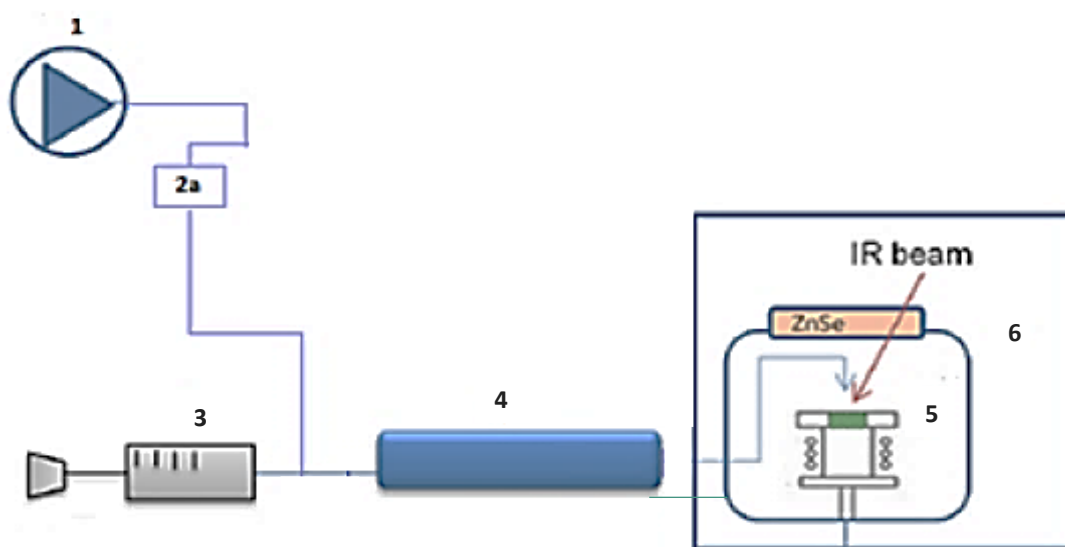


**Figura 13** Schema DRIFTS e zoom sulla cella porta-campione.



## Apparato DRIFTS

Questa tecnica è stata applicata per studiare l'interazione dell'etanolo con diversi catalizzatori. In **Figura 14**, è riportato lo schema dello strumento.



**Figura 14** Schema del DRIFT.

Il catalizzatore viene posto nel portacampione che si trova nella cella (5), che viene chiusa e inserita nello strumento (6). Il reagente, caricato all'interno di una siringa (3) viene iniettato in una fascia riscaldante (4), vaporizzato e miscelato al gas trasportatore (He) (1). La miscela di gas arriva alla cella a riflettanza diffusa (5) e attraversa il catalizzatore.

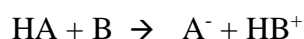
Le prove DRIFT sono state condotte con la seguente procedura il catalizzatore inizialmente è stato pretrattato per 30 minuti ad alta temperatura in flusso di He ( $8 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ) per rimuovere eventuali molecole adsorbite sulla superficie. Poi sono stati registrati gli spettri del catalizzatore da  $50^\circ\text{C}$  a  $450^\circ\text{C}$  ogni  $50^\circ\text{C}$ , i catalizzatori Ca-HAP e Sr-HAP sono stati diluiti in KBr a causa della loro alta assorbanza. Dopodiché un pulso di etanolo ( $0.01 \text{ ml}$ ) è stato iniettato a  $50^\circ\text{C}$ , si segue l'adsorbimento con 30 spettri, uno ogni minuto. Infine, si registrano gli spettri ogni  $50^\circ\text{C}$  fino a  $450^\circ\text{C}$ . Sottraendo a ciascuno spettro quello del catalizzatore alla corrispondente temperatura, al fine di vedere solo le molecole adsorbite.

### *Analisi acidità siti catalitici mediante DRIFTS*

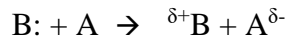
Tecniche di analisi classiche come ad esempio i differenti metodi di titolazione, o analisi TPD di solito utilizzate nella caratterizzazione delle proprietà acide e basiche dei materiali solidi non permettono la valutazione della differente natura dei siti (Brønsted e Lewis).

Con l'impiego della spettroscopia infrarossa è possibile ottenere informazioni riguardanti le interazioni acido-base sulle superficie dei solidi e la discriminazione delle varie tipologie di siti. La tecnica si basa sull'adsorbimento di molecole basiche sui siti acidi che provocano una perturbazione elettronica che si traduce in una perturbazione vibrazionale dell'adsorbato. Tra le molecole sonda sfruttate per la determinazione dei tipi di siti acidi presenti la piridina, per stabilità e selettività, risulta la più utilizzata.

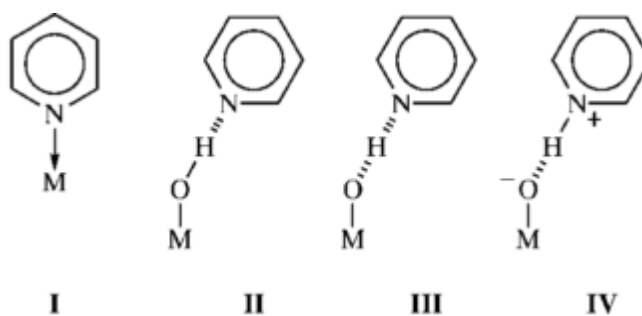
In accordo con le definizioni fornite da Brønsted e Lowry, nel 1923, i quali definirono un acido qualsiasi sostanza nella quale è presente almeno un atomo di idrogeno in grado di cederlo come protone. Viceversa, le basi possono accettare il protone.



Nello stesso periodo Lewis. Definì un acido come una specie che poteva accettare una coppia di elettroni e una base una sostanza in grado di cedere una coppia di elettroni non condivisi.



In **Figura 15** sono riportati in uno schema dei differenti modi di adsorbimento della piridina a seconda della tipologia di sito acido presente.



**Figura 15** Modi di adsorbimento della piridina sui siti di Lewis (I) e di Brønsted (II-IV).

Nel caso di un sito di Lewis la piridina si coordina al metallo attraverso il doppietto elettronico presente sull'azoto. Il caso II si verifica, in caso di siti di Brønsted quando l'interazione molto debole avviene tramite un legame idrogeno. Il modo IV rappresenta la reale interazione acido-base di Brønsted con la donazione totale del protone dell'acido alla base, il modo III rappresenta un intermedio tra i due casi descritti in precedenza.

Successivamente sono riportate le frequenze caratteristiche della banda vibrazionale della piridina adsorbita rispettivamente sui siti di Lewis e Brønsted.

Di seguito in **Tabella 5** sono riportate le frequenze delle bande vibrazionali della piridina adsorbita rispettivamente sui siti di Lewis e Brønsted.

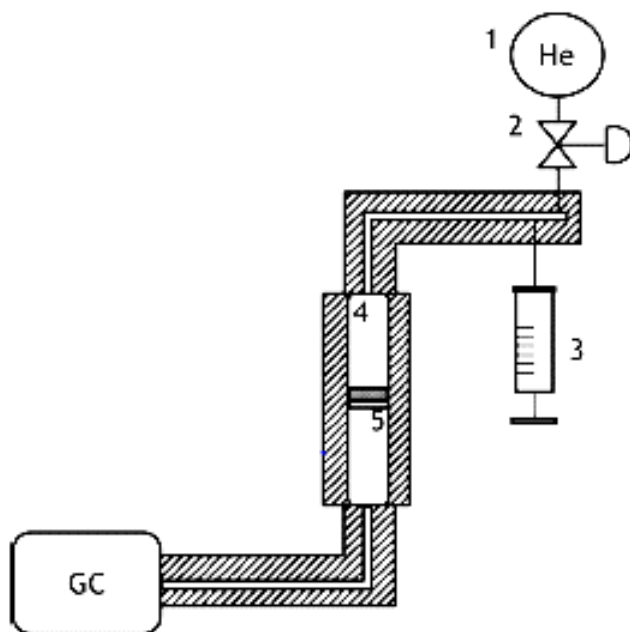
**Tabella 5** Frequenze degli adsorbimenti della piridina sui siti di Lewis e Brønsted.

<i>Lewis</i>	<i>Brønsted</i>
<i>1632-1580 cm<sup>-1</sup></i>	1640 cm <sup>-1</sup>
<i>1455-1438 cm<sup>-1</sup></i>	1540 cm <sup>-1</sup>

I test con piridina sono stati realizzati pretrattando inizialmente il catalizzatore a 450°C in flusso di He(8mL/min) per 45 minuti al fine di rimuovere tutte le molecole adsorbite sul campione. In seguito, è stato registrato il background a 50°C, poi si è fatto un pulso di piridina a 50°C, si sono registrati 10 spettri per monitorare l'assorbimento. Dopodiché si è portato il campione alla temperatura di 300°C per 3 minuti, per poi tornare a 50°C e registrare lo spettro relativo al desorbimento. Per alcuni catalizzatori testati è stata necessaria una diluzione con KBr, poiché puri assorbivano gran parte della radiazione infrarossa nella regione di interesse per lo studio dell'acidità.

## 2.2 L'impianto

I test catalitici sono stati condotti in un reattore di quarzo con alimentazione in continuo in fase gas, funzionante a pressione atmosferica, riportato in **Figura 16**.



**Figura 16** 1) Elio; 2) Mass flow; 3) pompa e siringa; 4) Reattore; 5) setto poroso.

- 28 -

Il reattore è costituito da un tubo di vetro con un diametro esterno di 12 mm, all'interno è posto un setto poroso, il sistema è completato da un porta-termocoppia in vetro che sfiora il fondo del letto catalitico. I catalizzatori prima di essere caricati nel reattore, sono stati pressati e frantumati in un mortaio e poi setacciati al fine di ottenere pellets di dimensioni comprese tra 30-40 mesh. Il sistema di alimentazione del reattore è costituito da una pompa (ETL KDS 100) per siringhe a portata variabile dalla quale viene iniettato etanolo (Sigma-Aldrich, 99.9%). L'etanolo è trasportato nel reattore tramite un flusso di He regolato da un mass flow. Il reattore è posto all'interno di un forno verticale, ad altezza tale da garantire il posizionamento del letto catalitico nella zona isoterma del forno. La temperatura è letta da una termocoppia. In uscita al reattore tramite una linea riscaldata, a una temperatura tale da mantenere i componenti in fase gassosa, è collegato un GC che effettua analisi on-line. Il GC è un Agilent Technologies 7890A, le iniezioni vengono effettuate da due valvole dotate di attuatore possedenti ciascuna un loop di 0.25 mL. Per la separazione dei prodotti si utilizzano due colonne: HP-PLOT Q (30 m \* 0.32 mm \* 20 mm) e HP-FFAP (50 m \* 0.32 mm \* 0.52 mm). Il segnale generato dai composti è successivamente digitalizzato da due detector TCD (thermal conductivity detector). Le moli di analita sono state correlate all'area cromatografica attraverso delle calibrazioni.

## Elaborazione dati.

Si determinano le moli uscenti di ciascun analita secondo la formula:

$$\bullet \quad moli_i^{out} = \frac{Area_i}{RF_i} \times \frac{a}{b}$$

Dove  $RF_i$ , corrisponde al fattore di risposta di ogni specie ottenuto tramite la costruzione di una retta di taratura, la lettera  $a$  corrisponde al numero di atomi di carbonio del composto  $i$ -esimo che viene diviso per il numero di atomi di carbonio dell'etanolo ( $b$ ), la correzione è necessaria quando si considera il numero di atomi di carbonio in quanto i prodotti ottenuti possono avere differenti numeri di atomi di carbonio.

Dopo aver ricavato le moli si calcolano la conversione, la resa e la selettività secondo le seguenti formule:

$$\bullet \quad X_{EtOH} = \frac{moli_{EtOH}^{in} - moli_{EtOH}^{out}}{moli_{EtOH}^{in}} \times 100$$

$$\bullet \quad Y_i = \frac{moli_i^{out}}{moli_{EtOH}^{in}} \times 100$$

$$\bullet \quad S_i = \frac{Y_i}{X_{EtOH}} \times 100$$

- 29 -

Le moli di etanolo iniziale sono state calcolate dai cromatogrammi ottenuti alimentando etanolo alla temperatura di 100°C, temperatura alla quale il catalizzatore non è attivo.

Inoltre, si è calcolata la quantità di prodotti persa perché non rilevata durante l'analisi principalmente a causa della formazione di coke sul catalizzatore o sulle pareti del reattore:

$$\bullet \quad Y_{C\ loss} = X_{EtOH} - \sum Y_i$$

$$\bullet \quad S_{C\ loss} = \frac{Y_{C\ loss}}{X_{EtOH}} \times 100$$

Nel caso in cui il  $C_{loss}$  sia risultato negativo (sempre nei limiti dell'errore sperimentale) questo è stato imposto uguale a zero forzando la conversione ad essere uguale alla somma delle rese.

Nel cromatogramma sono presenti picchi di altri prodotti di cui non è stata costruita la retta di taratura, il cromatogramma è stato suddiviso in 3 zone in funzione del tempo di eluizione. Questa suddivisione è stata necessaria per ipotizzare il numero di atomi di

carbonio dei picchi non identificati in modo da poter stimare la loro resa (sotto i 10 min sono stati assunti 2 atomi di carbonio, tra 10 e 20 3 atomi di carbonio mentre sopra i 30 min 4). Questi prodotti presenti nel cromatogramma ma calcolati non conoscendo il loro fattore di risposta sono stati indicati come 'Altri'. Al contrario "Altri Ide è stato usato per indicare tutti i composti la cui resa è bassa e quindi non rilevabile se graficata come prodotto singolo. Tra questi composti ci sono: Etil etere, Acetone, Butirraldeide, Etil acetato, Crotonaldeide, 3-butan2-olo, 3-Buten-1-olo, Crotil alcol, Buteni, CO<sub>2</sub>, metano e etano.

## CAPITOLO III

---

### Caratterizzazione catalizzatori

#### Analisi BET

In **Tabella 6** sono riportate le aree superficiali dei catalizzatori calcinati, ricavate dall'analisi BET.

**Tabella 6** Area superficiale dei catalizzatori testati.

Catalizzatore	Area superficiale [m <sup>2</sup> /g]
Ca-HAP	57
Sr-HAP	38
CaO	<5
SrO	<5
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /MgO	101

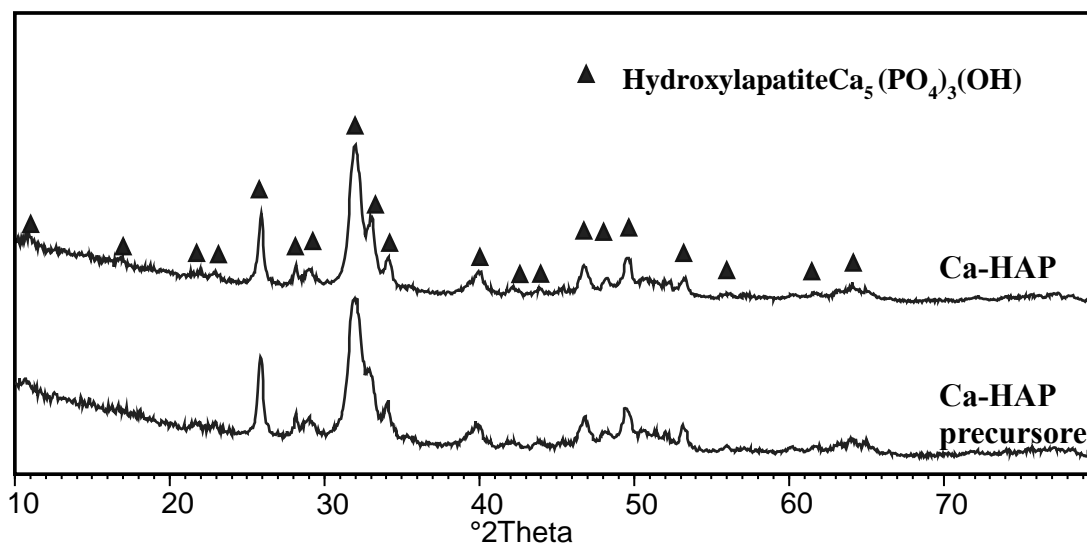
I catalizzatori a base di ossido di calcio e stronzio hanno aree superficiali molto basse, al contrario i catalizzatori a base di idrossiapatiti possiedono delle aree superficiali maggiori. Infine, il catalizzatore a base di magnesio ossido impregnato con acido fosforico ha l'area superficiale maggiore. Quest'ultimo è stato ricavato impregnando magnesio ossido con il 5% in peso di acido fosforico, il magnesio ossido di partenza aveva un'area superficiale di 186 [m<sup>2</sup>/g].

## Analisi XRD

La tecnica di analisi di diffrazione a raggi x è stata impiegata per identificare la composizione dei catalizzatori e dei corrispondenti precursori prima della calcinazione, sintetizzati in laboratorio.

### ➤ CA-HAP e Sr-HAP

La **Figura 17**, mostra i pattern XRD della calcio idrossiapatite e del precursore prima della calcinazione a 600°C. Il precursore e il campione riportano essenzialmente lo stesso pattern e sono composti principalmente da una fase Idrossiapatite (Ref. Code: 01-086-1199) e il precursore sembra solo leggermente meno cristallino.



**Figura 17** Diffrattogrammi XRD della Ca-HAP.

Il pattern XRD della Sr-HAP riportato in **Figura 18** non mostra particolari differenze tra il precursore e il prodotto finale ed è principalmente composto principalmente da una sola fase (Ref. Code: 01-070-1511).



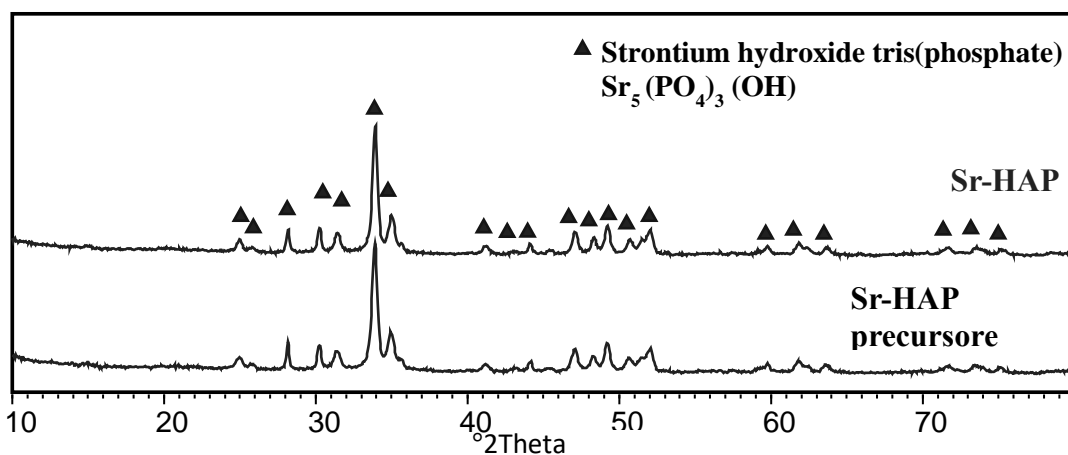


Figura 18 Diffratogramma XRD della Sr-HAP.

➤ CaO, SrO e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO

Il pattern XRD, del CaO (**Figura 19**) e del relativo precursore prima della calcinazione a 700°C. Dal pattern si può concludere che il precursore è composto principalmente da carbonato di calcio (Aragonite, Ref code: 01-076-0606) e da idrossido di calcio (Portlandite Ref. Code: 00-004-0733). Nello spettro ottenuto dopo la calcinazione del catalizzatore sono presenti cinque picchi attribuibili al CaO (Ref. Code: 01-077-2376) e il catalizzatore non presenta altre fasi.

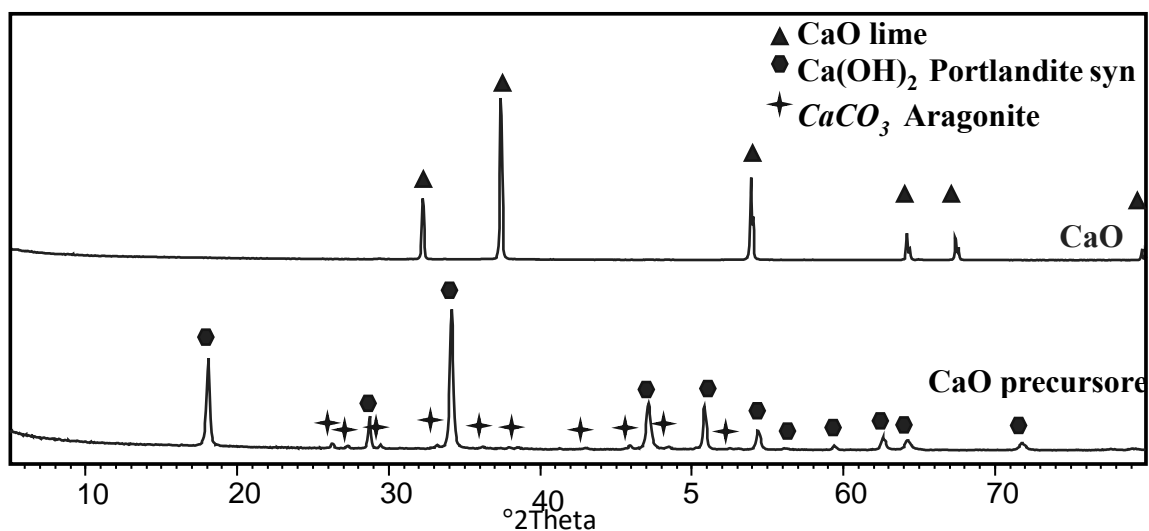
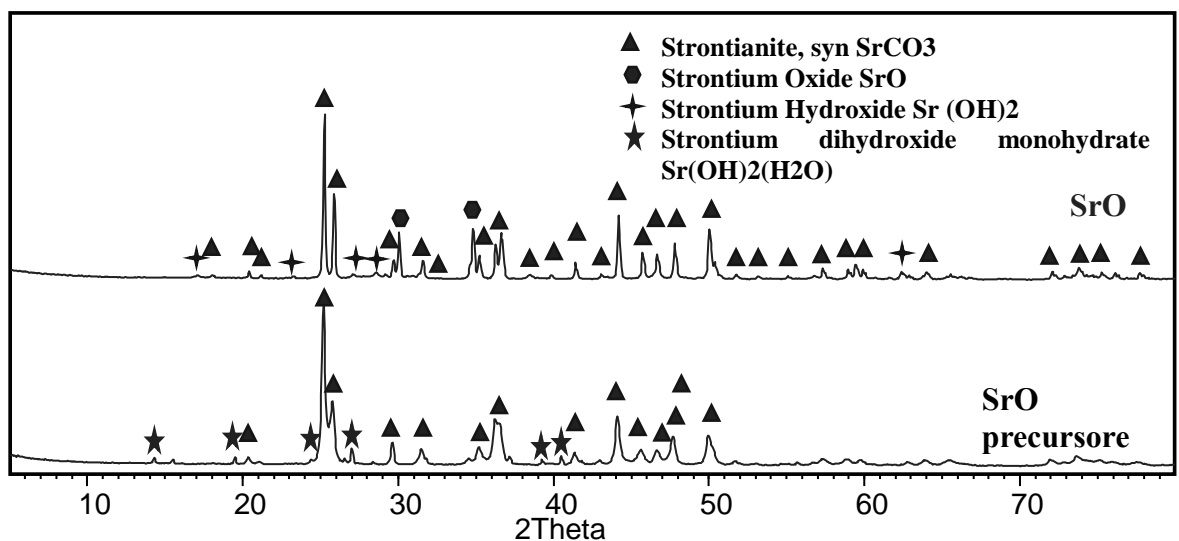


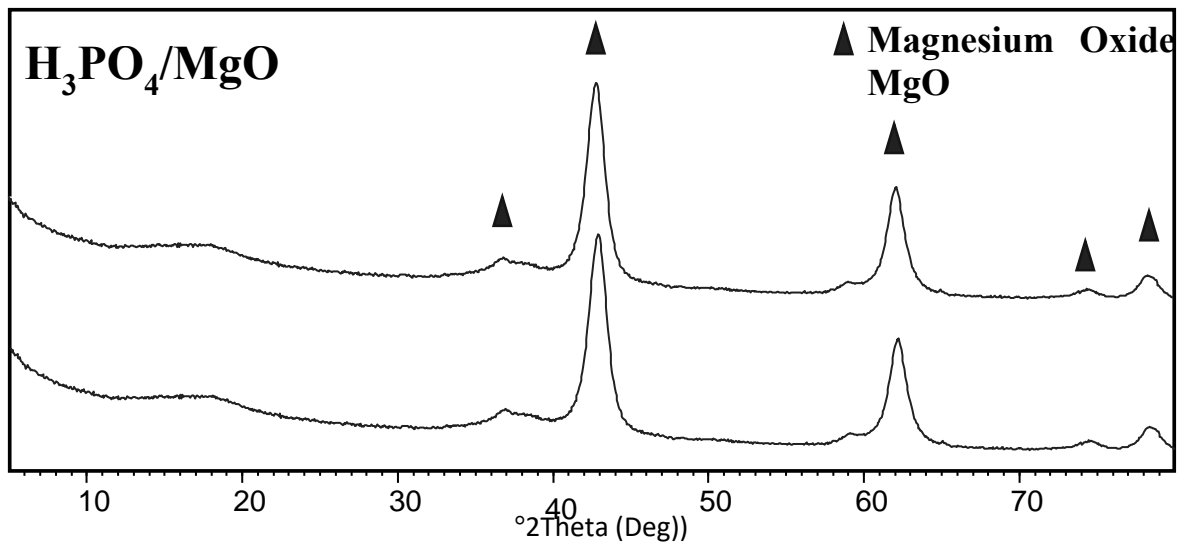
Figura 19 Diffratogramma del CaO e relativo precursore.

In **Figura 20**, sono riportati i pattern relativi allo SrO e del precursore prima della calcinazione a 900°C per 5 ore. In entrambi gli spettri è consistente la presenza di SrCO<sub>3</sub> (Ref. Code: 00-005-0418), dopo la calcinazione si ritrovano due picchi attribuibili allo stronzio ossido ( Ref. Code: 00-048-1477), le elevate temperature sembrano essere capaci di aumentare la cristallinità del campione ma non di eliminare la fase carbonatata. Inoltre, nel precursore sono presenti alcuni picchi attribuibili allo stronzio idrossido monoidrato (Ref. Code: 01-077-2336), e nel campione finale picchi relativi allo stronzio idrossido (Ref. Code: 01-074-0407).



**Figura 20** Diffratogramma del SrO e relativo precursore.

Infine (**Figura 21**), è riportato il diffratogramma relativo al magnesio ossido impregnato con acido fosforico, dopo la calcinazione a 450°C, come si può notare sono presenti solo picchi relativi al magnesio ossido (Ref. Code: 01-089-7746) e non vi è alcuna traccia di picchi dovuti all'impregnazione.



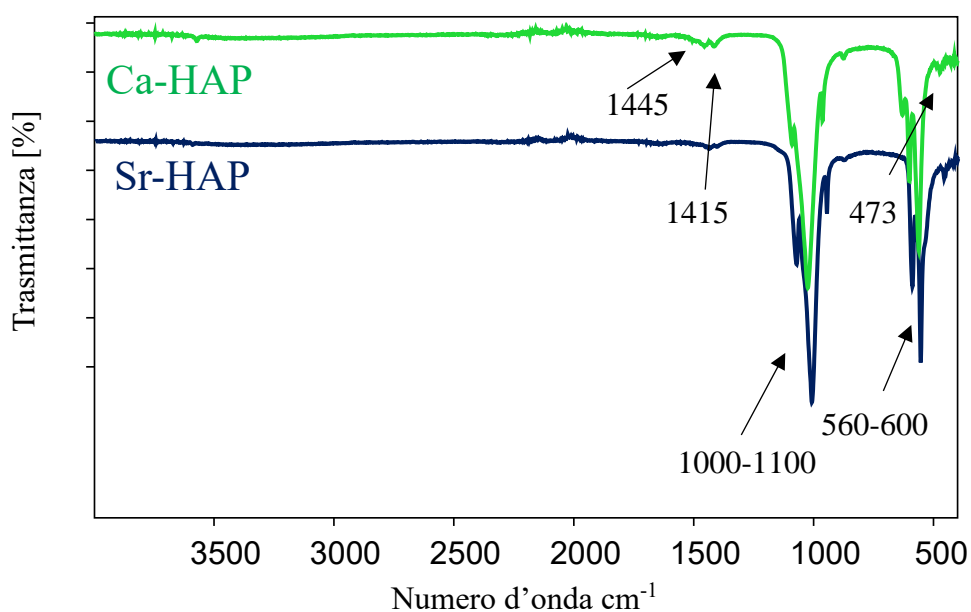
**Figura 21** Diffratogramma del MgO/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> relativo precursore.

## Analisi ATR

I catalizzatori sono stati caratterizzati tramite spettroscopia ATR-IR.

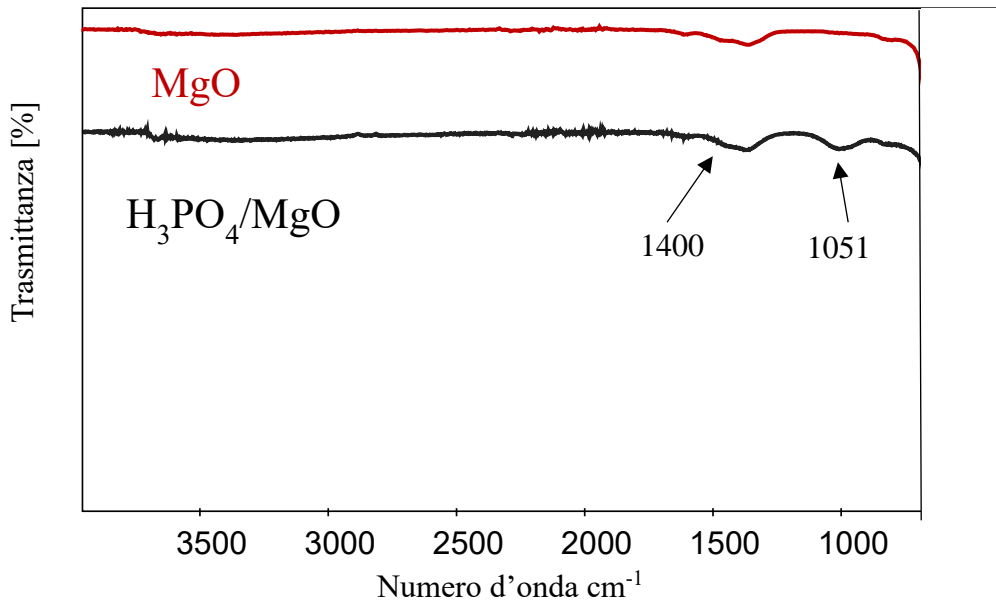
In **Figura 22** sono confrontati gli spettri ottenuti per la calcio e la stronzio idrossiapatite. Dalle informazioni ricavabili dai due spettri, si notano le bande caratteristiche delle idrossiapatiti [35] comuni ad entrambi gli spettri.

Le bande 1415 e 1445  $\text{cm}^{-1}$  sono state assegnate allo ione  $\text{CO}_3^{2-}$  [36], gli ioni carbonato sono impurezze comuni nelle idrossiapatiti. Le altre bande caratteristiche a 473  $\text{cm}^{-1}$ , 560-600  $\text{cm}^{-1}$  e 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$  sono attribuibili rispettivamente al bending simmetrico e antisimmetrico e allo stretching simmetrico dello ione fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) [37].



**Figura 22** Spettri IR di CA-HAP e Sr-HAP.

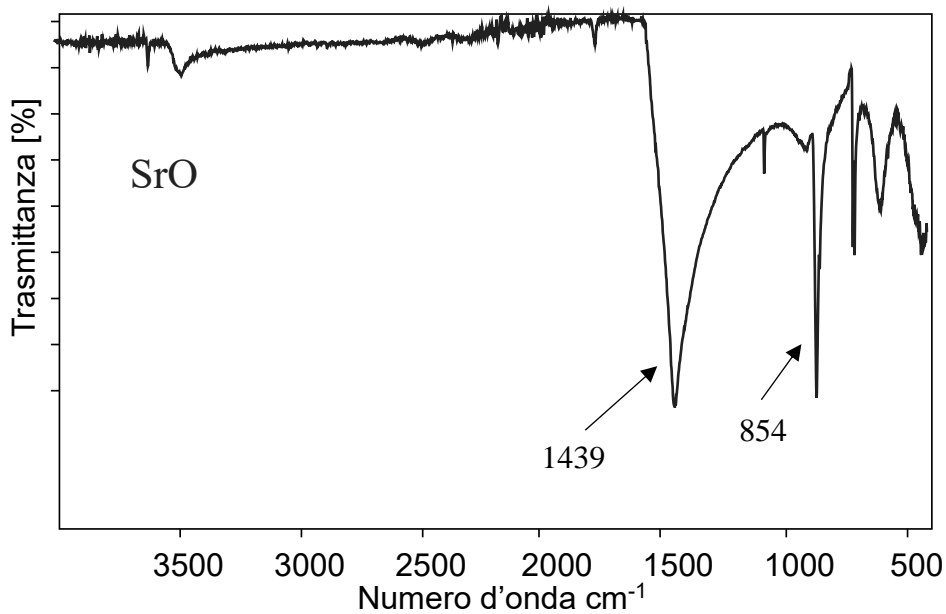
In **Figura 23**, sono confrontati gli spettri IR del magnesio ossido prima e dopo l'impregnazione IWI con acido fosforico, in entrambi gli spettri è possibile notare una piccola banda molto allargata a 1400  $\text{cm}^{-1}$  attribuibile allo stretching asimmetrico dello ione carbonato [38]. Nello spettro del magnesio ossido impregnato è evidente un'ulteriore banda a 1051  $\text{cm}^{-1}$ , attribuibile allo ione fosfato, indice che l'impregnazione è avvenuta con successo [37].



**Figura 23** Spettri IR di MgO e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO.

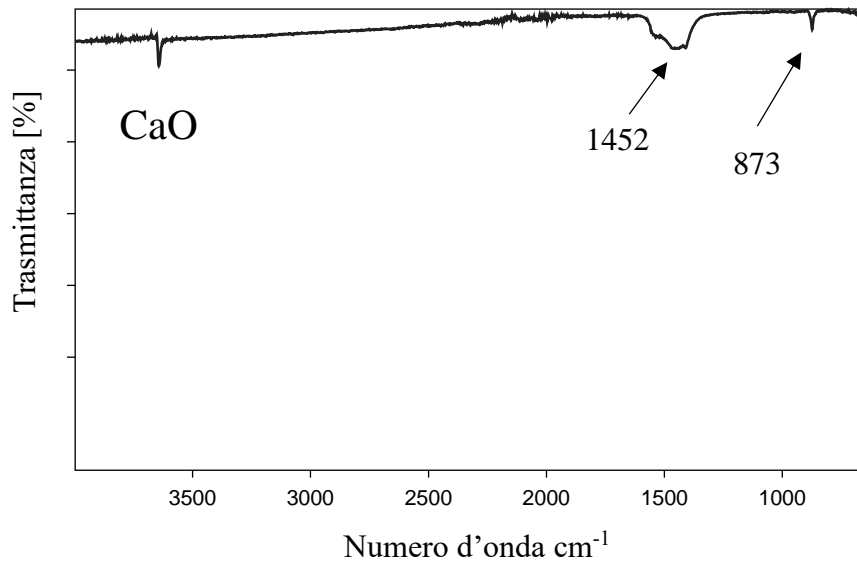
In **Figura 24**, è riportato lo spettro dello SrO a conferma dei risultati ottenuti dall'analisi XRD, si possono notare due intense bande a 1439 cm<sup>-1</sup> e 854 cm<sup>-1</sup> corrispondenti rispettivamente allo stretching asimmetrico e al bending dello ione CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> [38]. La banda a 3474 cm<sup>-1</sup> è assegnata allo stretching dello ione OH<sup>-</sup> [39].

- 36 -



**Figura 24** Spettro ATR di SrO.

Infine (**Figura 25**), è stato riportato lo spettro ATR relativo al CaO, anche in quest'ultimo si possono notare due bande di intensità minore dello stronzio ossido a 1452 e 873  $\text{cm}^{-1}$  attribuibili allo stretching e bending dello ione  $\text{CO}_3^{2-}$  [38].



**Figura 25** Spettro ATR CaO.

## Analisi TPD

Per stabilire l'acidità dei catalizzatori è stata eseguita un'analisi TPD, impiegando ammoniacca come molecola sonda i risultati ottenuti sono riportati in **Tabella 7**.

**Tabella 7** Analisi TPD NH<sub>3</sub> catalizzatori.

TPD NH <sub>3</sub>		
Catalizzatore	( $\mu\text{molNH}_3/\text{gCAT}$ )	( $\mu\text{molNH}_3/\text{m}^2\text{CAT}$ )
Ca-HAP	158,05	2,82
Sr-HAP	113,50	3,07
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /MgO	29,92	0,29

In **Figura 26** e **Figura 27**, si può notare che tutti e tre i catalizzatori presentano un primo picco con massimo a circa 190°C che può essere attribuito a siti acidi deboli. Poi per Ca-HAP si nota un secondo picco con massimo a circa 320°C assegnabile a siti acidi più forti. La Sr-HAP, al contrario, presenta una deriva da 270°C in poi, molto probabilmente dovuta al rilascio di acqua. In generale, è possibile dire che la Ca-HAP presenta una quantità di siti acidi maggiore rispetto a Sr-HAP. Quest'ultima, inoltre, sembra non avere siti acidi forti ma solo di debole e media forza. In **Tabella 7** è riportata la quantificazione dell'acidità per i tre catalizzatori, le HAP presentano più siti acidi rispetto al magnesio ossido impregnato la cui acidità è molto bassa. Questi risultati non sono sorprendenti dato che il rapporto M/P è molto più basso nelle idrossiapatiti che nel MgO impregnato. In conclusione, la Ca-HAP e Sr-HAP hanno una quantità di siti acidi normalizzato per l'area superficiale quasi paragonabile (2,82 e 3,07  $\mu\text{molNH}_3/\text{m}^2\text{CAT}$  rispettivamente) ma la prima presenta una distribuzione più ampia e variegata della seconda.

Il TPD-NH<sub>3</sub> non è stato effettuato su CaO e SrO poiché sono ossidi puramente basici.

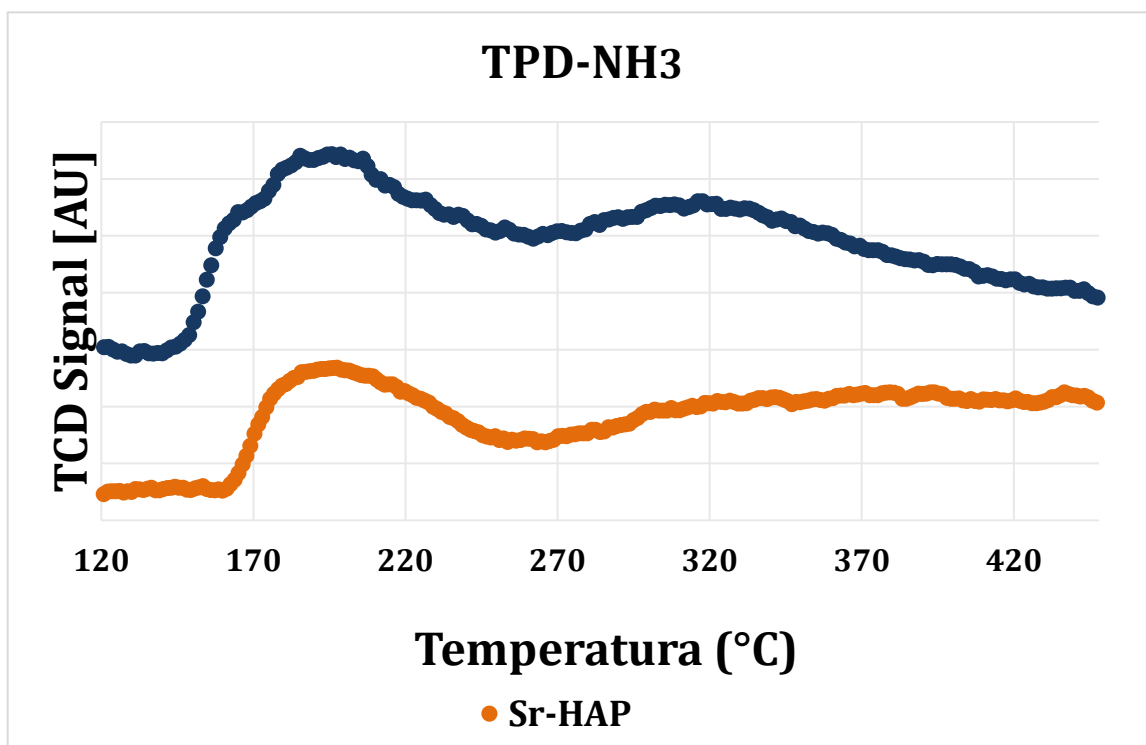


Figura 26 Analisi TPD NH<sub>2</sub> Ca-HAP e Sr-HAP

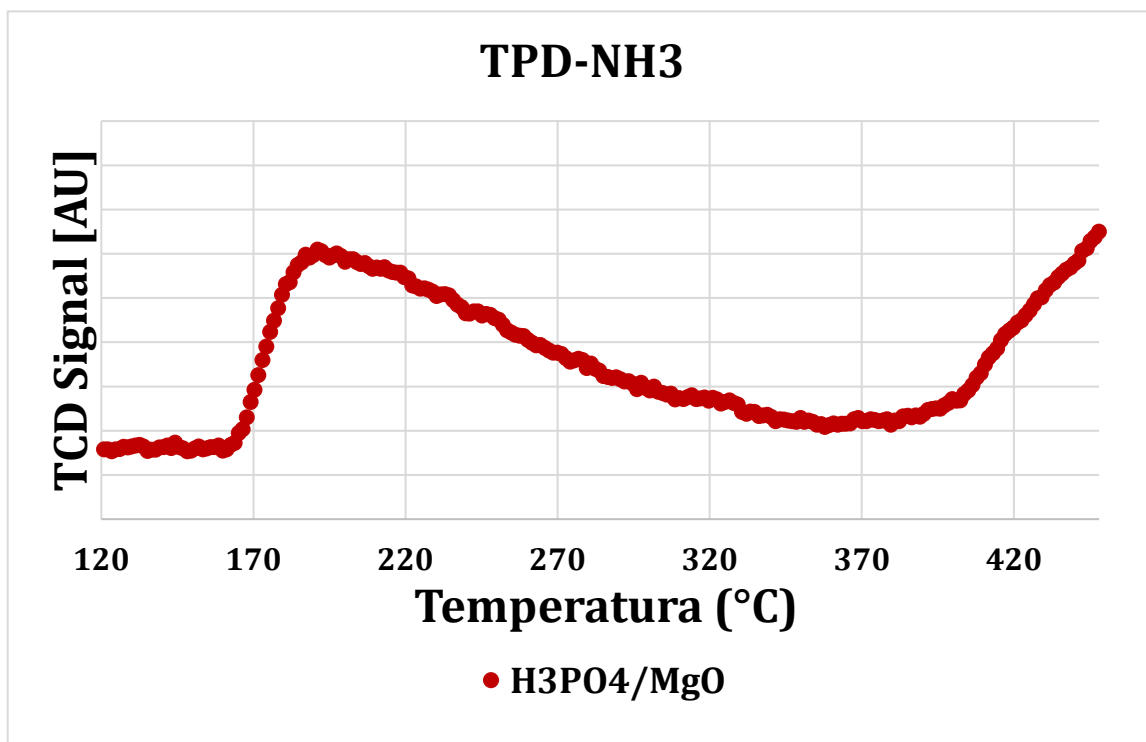


Figura 27 Analisi TPD NH<sub>3</sub> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO.



Per stabilire la basicità dei catalizzatori è stata eseguita un'analisi TPD CO<sub>2</sub>, impiegando anidride carbonica come molecola sonda, la quantità totale di siti basici rispetto alla massa e all'area superficiale è riportata in **Tabella 8** per ogni catalizzatore.

**Tabella 8** Analisi TPD CO<sub>2</sub>

<b>TPD CO<sub>2</sub></b>		
Catalizzatore	( $\mu\text{molCO}_2/\text{g CAT}$ )	( $\mu\text{molCO}_2/\text{m}^2\text{CAT}$ )
Ca-HAP	118,90	2,08
Sr-HAP	121,23	3,19
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /MgO	169,38	1,68
CaO	92,03	18,41
SrO	146,02	29,20

In **Figura 28** è possibile osservare il profilo di desorbimento della CO<sub>2</sub> su Ca-HAP e Sr-HAP. La calcio idrossiapatite presenta un unico picco abbastanza largo ma ben definito con massimo a circa 280 °C. La stronzio idrossiapatite, presenta un picco con massimo a 230°C, la terminazione del picco non è ben delineata come per Ca-HAP, probabilmente per la presenza di acqua o altre molecole rilasciate dal catalizzatore. In questo caso sarebbe stato necessario fare una prova su Sr-HAP senza dosare anidride carbonica in modo da distinguere il suo desorbimento da quello di altre eventuali molecole presenti ma per questioni di tempo non è stato possibile farlo nell'ambito di questa tesi. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO (**Figura 29**) mostra due picchi di desorbimento della CO<sub>2</sub>, il primo più intenso e allargato a circa 110 °C (relativo a siti deboli e medi) e il secondo meno intenso attribuibile a siti basici più forti a circa 290°C. In **Figura 30**, il CaO ha dei siti basici debolissimi rappresentati dal picco a 90°C, siti medi e forti la cui presenza è dimostrata dai picchi a circa 275°C e 320 °C, rispettivamente. In **Figura 31** lo SrO presenta dei siti basici molto forti alla temperatura di 640°C.

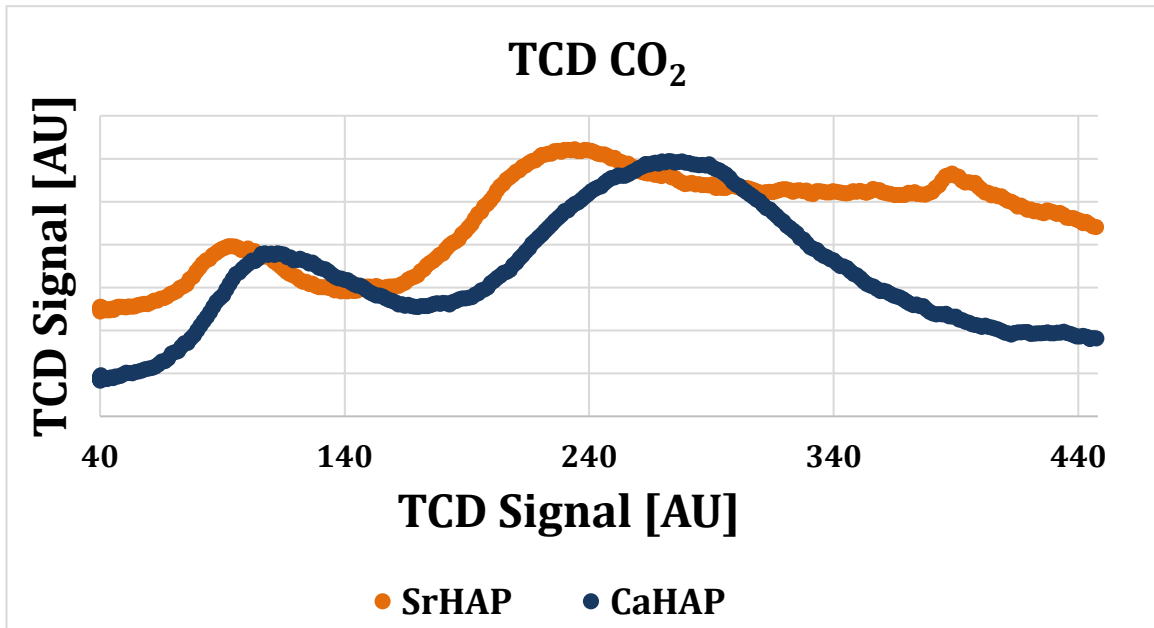


Figura 28 Analisi TPD CO<sub>2</sub> Ca-HAP e Sr-HAP.

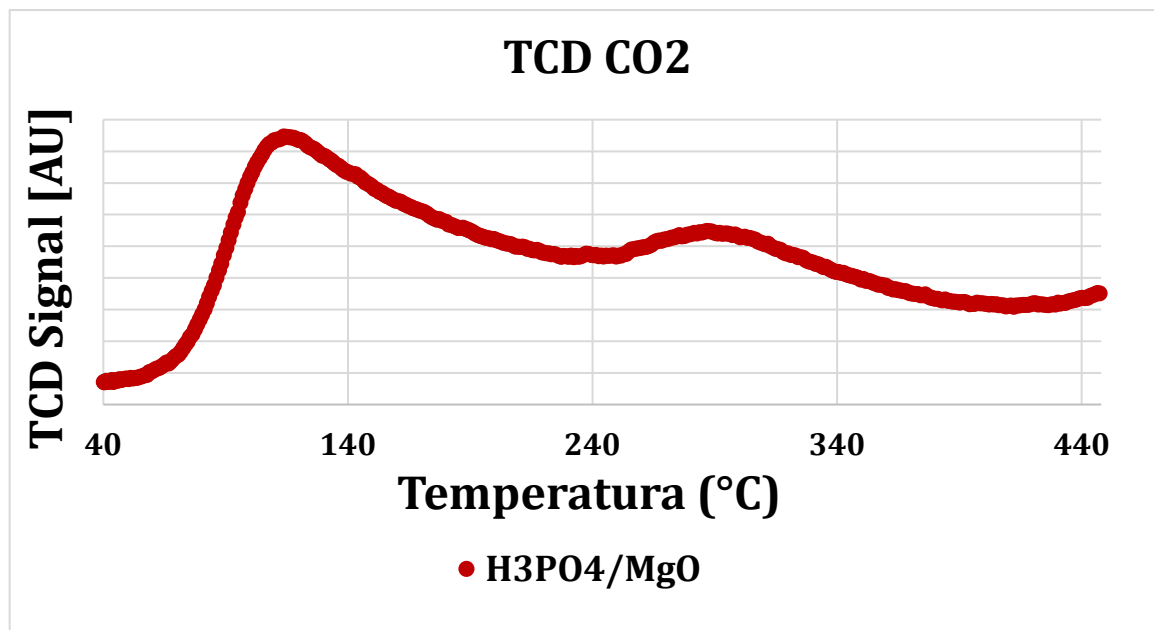


Figura 29 Analisi TPD CO<sub>2</sub> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO.

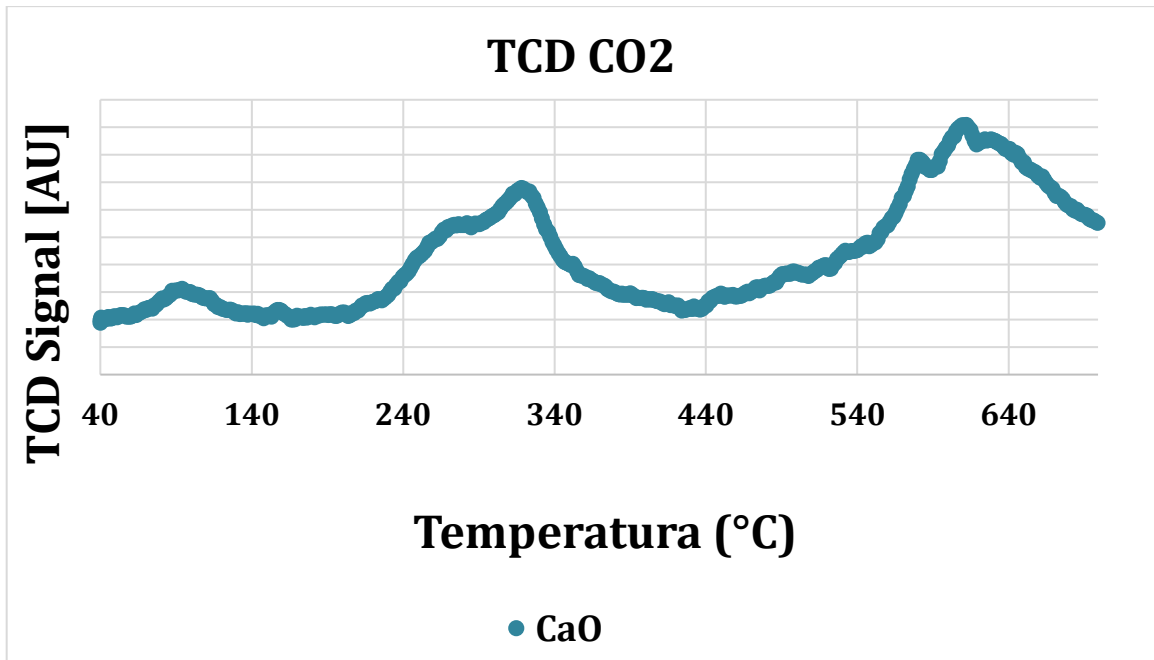


Figura 30 Analisi TPD CO2 CaO.

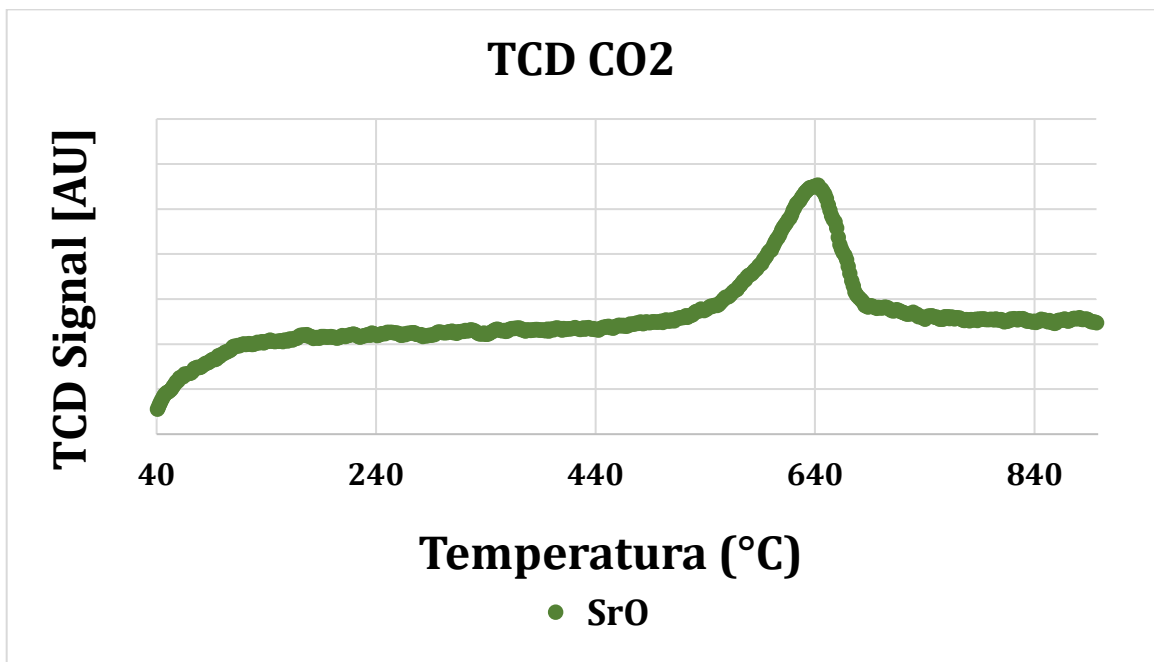


Figura 31 Analisi TPD CO2 SrO.

## Analisi IR di piridina

La **Figura 32**, riporta gli spettri IR 1700- 1400  $\text{cm}^{-1}$ , registrati dopo un pulso di piridina a bassa temperatura e il successivo desorbimento a 300°C, relativi ai catalizzatori Ca-HAP, Sr-HAP e  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{MgO}$ .

In **Figura 32** sono riportati gli spettri registrati a 50°C per Ca-HAP dopo l'assorbimento di piridina e dopo il desorbimento a 300°C. Nel primo spettro sono presenti tutti i siti di Lewis e Bronsted di qualsiasi forza mentre il secondo mostra quanti siti acidi forti sono rimasti sulla superficie. La banda a 1444  $\text{cm}^{-1}$  è tipica dell'acidità di Lewis ed è solitamente utilizzata per la quantificazione mentre le bande a 1596 e 1576 sono sempre assegnabili a interazioni della piridina con siti di Lewis ma la loro intensità può essere influenzata anche dell'interazione della piridina con i siti di Bronsted. Il picco a 1540  $\text{cm}^{-1}$  invece dimostra che a bassa temperatura è presente anche una componente di acidità dovuta all'interazione della piridina con siti acidi di tipo Bronsted [40]. Dopo l'aumento di temperatura il picco dovuto ai siti di Bronsted scompare mentre la banda di Lewis diminuisce in intensità. Il che dimostra che non ci sono siti acidi di Bronsted forti sulla superficie di questo catalizzatore. Sr-HAP **Figura 32**, invece presenta solo picchi dovuti all'acidità di Lewis, il picco a 1450  $\text{cm}^{-1}$  decresce sensibilmente dopo il riscaldamento a 300°C, suggerendo che questo catalizzatore presenta principalmente siti acidi di Lewis medio deboli.  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{MgO}$  (Figura) è molto più simile a Sr-HAP che Ca-HAP come siti acidi, infatti possiede solo siti acidi di Lewis da deboli a forti.

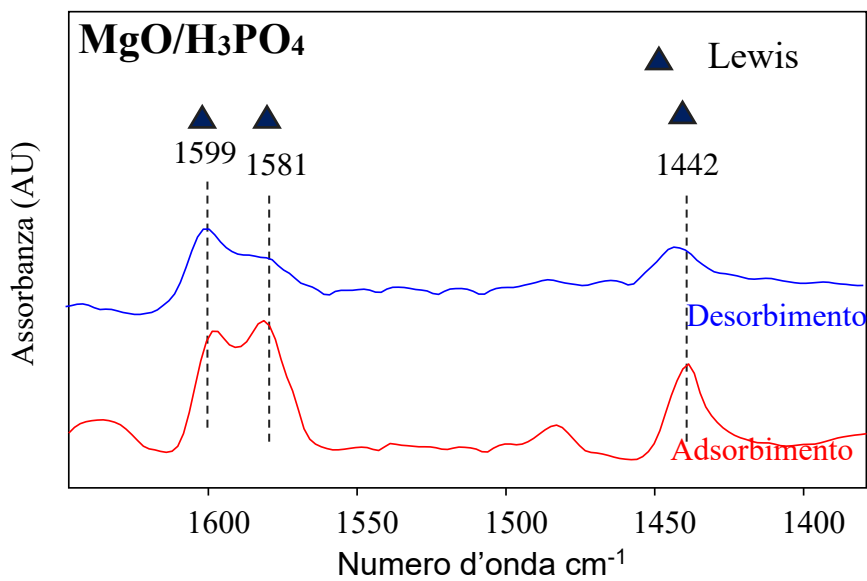
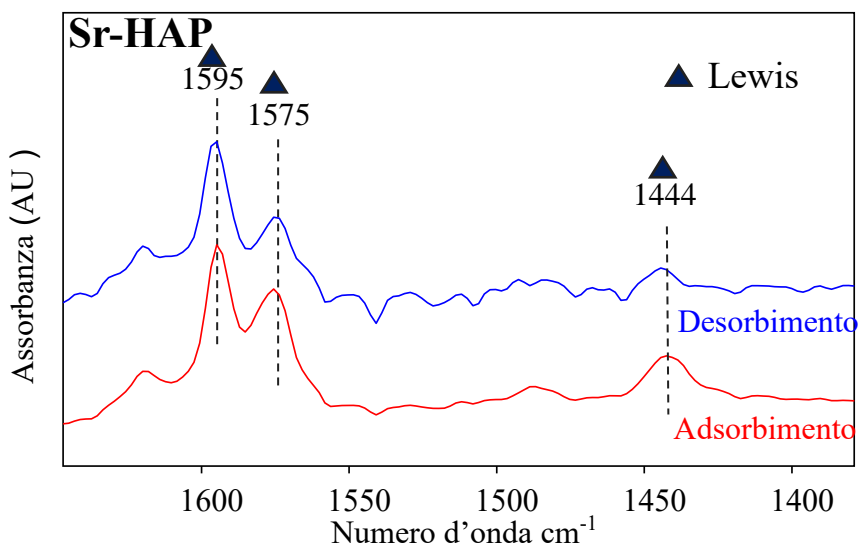
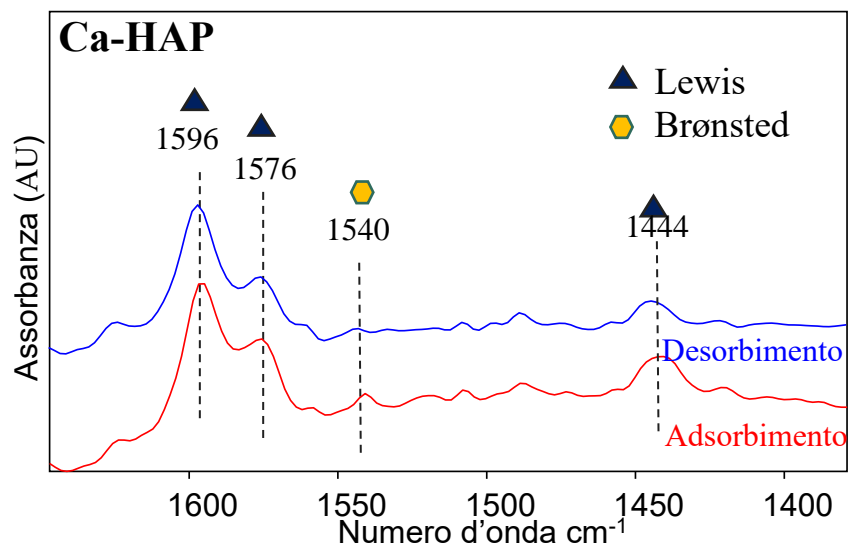


Figura 32 Spettri analisi Piridina.

## Reattività dei catalizzatori

Inizialmente è stato condotto uno screening dei vari catalizzatori a differenti temperature e tempo di contatto costante (0.5 g\*s/mL) al fine di determinare la temperatura di reazione migliore per condurre la reazione.

Il tempo di contatto è definito:

$$\tau = \frac{m_{cat}}{\dot{V}_{totale}}$$

Dove  $m_{cat}$  è la massa di catalizzatore caricato nel reattore e  $\dot{V}_{totale}$  è il flusso volumetrico totale.

Una volta trovata la miglior temperatura per ogni catalizzatore, le performance sono state valutate al variare del tempo di contatto. Questa variazione è stata solitamente ottenuta cambiando la massa di catalizzatore nel reattore.

La risposta ad una variazione della percentuale di reagente in ingresso è stata valutata per Ca-HAP.

La disattivazione è stata valutata per Ca-HAP, Sr-HAP e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO

È stato inoltre verificata l'assenza di prodotti nel caso in cui la reazione sia condotta senza catalizzatore nel reattore ad ogni temperatura. L'unico prodotto che è stato rilevato è l'acetaldeide in quantità trascurabili ed è stato quindi dimostrata la necessità di avere un catalizzatore.

- 45 -

## Screening temperature

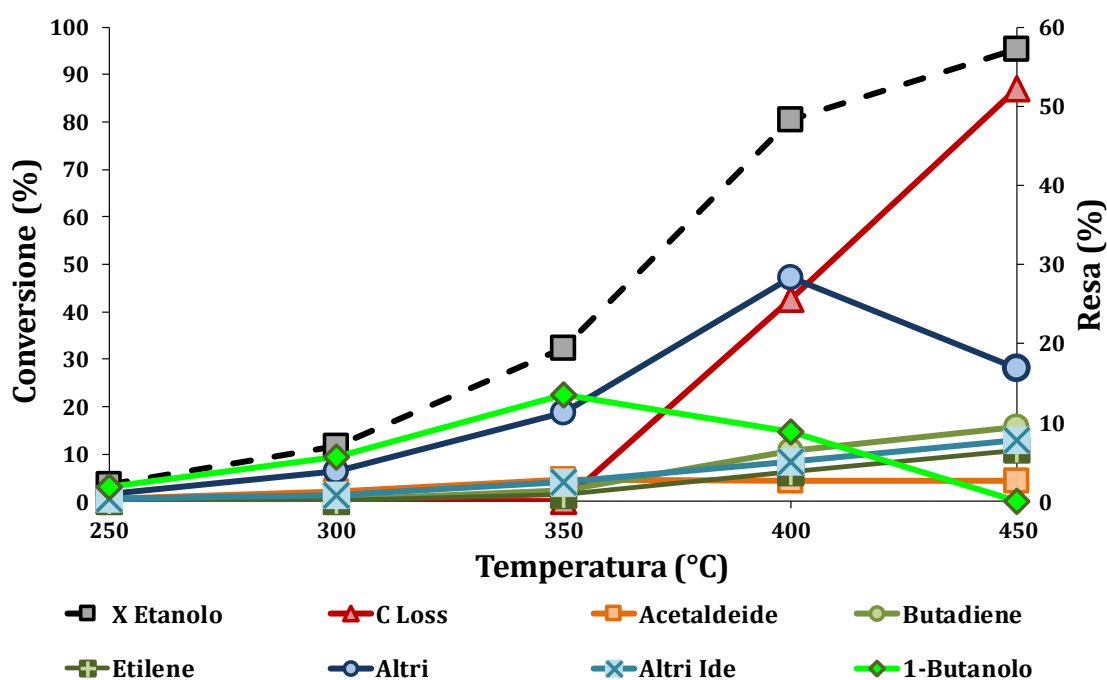
### *Reattività Ca-HAP e Sr-HAP e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO*

Lo screening di temperature per la reattività delle idrossiapatiti e il magnesio ossido impregnato è stato condotto utilizzando le seguenti condizioni operative:

- Tempo di contatto = 0.5 g\*s/mL.
- Temperature da 250°C fino a 450°C, con un aumento di 50°C per ogni reattività.
- Composizione dell'alimentazione: 5 % EtOH in He
- Flusso totale 60 mL/min.

▪ *Ca-HAP*

La calcio idrossiapatite è stato il primo catalizzatore testato, che stando a quanto riportato in letteratura, risulta essere il miglior catalizzatore per la reazione di Guerbet in fase gas. In **Figura 33** è riportata l'attività catalitica del catalizzatore Ca-HAP in funzione della temperatura



**Figura 33** Distribuzione delle rese dei vari prodotti in funzione della temperatura di reazione sulle rese dei vari prodotti ottenuti da etanolo su Ca-HAP.

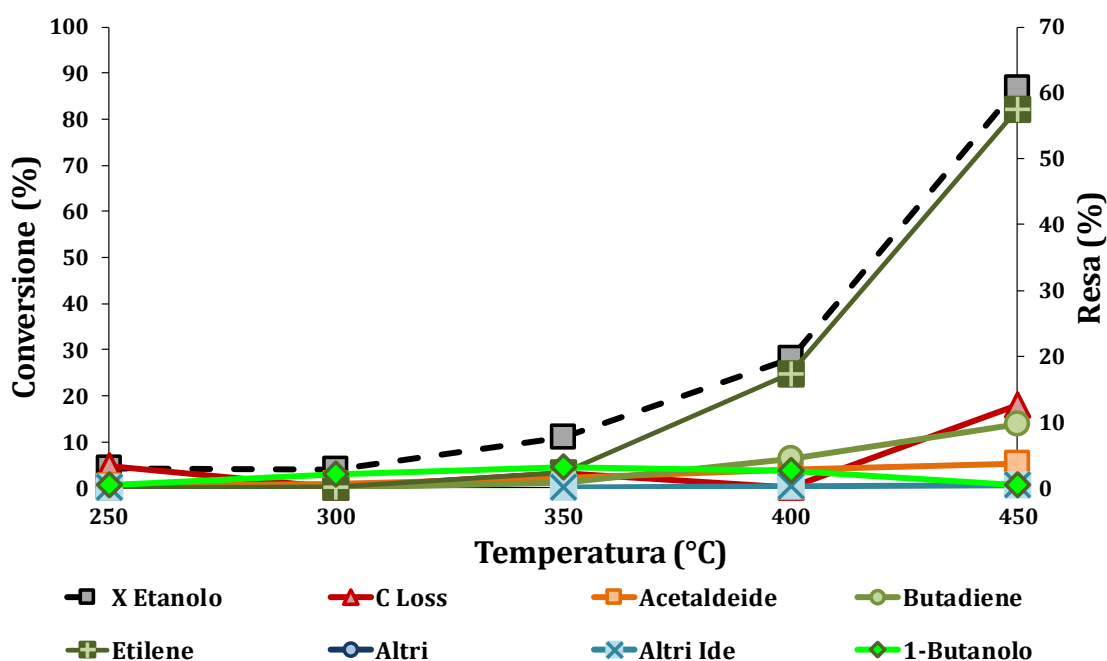
Dal grafico che mostra l'andamento della conversione dell'etanolo e le rese dei prodotti è evidente che: alla temperatura minore testata (250°C) il catalizzatore è essenzialmente inattivo, con sia la conversione che le rese inferiori al 5%. Da 300°C in poi la conversione cresce progressivamente con l'aumento della temperatura, fino a raggiungere un massimo di 95% a 450°C. La resa in butanolo aumenta con la temperatura presentando un punto di massimo a 350°C, corrispondente al 14%. Per temperature superiori si osserva un calo

della resa in butanolo e un aumento del C-loss e della resa di Altri. Inoltre, da 400°C, iniziano ad essere rilevanti anche le rese in butadiene, fino a un massimo di 9 % (450°C), ed etilene 6 % (450°C), dovute rispettivamente alla reazione di Lebedev e alla disidratazione dell'etanolo.

La temperatura ottimale risulta essere di 350°C: in queste condizioni di reazione, infatti, la resa in butanolo è massima, e la resa di Altri, seppur paragonabile alla resa in butanolo, risulta inferiore.

▪ *Sr-HAP*

Dopo aver testato la calcio idrossiapatite è stata testata nelle stesse condizioni di reazione la stronzio idrossiapatite, per confrontarne il comportamento catalitico (**Figura 34**)



**Figura 34** Distribuzione delle rese dei vari prodotti in funzione della temperatura di reazione sulle rese dei vari prodotti ottenuti da etanolo su Sr-HAP.

Osservando l'andamento catalitico la conversione di etanolo, inizialmente nulla alla temperatura di 250°C, cresce progressivamente con l'aumento della temperatura fino ad un massimo di 87 % a 450°C. I prodotti identificati sono gli stessi del catalizzatore precedente ma sono presenti alcune significative differenze con il precedente catalizzatore, la calcio idrossiapatite. Infatti, fino alla temperatura di 350°C la stronzio idrossiapatite risulta molto meno attiva arrivando a una conversione di 350°C di 11 %. Dalla temperatura di 400°C similmente alla calcio idrossiapatite si nota un netto incremento della conversione. La resa in butanolo presenta un punto massimo a 350°C, corrispondente al

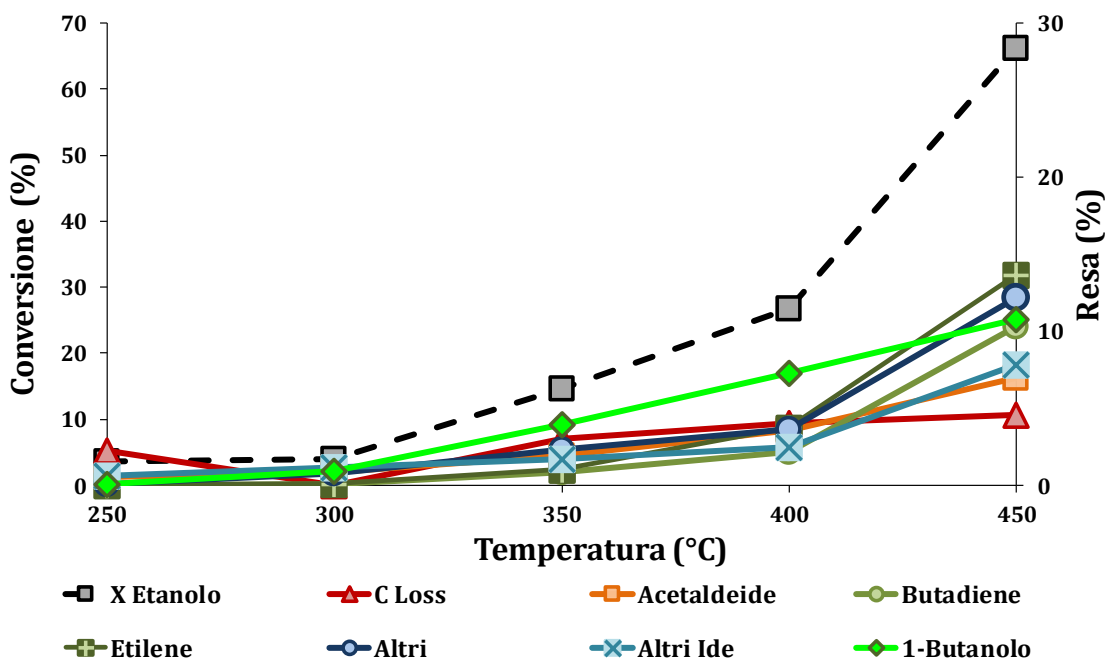


valore di 3 %. Per temperature superiori la resa in butanolo decresce come per Ca-HAP, al contrario è evidente un netto incremento della resa in etilene fino al valore di 57 % a 450°C. Inoltre, dalla temperatura di 400°C iniziano ad essere rilevanti anche le rese in butadiene, fino a un massimo di 10 % (450°C), ed acetaldeide 4 % (450°C) prodotto derivante dalla deidrogenazione dell'etanolo.

La temperatura ideale coincide con quella della Ca-HAP (350°C), infatti in queste condizioni di reazione la resa in butanolo è massima. Per tutta le prove di reattività Sr-HAP a differenza di Ca-HAP presenta una resa in "Altri" pressoché nulla, infatti la selettività a butanolo è molto alta sotto 350°C.

▪ *H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO*

In **Figura 35** è riportato l'andamento catalitico di H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO in funzione della temperatura.



**Figura 35** Distribuzione delle rese dei vari prodotti in funzione della temperatura di reazione sulle rese dei vari prodotti ottenuti da etanolo su H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO.

Questo catalizzatore a temperature sotto i 350°C è poco attivo, la sua conversione inizia ad aumentare sensibilmente da 350°C e raggiunge il massimo (66 %) a 450°C. La resa in butanolo cresce con la temperatura fino ad un massimo a 450°C di 10%. Tuttavia, a questa

temperatura il prodotto principale è l'etilene (resa 14%) seguito da altri (12%). Il butadiene è prodotto con una resa praticamente identica a quella del butanolo (10%).

La temperatura migliore individuata per il butanolo è stata quella di 400°C infatti in questo punto il comportamento catalitico presentava il miglior compromesso tra conversione di etanolo e resa in butanolo.

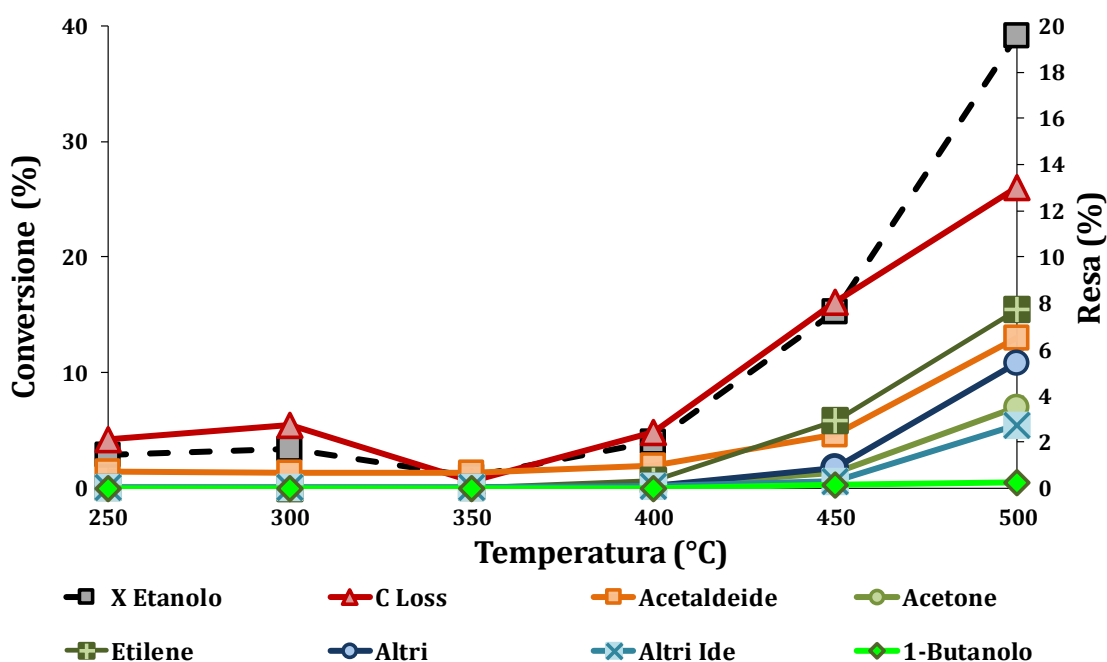
### Reattività CaO e SrO

Le condizioni di reazione utilizzate per lo screening di temperature di CaO e SrO sono:

- Tempo di contatto = 0.5 [g\*s/mL]
- Temperatura da 250°C fino a 500°C, con un aumento di 50°C per ogni reattività.
- 5% EtOH in He.
- Flusso totale 60 mLmin

#### CaO

In **Figura 36** è riportato l'andamento catalitico del CaO, il catalizzatore è stato pre-attivato alla temperatura di 500°C per un'ora, prima di ogni reattività



**Figura 36** Distribuzione delle rese dei vari prodotti in funzione della temperatura di reazione sulle rese dei vari prodotti ottenuti da etanolo su CaO. Altri Ide : Etil etere, Butadiene; Butirraldeide, Etil acetato, Crotonaldeide, 3-butan2-olo, 3-Buten-1-olo, Cro

Il catalizzatore è sostanzialmente non attivo a temperature inferiori a 400°C. Aumentando la temperatura la conversione cresce fino al massimo di 39 % a 500°C. La resa in butanolo è trascurabile ad ogni temperatura, infatti il valore massimo è raggiunto a 500°C è comunque inferiore all'1%.

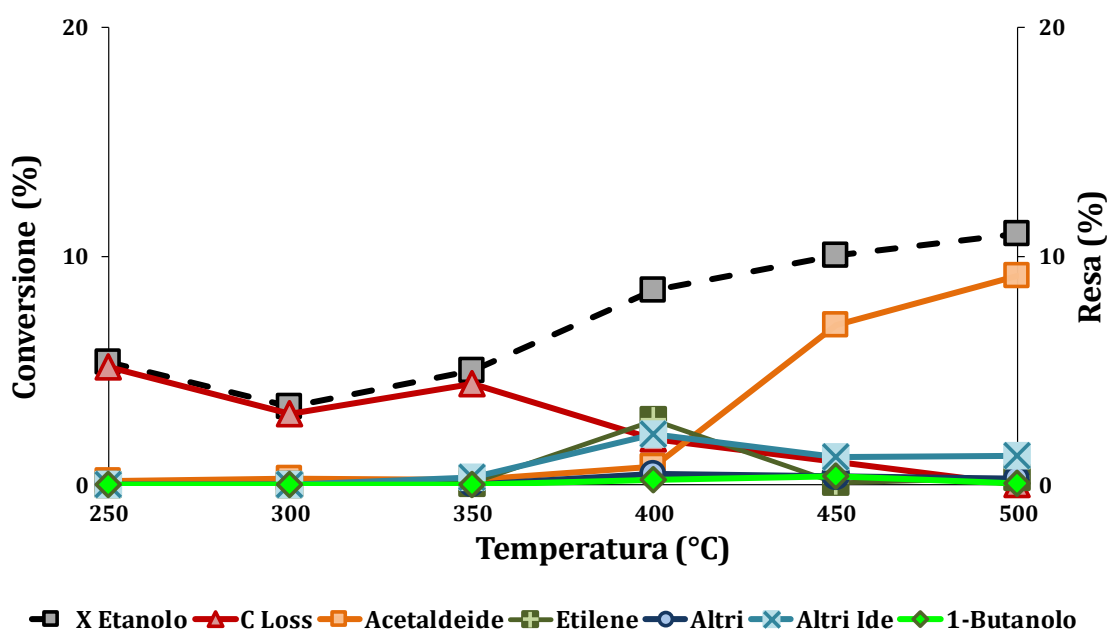
Il prodotto principale ad ogni temperatura risulta essere il Closs e per temperature così alte non è sorprendente che si formi principalmente coke.

Alle temperature in cui il catalizzatore è attivo i prodotti principali ottenuti sono etilene acetaldeide e acetone, con rese massime a 500°C pari a 8 %, 7 % e 4 %, rispettivamente.

Le rese in butanolo restano inferiori all'1% per tutte le temperature alla temperatura di 450°C si è osservata la più alta selettività in butanolo pari al 0,8%.

▪ *SrO*

In **Figura 37** è riportato il comportamento dell'attività catalitica dello stronzio ossido.



- 50 -

**Figura 37** Distribuzione delle rese dei vari prodotti in funzione della temperatura di reazione sulle rese dei vari prodotti ottenuti da etanolo su SrO. Altri ide: Etil etere, Acetone, Butadiene, Butirraldeide, Etil acetato, Crotonaldeide, 3-butan2-olo, 3-Buten-1o.

Questo catalizzatore come il precedente si è dimostrato scarsamente attivo. Infatti, la conversione massima pari a 11% è stata raggiunta a 500°C. Il prodotto principale (praticamente l'unico) è l'acetaldeide con una resa pari al 9%. L'andamento della resa in butanolo rispecchia quello osservato per il CaO con valori inferiori all'1%.

## Reattività in funzione del tempo di contatto.

### Reattività Ca-HAP e Sr-HAP e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO

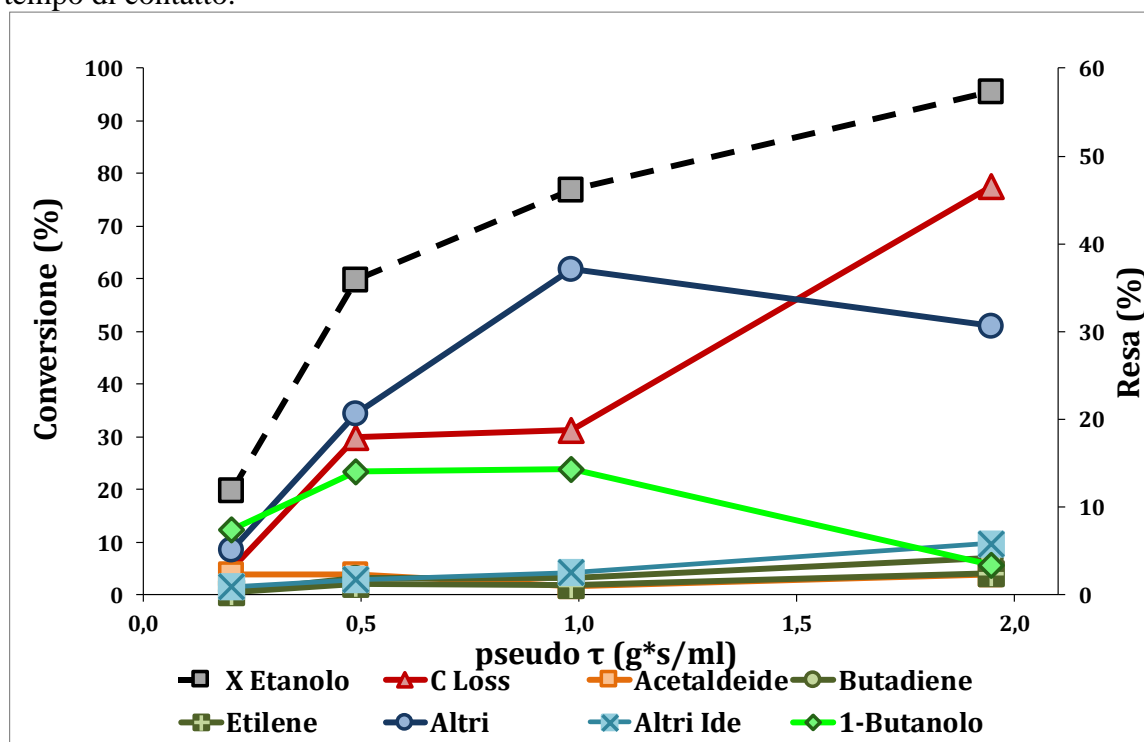
Le reattività condotte, per la valutazione dell'effetto del tempo di contatto sono state eseguite alla temperatura ottimale sia per le idrossiapatiti che per il H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO. Sono state adottate le seguenti condizioni operative:

- Tempo di contatto = 0,2/ 0,5 / 1 / 2 [g\*s/mL].
- Temperature 350°C, (400°C per H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO)
- 5% EtOH in He.
- Flusso totale 60 mL/min

I differenti tempi di contatto sono stati ottenuti variando opportunamente la quantità di catalizzatore caricata nel reattore e lasciando invariati gli altri parametri.

- *Ca-HAP*

In, **Figura 38** è riportato l'andamento catalitico della calcio idrossiapatite in funzione del tempo di contatto.

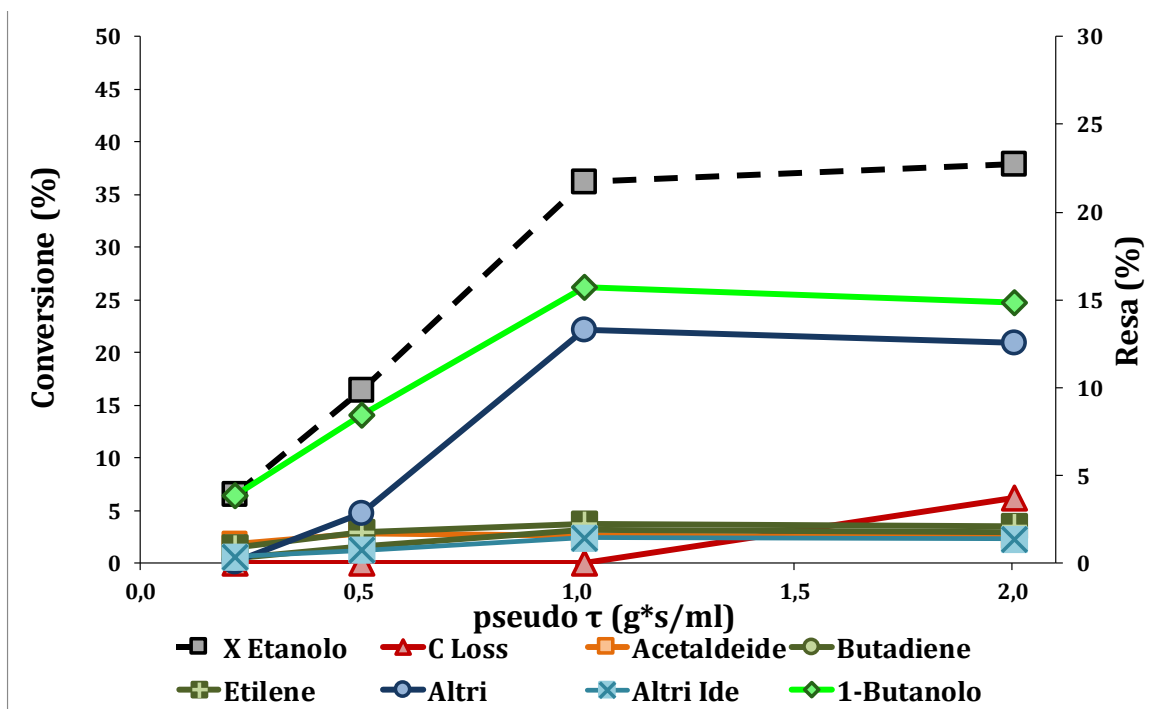


**Figura 38** Distribuzione delle rese dei vari prodotti in funzione del tempo di contatto alla temperatura di 350 °C dei prodotti di reazione ottenuti da etanolo su Ca-HAP.

In nero è rappresentata la conversione che cresce gradualmente in funzione del tempo di contatto fino a un valore massimo di 97 % a 2 (g\*s/mL). L'andamento della resa in butanolo parte da valori prossimi all' 8% già al tempo di contatto più basso fino a presentare un massimo di circa il 15 % ai tempi di contatto 0,5 e 1 (g\*s/mL). A 2 (g\*s/mL) la conversione è praticamente completa ma la resa in butanolo decresce sensibilmente mentre la resa di Altri e il closs aumento. Questo suggerisce che all'aumentare del tempo di contatto siano favorite reazioni successive che possono coinvolgere il butanolo nella formazione di prodotti a più alto peso molecolare o in reazioni di decomposizione. Le rese 'Altri Ide' risultano trascurabili anche per i tempi di contatto maggiori. Alla luce dei risultati ottenuti il tempo di contatto migliore sembra quello di 0,5 (g\*s/mL) che consente di ottenere i più alti valori in resa di butanolo ma al tempo stesso limita la formazione di prodotti pesanti.

▪ *Sr-HAP*

Anche la stronzio idrossiapatite è stata testata nelle medesime condizioni, in **Figura 39** sono riportati gli andamenti delle rese dei prodotti in funzione del tempo di contatto.



**Figura 39** Distribuzione delle rese dei vari prodotti in funzione del tempo di contatto alla temperatura di 350 °C dei prodotti di reazione ottenuti da etanolo su Sr-HAP.

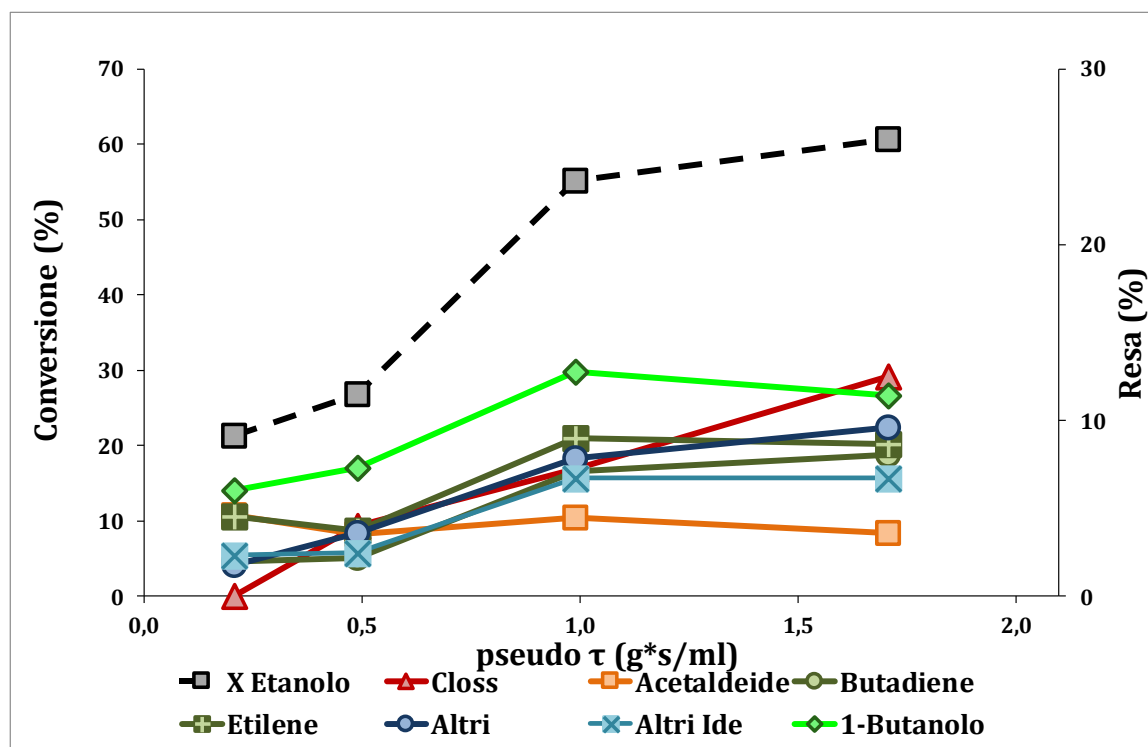
La Sr-HAP raggiunge una conversione massima (linea tratteggiata nera) di 38 % al tempo di contatto 2 (g\*s/mL). Esaminando il trend della resa in butanolo (linea verde) essa cresce fino al tempo di contatto 1 (g\*s/mL) (16 %) e in modo analogo all'andamento della conversione raggiunge un plateau. La Sr-HAP ad ogni tempo di contatto raggiunge un'alta selettività a butanolo.

Concludendo, la Ca-HAP è molto più attiva di Sr-HAP ma meno selettiva, infatti produce molti più prodotti non identificati.

▪  $H_3PO_4/MgO$

Per il  $H_3PO_4/MgO$  nei test effettuati la temperatura migliore individuata per il butanolo è stata quella di 400°C infatti in questo punto il comportamento catalitico presentava il miglior compromesso tra conversione di etanolo e resa in butanolo.

Nel grafico (**Figura 40**) sono riportati gli andamenti delle rese in funzione del tempo di contatto.



**Figura 40** Distribuzione delle rese dei vari prodotti in funzione del tempo di contatto alla temperatura di 400 °C dei prodotti di reazione ottenuti da etanolo su  $H_3PO_4/MgO$ .

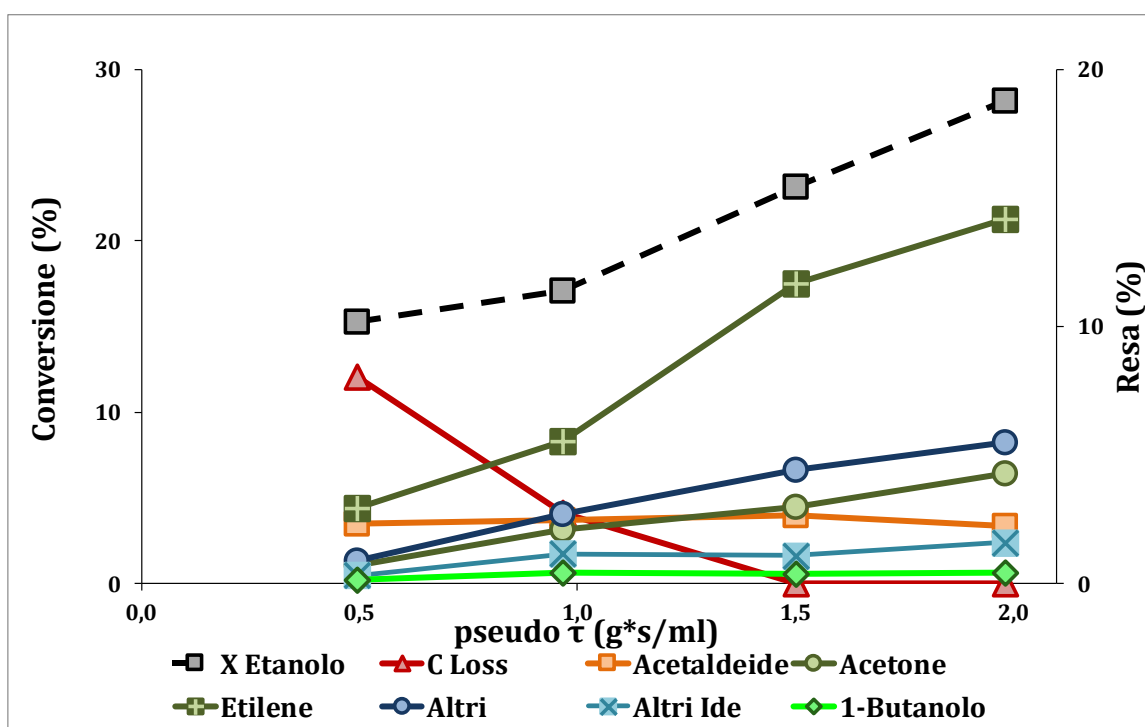
Come si può apprezzare dal grafico la conversione cresce gradualmente all'aumentare del tempo di contatto. La resa in butanolo aumenta con il tempo di contatto, con un massimo a tau 1 (g\*s/mL) (13%). Per il tempo di contatto successivo la resa in butanolo cala

leggermente a favore di un aumento della resa in Closs e altri prodotti, è possibile che a così alti tempi di contatto il butanolo subisca reazioni secondarie.

### Reattività CaO e SrO

Le prove in funzione del tempo di contatto sono state eseguite anche per gli ossidi alla temperatura ritenuta ottimale per la formazione di butanolo. L'insufficiente resistenza meccanica dello stronzio ossido, ha provocato la polverizzazione e successivamente otturazione del reattore facendo aumentare la pressione e impedendo lo svolgimento dei test catalitici.

Pertanto, lo studio sull'effetto del tempo di contatto è stato condotto solo per il CaO, in **Figura 41** sono stati riportati i risultati ottenuti, data la scarsa attività catalitica si è deciso di testare il catalizzatore solo a tempi di contatto superiori a quello impiegato per lo screening di temperature.



**Figura 41** Distribuzione delle rese dei vari prodotti in funzione del tempo di contatto alla temperatura di 450 °C dei prodotti di reazione ottenuti da etanolo su CaO.

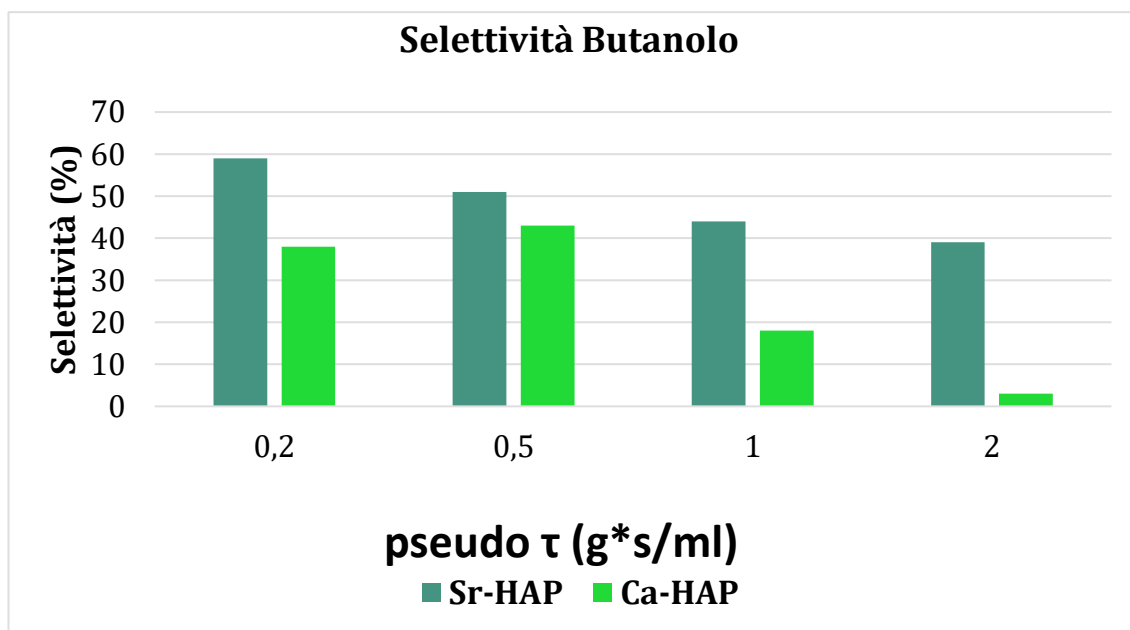
Dal grafico si nota che la conversione cresce con l'aumentare del tempo di contatto con un massimo di 28 %. Il prodotto maggioritario risulta essere l'etilene che segue il trend della

conversione con un massimo di 14 % a tempo di contatto 2 (g\*s/mL). Le rese degli altri prodotti crescono leggermente anche esse con l'aumento del tempo di contatto. Il butanolo risulta sempre un prodotto minoritario anche a tempi di contatto più elevati con valori inferiori all'1%.



## Confronti e disattivazione

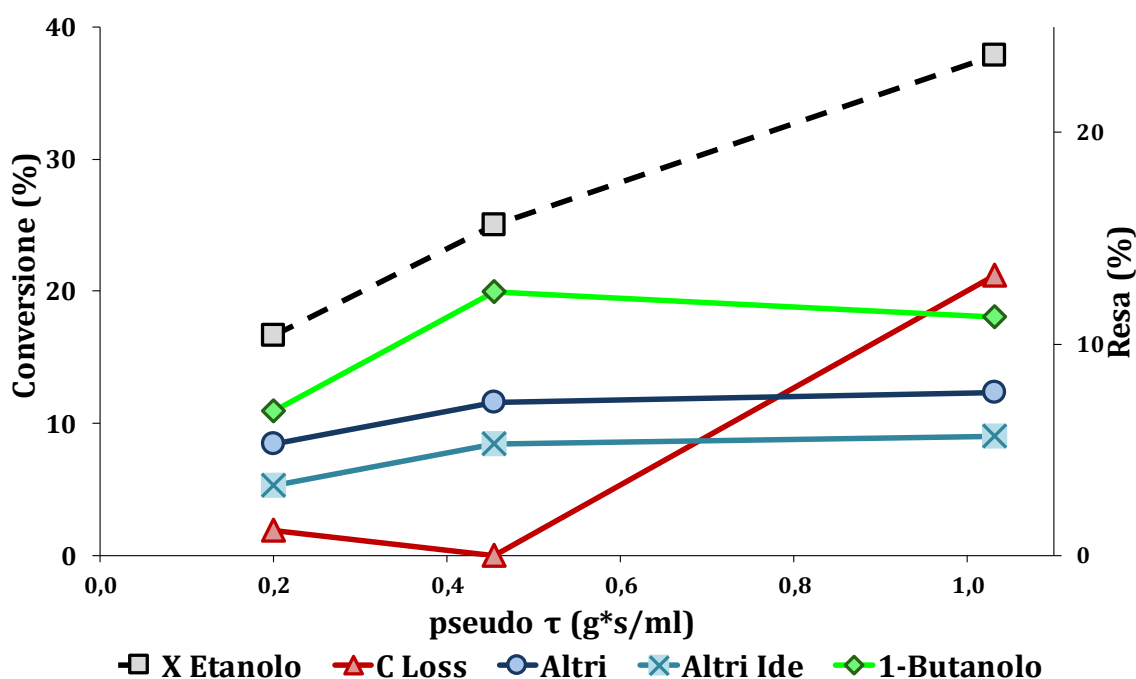
Dai test effettuati in funzione della temperatura e del tempo di contatto sui vari catalizzatori è emerso che lo SrO e il CaO hanno un'attività catalitica molto bassa, probabilmente dovuta alla scarsa area superficiale ( $< 5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) dei due ossidi. Inoltre, entrambi presentano rese in butanolo sempre inferiori all'1%. Per la Ca-HAP le condizioni ottimali identificate sono  $350^\circ\text{C}$  e tempo di contatto  $0.5 \text{ g}^*\text{s}/\text{mL}$ , condizioni nelle quali si ottiene circa il 15% in resa di butanolo a fronte di una conversione del 60% di etanolo. La Sr-HAP nei test in funzione del tempo di contatto alla temperatura di  $350^\circ\text{C}$  ha un'attività catalitica inferiore rispetto alla Ca-HAP, entrambe raggiungono una conversione a tempo di contatto  $2 \text{ g}^*\text{s}/\text{mL}$  di 38 % per Sr-HAP e 97% per Ca-HAP. I valori ottenuti sono confrontati nel grafico in **Figura 42**.



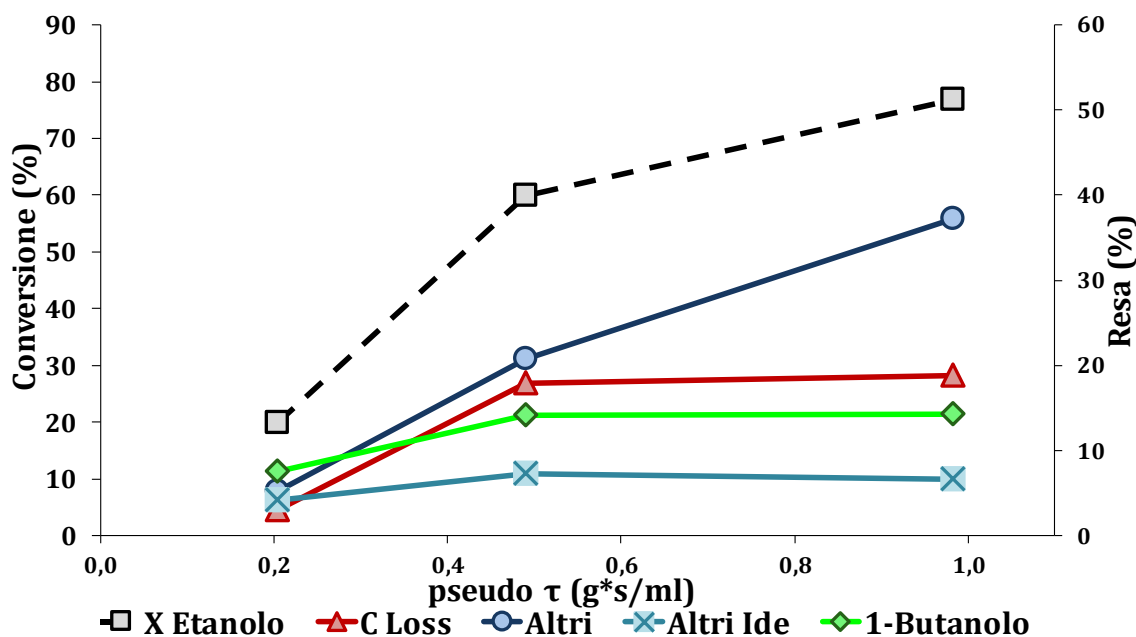
**Figura 42** Confronto selettività butanolo in funzione del tempo di contatto su Ca-HAP e Sr-HAP.

Per  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{MgO}$ , nello screening di temperature la più alta resa in butanolo è stata ottenuta alla temperatura di  $450^\circ\text{C}$  (10%), ma la formazione di altri prodotti quali etilene, butadiene (10%) e 'Altri' (12%), ne ha compromesso la selettività. Pertanto, si è individuata come temperatura ideale la temperatura di  $400^\circ\text{C}$ . La resa massima in butanolo ottenuta a questa temperatura è 13% a tempo di contatto  $1 \text{ g}^*\text{s}/\text{mL}$ , ma la migliore selettività si è ottenuta a  $0,5 \text{ g}^*\text{s}/\text{mL}$ , del 27% a fronte di una conversione del 27.

Successivamente si è deciso di effettuare per la Ca-HAP un serie di test catalitici in funzione del tempo di contatto a 350°C, aumentando la percentuale di etanolo alimentata da 5% a 15%. I grafici in **Figura 43** e **Figura 44**, riportano i risultati a confronto tra le prove effettuate con diversa percentuale di etanolo. Alla luce dei risultati ottenuti è evidente che le prove effettuate al 15% presentano valori più bassi in conversione e rese. Soffermanto l'attenzione sul trend delle rese di butanolo e Altri, al punto corrispondente a 0,2 g\*s/mL si nota che la resa in butanolo è maggiore di quella in Altri per entrambe le condizioni testate. Il Closs al tempo di contatto 1 g\*s/mL il Closs aumenta fino a superare la resa in butanolo. Contrariamente nelle restanti due prove al 5%; la resa in butanolo aumenta fino a raggiungere un plateau di circa il 14%, il closs aumenta fino a valori di circa il 19% e la resa in Altri cresce notevolmente fino ad un massimo del 37 % a 1 g\*s/mL. Da quanto si deduce dai dati sopra riportati, aumentando la percentuale di etanolo si promuove una più alta selettività in butanolo.



**Figura 43** Distribuzione delle rese in funzione del tempo di contatto su Ca-HAP a 350° con Etanolo al 15% in He. Altri Ide: Acetaldeide, Butadiene Etil etere, Acetone, Butirraldeide, Etil acetato, Crotonaldeide, 3-butan2-olo, 3-Buten-1-olo, Crotil alcol, Buteni, CO2, metano e etano.



**Figura 44** Distribuzione delle rese in funzione del tempo di contatto su Ca-HAP a 350° con Etanolo al 5% in He. Altri Ide: Acetaldeide, Butadiene Etil etere, Acetone, Butirraldeide, Etil acetato, Crotonaldeide, 3-butan2-olo, 3-Buten-1-olo, Crotil alcol, Buteni, CO<sub>2</sub>, metano e etano.

- 58 -

Infine, è stata testata la disattivazione dei catalizzatori Ca-HAP, Sr-HAP e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO

Le condizioni operative impiegate sono:

- Tempo di contatto = 0.2 g\*s/mL.
- Temperature 350 °C per Ca-HAP e Sr-HAP, 400°C per H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO
- Etanolo alimentato al 5% in elio.
- Flusso totale 60 mL/min

In **Figura 45**, **Figura 46** e **Figura 47** sono stati riportati i risultati ottenuti per Ca-HAP, Sr-HAP e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO. La conversione (in nero) per Ca-HAP e Sr-HAP è molto alta nei primi minuti di reazione rispettivamente circa 60 % e 30 % per poi disattivare rapidamente entro le prime tre 3 ore di reazione. La conversione di Ca-HAP si stabilizza nelle successive ore intorno a un valore di circa il 17 % mentre quella di Sr-HAP dopo circa 2 ore diventa inferiore a 1%.

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO ha un comportamento differente. Infatti, la conversione nei primi minuti di reazione è di circa il 30 % ma dopo una sola ora di reazione il valore si stabilizza intorno al 20% senza incorrere in disattivazioni successive.

I valori di resa in butanolo per Sr-HAP sono trascurabili poiché il catalizzatore si disattiva rapidamente diventando inattivo. Invece si può notare un leggero decremento della resa in butanolo per Ca-HAP che passa da un valore di circa il 6 % (dopo due ore) a un minimo del 3 % dopo 18 ore di reazione. La resa in butanolo per H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO diminuisce solo dell'1% in 18 ore di reazione.

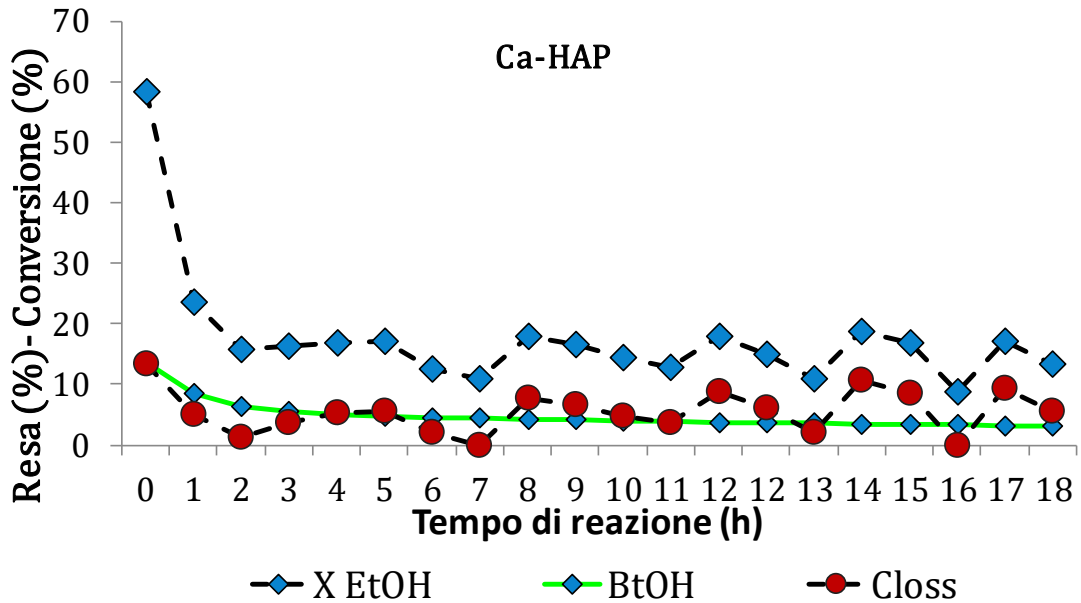


Figura 45 Prove disattivazione Ca-HAP.

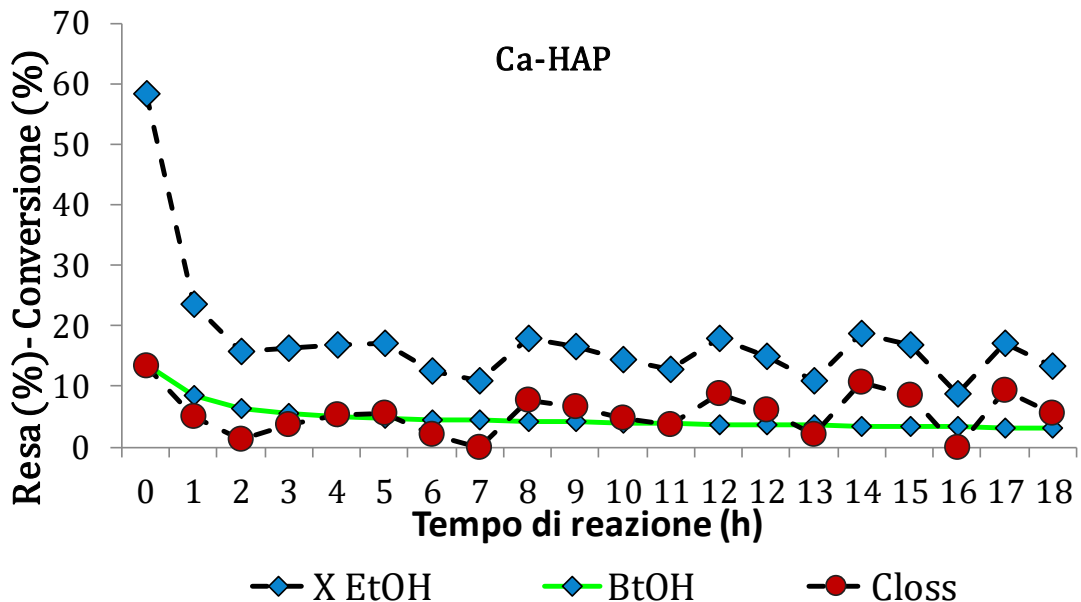
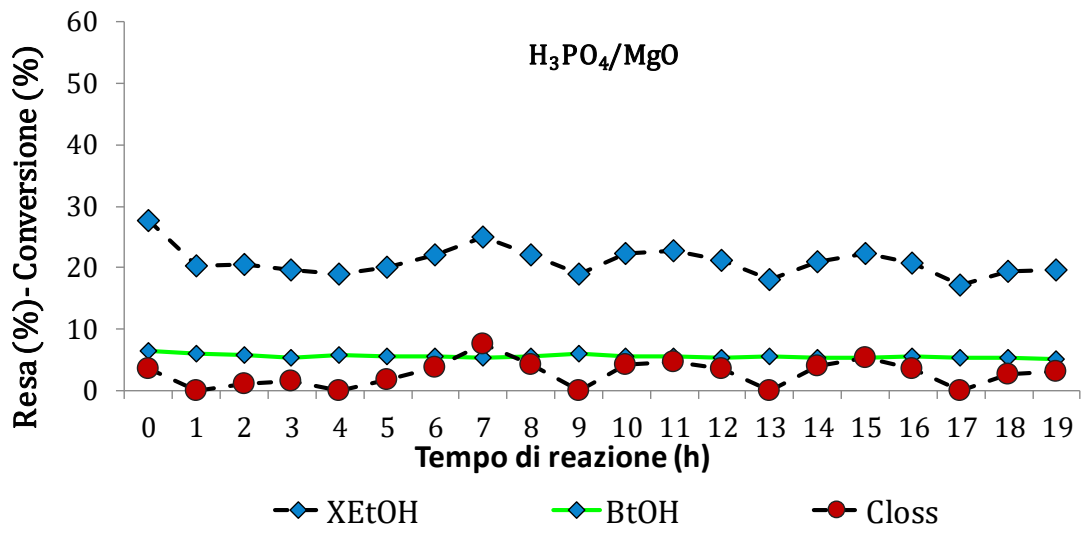


Figura 46 Prove disattivazione Sr-HAP.

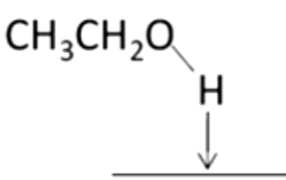
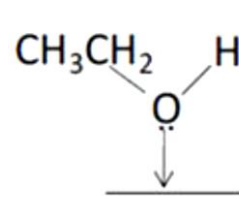
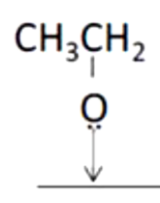
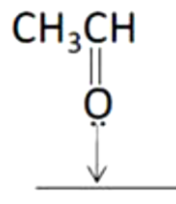
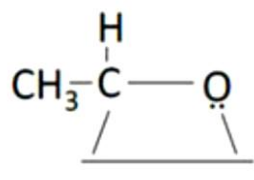
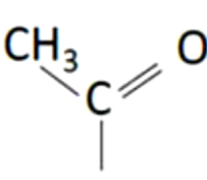


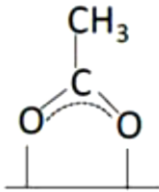
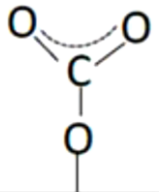
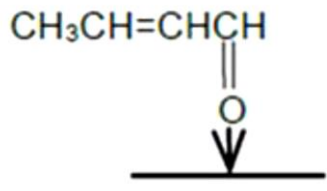
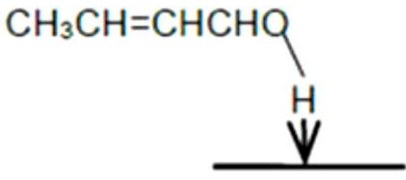
**Figura 47** Prove disattivazione  $H_3PO_4/MgO$

## DRIFTS

In **Tabella 9** [41] sono state riportate le specie che si formano, in seguito all'adsorbimento di etanolo su differenti superfici catalitiche. Sono possibili piccole differenze in numero d'onda dovute alla diversa interazioni tra la molecola adsorbita e il catalizzatore

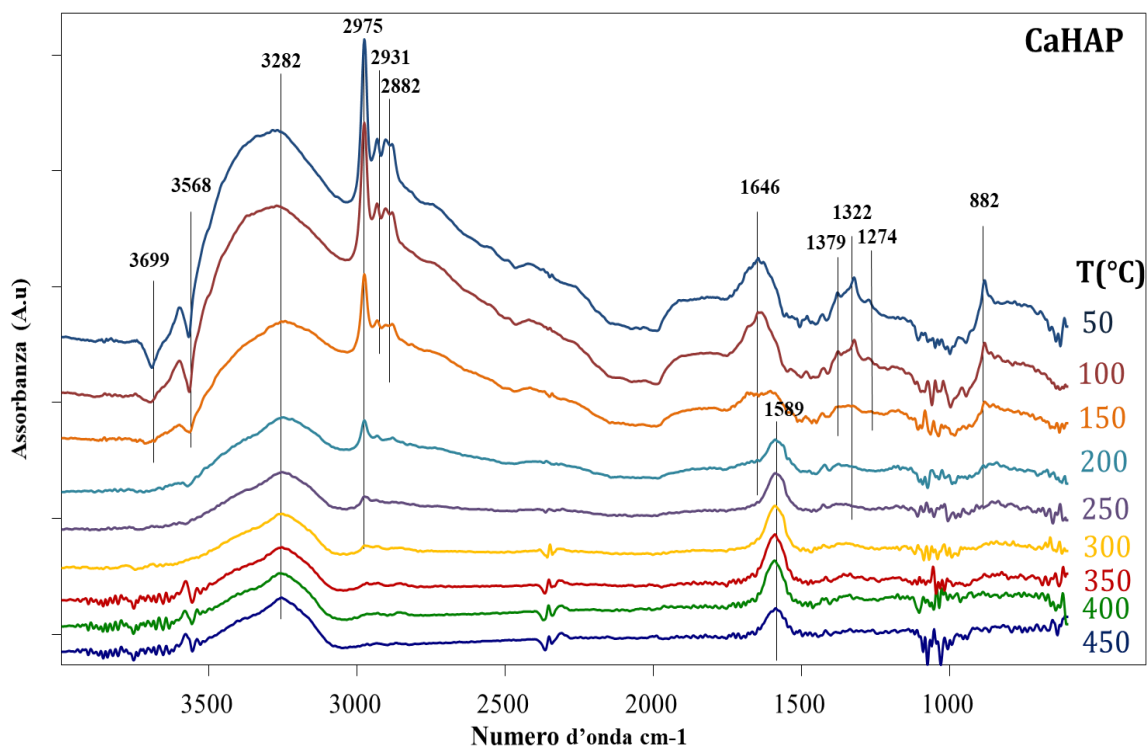
**Tabella 9** Numero d'onda di assorbimento di specie derivanti dall'etanolo

Specie		Numero d'onda caratteristico (cm-1)
Etanolo-legame idrogeno		3000-3700 OH v 1380 CH <sub>3</sub> δ 1500-1200OHδ(broad)
Etanolo indissociato chemisorbito		3500-3700 OH v 1380 CH <sub>3</sub> δ 1270 OH δ (sharp)
Etossido		2970 CH <sub>3</sub> v <sub>as</sub> 2930 CH <sub>2</sub> v <sub>as</sub> 2875 CH <sub>3</sub> v <sub>s</sub> 2836 CH <sub>2</sub> v <sub>s</sub> 1107 CO v <sub>as</sub> monodent 1065CO v <sub>as</sub> bident/CC v <sub>as</sub>
η <sup>1</sup> -Acetaldeide		1650-1700 CO v
η <sup>2</sup> -Acetaldeide		2755 CH v 1348 CH <sub>3</sub> δ 1275 CO v 1148 CC v 972 CH <sub>3</sub> ρ
Acile		2978 CH <sub>3</sub> v <sub>as</sub> 2901 CH <sub>2</sub> v <sub>as</sub> /CH <sub>3</sub> v <sub>s</sub> 1636 CO v

Acetato		1547 OCO $\nu_{as}$ 1445 OCO $\nu_s$ 1338 CH <sub>3</sub> $\delta$
Carbonato		1547 OCO $\nu_{as}$ 1318 OCO $\nu_s$
Crotonaldeide		1730-1685 CO $\nu_{as}$ 1640 C=C $\nu$ 1454-1039 CH $\delta$ 1190-1156 CH $\gamma$ 1080 CHO $\nu$ 971 C-C $\nu$
Crotil alcol		1674 C=C $\nu$ 1450-1364 CH $\delta$ 1218-1113 CH $\gamma$ 1077-1000 CO $\nu$ 965 C-C $\nu$

- 62 -

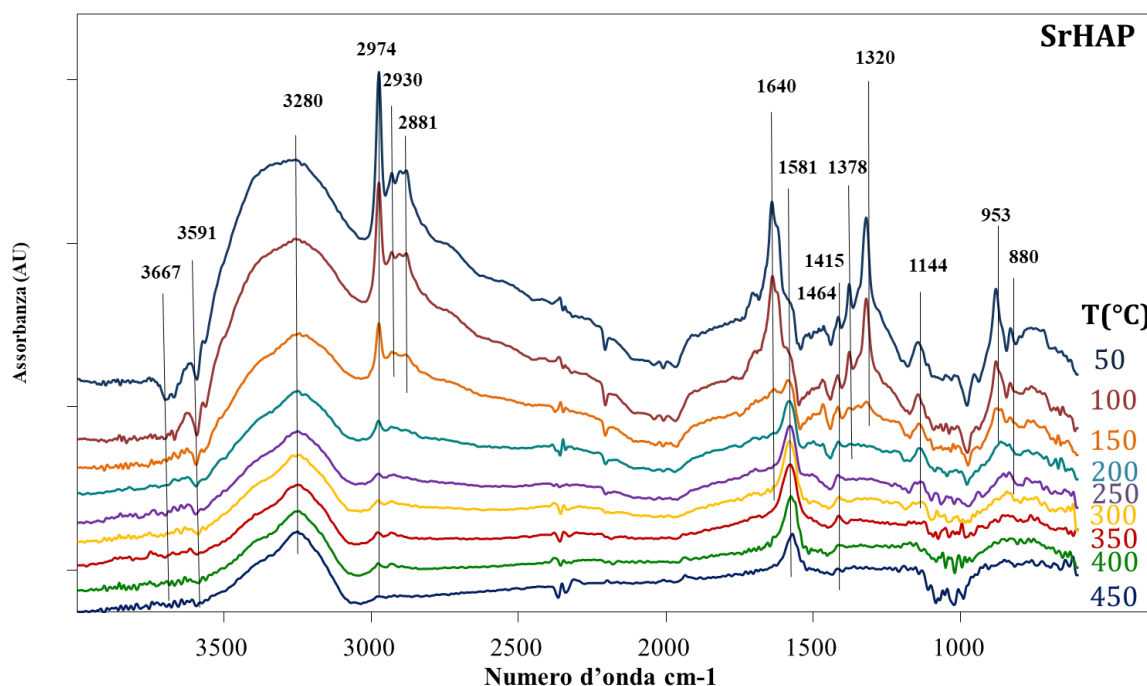
In **Figura 48**, sono riportati gli spettri DRIFT per il catalizzatore Ca-HAP.



**Figura 48** Spettri DRIFT di adsorbimento di etanolo del catalizzatore CaHAP.

Negli spettri si possono identificare differenti specie presenti adsorbite sulla superficie catalitica: la banda a  $882\text{ cm}^{-1}$  visibile fino a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  può essere assegnata alla vibrazione  $\text{CH}_2$  dell'etossido [42], le bande visibili a  $2975\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3\text{ vas}$ ),  $2931\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2\text{ vas}$ ) e  $2882$  ( $\text{CH}_3\text{ vs, CH}_2\text{ vs}$ ) alti numeri d'onda sono attribuibili agli stretching asimmetrici e simmetrici dei legami CH presumibilmente della specie etossido[43]. [41,43] Queste bande presenti alla prima temperatura di  $50^{\circ}\text{C}$ , subiscono un calo di intensità fino alla temperatura di  $250^{\circ}\text{C}$ . L'ampio assorbimento presente nella regione tra  $3000$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$  e le bande negative a  $3699$  e  $3568\text{ cm}^{-1}$  sono assegnate allo stretching dell'OH dovuto alla presenza di etanolo indissociato legato tramite legame idrogeno al supporto e alla presenza di gruppi OH superficiali sul catalizzatore [43,44]. Le bande a  $1379\text{ cm}^{-1}$  e  $1274\text{ cm}^{-1}$  sono assegnate a  $\delta(\text{CH}_3)$  e  $\delta(\text{OH})$ , rispettivamente [41]. La banda presente fino a  $150^{\circ}\text{C}$  a  $1646\text{ cm}^{-1}$  potrebbe essere assegnata allo stretching del CO della acetaldeide [41]. La banda a  $1589\text{ cm}^{-1}$  suggerisce la trasformazione dell'acetaldeide in acetati a più alte temperature. [41]

In **Figura 49** sono riportati gli spettri di assorbimento dell'etanolo per la SrHAP.



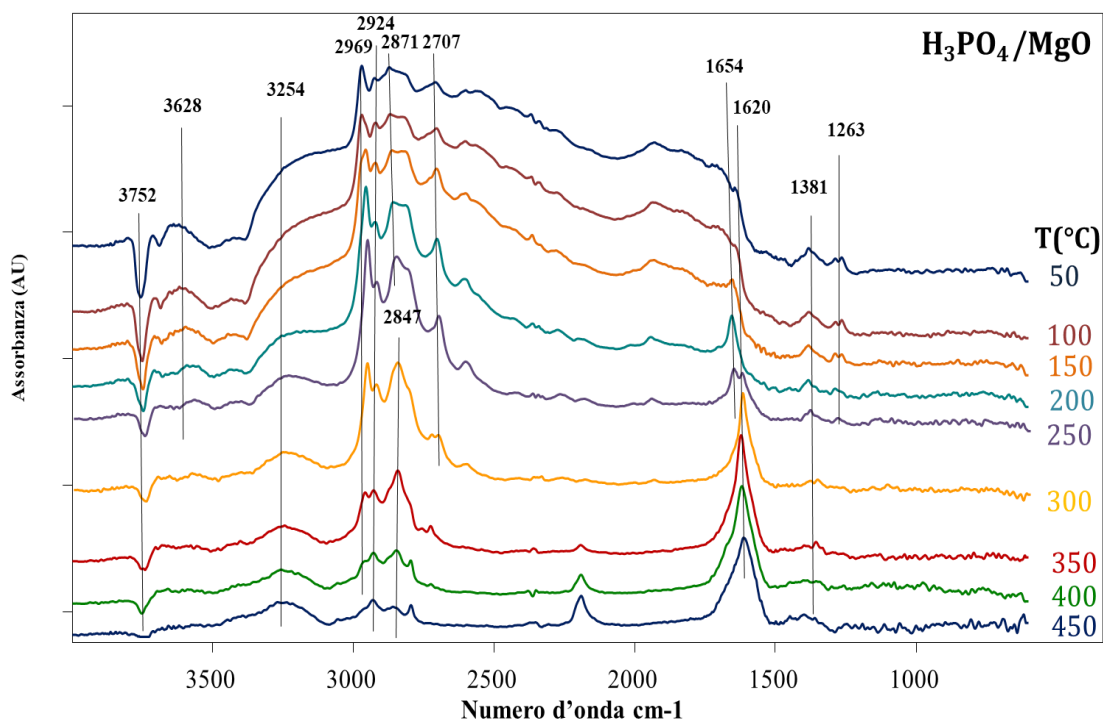
**Figura 49** Spettri DRIFT di adsorbimento di etanolo sul catalizzatore SrHAP.

Nella regione dello spettro che va dai  $2500$  ai  $4000\text{ cm}^{-1}$  si nota la presenza di bande a  $2974\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3\text{ vas}$ ),  $2930\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2\text{ vas}$ ) e  $2881\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3\text{ vs, CH}_2\text{ vs}$ ) [41,43], dovute alla formazione dell'etossido. L'ampio assorbimento tra  $3000$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$  ( con centro a  $3280\text{ cm}^{-1}$  ) e i picchi negativi a  $3667$  e  $3591\text{ cm}^{-1}$  sono assegnati al gruppo idrossido [43,44].



La regione dello spettro appena descritta risulta molto simile a quella vista per la CaHAP. Il picco a  $1640\text{ cm}^{-1}$  presente da  $50$  a  $150^\circ\text{C}$  è assegnato allo stretching del CO della acetaldeide [41]. Si nota la presenza di una banda a  $1144\text{ cm}^{-1}$ . In un articolo di Chiergato et al [13], questa banda viene correlata alla formazione di un carbanione, inoltre anche la presenza del picco a  $1378\text{ cm}^{-1}$  potrebbe avvalorare la tesi, infatti questa banda potrebbe essere assegnata al wagging del OH legato al  $\text{CH}_2$  del carbanione [13]. La banda  $1378\text{ cm}^{-1}$  negli spettri relativi a CaHAP era stata assegnata al  $\text{CH}_3\delta$  dell'etanolo chemisorbito in maniera indissociata, ma nello spettro della SrHAP non è visibile la banda a  $1270\text{ cm}^{-1}$  OH $\delta$ .

In **Figura 50**, si riporta l'adsorbimento di etanolo sulla superficie di  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{MgO}$ , e l'evoluzione con l'aumento della temperatura.

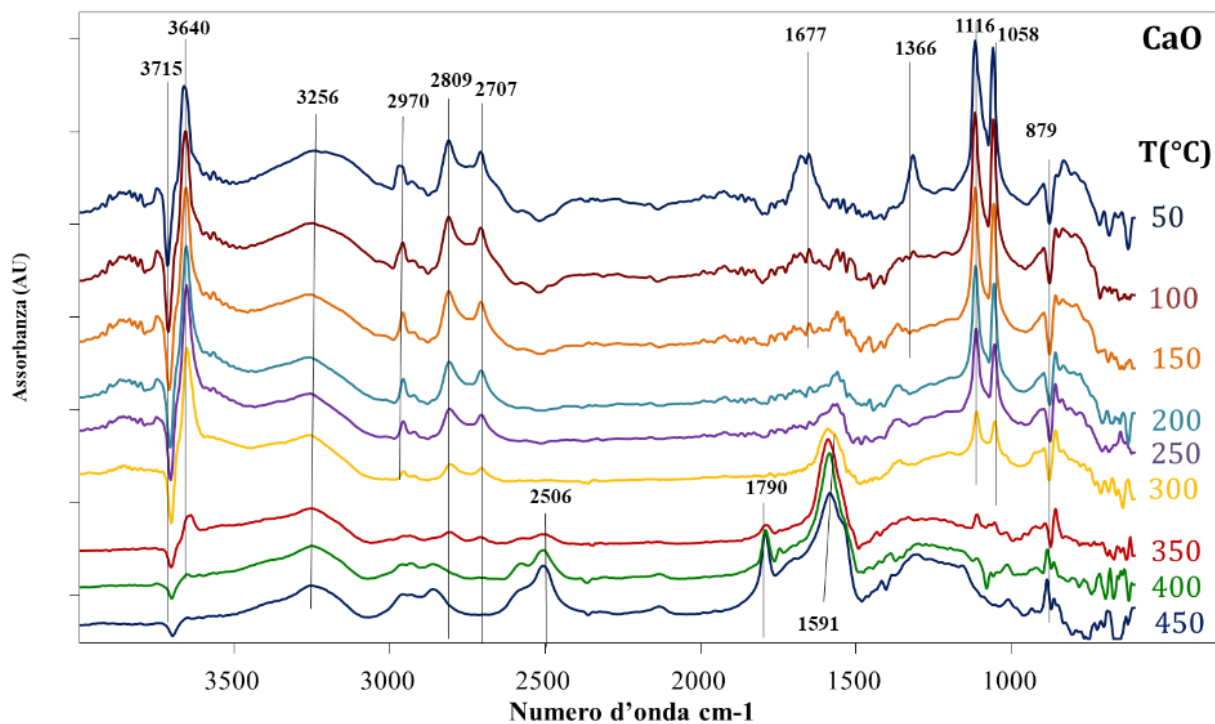


**Figura 50** Spettri DRIFT di adsorbimento di etanolo su  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{MgO}$ .

Nella regione tra  $3000$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$  si osserva una banda allargata più intensa a basse temperature con centro a circa  $3254\text{ cm}^{-1}$  che corrisponde allo stretching dell'OH dell'etanolo legato in modo indissociato tramite legame idrogeno o chemisorbito con legame con l'ossigeno [41]. In più nella stessa regione sono presenti i picchi a  $3753$  e  $3628\text{ cm}^{-1}$  che possono essere assegnati alla presenza di OH isolati sulla superficie catalitica, come già detto in precedenza. E le bande a  $1381$  e  $1270\text{ cm}^{-1}$  potrebbero corrispondere al bending dell'OH e del  $\text{CH}_3$  [13]. Ancora un volta sono presenti le bande a  $2969$ ,  $2924$  e  $2871\text{ cm}^{-1}$  assegnate rispettivamente allo stretching asimmetrico del  $\text{CH}_3$  e del  $\text{CH}_2$  e allo

stretching simmetrico del CH<sub>3</sub> [44] dell'etossido. La banda a 1654 potrebbe confermare la presenza di carbonati monodentati adsorbiti sulla superficie[13]. Inoltre la banda a 1620 cm<sup>-1</sup> che appare dai 250 °C, può essere assegnata alla formazione di crotil alcol[13].

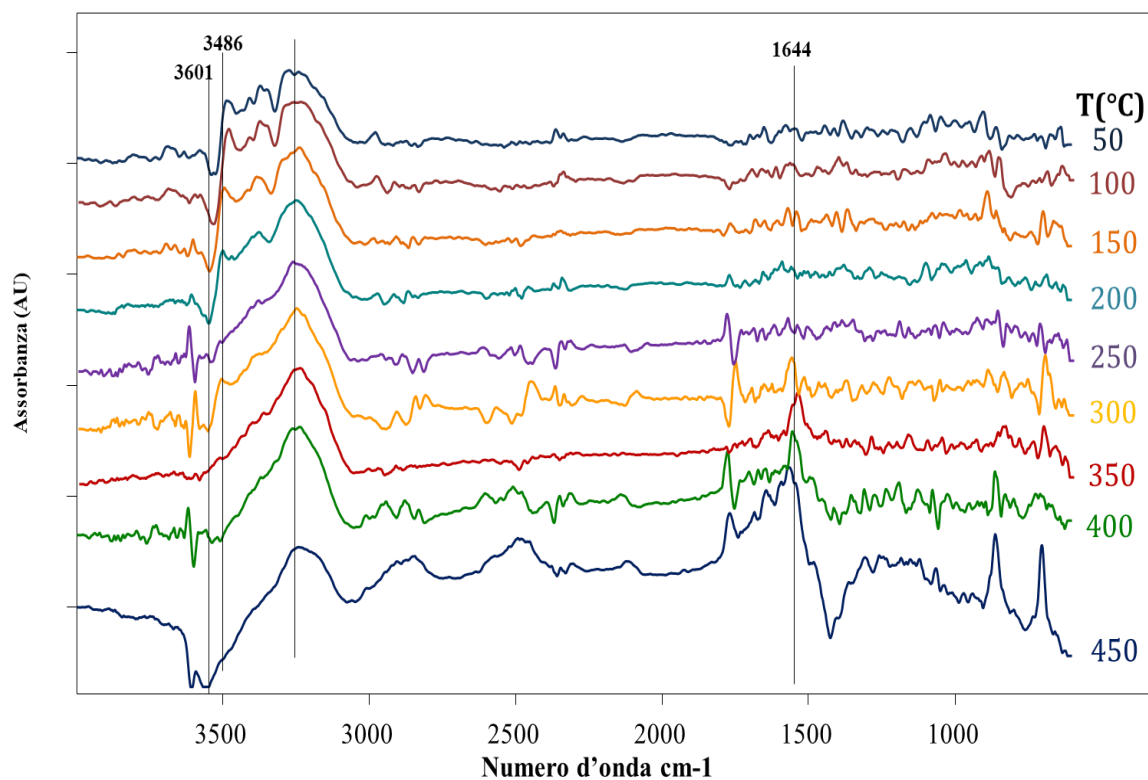
In **Figura 51** è riportato lo spettro DRIFT per il CaO.



**Figura 51** Spettri DRIFT di adsorbimento di etanolo su CaO.

Dalla temperatura di 50 °C fino a 300°C sono evidenti due bande a 1116 e a 1058 cm<sup>-1</sup>, assegnate alla formazione dell'etossido infatti i picchi corrispondono allo stretching di C-C e C-O [13], all'etossido sono attribuiti anche i picchi a 2970 e 2809 cm<sup>-1</sup> assegnati allo stretching di CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub>. I segnali a 3640 e 3715 cm<sup>-1</sup> sono assegnati alla presenza di OH terminali sulla superficie[45], nella stessa zona è presente un altro picco slargato a 3256 assegnato allo stretching dell'OH dell'etanolo. Aumentando la temperatura si osserva la formazione di una banda a 1591 cm<sup>-1</sup> dovuta alla presenza di carbonati [41]. Il picco a 1366 cm<sup>-1</sup> a 50 °C potrebbe essere dovuto al bending del CH<sub>3</sub> dell'etanolo [41]. La formazione del picco a 1790 cm<sup>-1</sup> a 350 °C può essere attribuita alla carbonatazione della superficie.

Infine, in **Figura 52** Spettri DRIFT di adsorbimento di etanolo su SrO.



**Figura 52** Spettri DRIFT di adsorbimento di etanolo su SrO.

Questo catalizzatore aveva dimostrato già una scarsa proprietà catalitica durante le prove di reattività. Dagli spettri drift sembra che il catalizzatore non abbia adsorbito etanolo. Sono evidenti picchi nella regione del gruppo OH e dovuti probabilmente alla presenza di OH terminali sulla superficie catalitica [43], inoltre da 350 °C in poi si forma un picco a 1644 forse dovuto alla produzione di carbonati[41].

## Conclusioni

Confrontando i risultati ottenuti dalle prove catalitiche per i vari catalizzatori si può affermare che CaO e SrO, non sono interessanti per la conversione di etanolo a butanolo, sicuramente la loro scarsa attività è influenzata dalle basse aree superficiali. In più gli esperimenti DRIFTS hanno mostrato un assorbimento di etanolo nullo su SrO. La temperatura ideale individuata per ottenere butanolo utilizzando Ca-HAP e Sr-HAP è 350°C; per H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO è 400°C. Dai test in funzione del tempo di contatto la Sr-HAP ha evidenziato un'alta selettività in butanolo con un massimo a 0,2 g·s·mL<sup>-1</sup> di circa il 60% con conversione del 10%. Tuttavia, la Sr-HAP risulta molto meno attiva della Ca-HAP e si disattiva molto rapidamente. Questo comportamento potrebbe essere spiegato dalla formazione del carbanione individuato negli spettri DRIFT che rende molto attivo il catalizzatore nelle fasi iniziali per poi disattivarsi rapidamente. Dalle prove in temperatura per Sr-HAP è evidente che il carbanione in presenza di siti acidi di Lewis forti e ad alte temperature (sopra i 350°C) anziché subire la condensazione subisce una disidratazione promuovendo la formazione di etilene. La Ca-HAP è stata sicuramente il catalizzatore più attivo tra quelli testati e la sua attività potrebbe essere dovuta alla presenza di più siti acidi come visto nelle prove TPD-NH<sub>3</sub> e alla presenza di siti acidi di Brønsted. Nei test effettuati alimentando il 15% etanolo/He su Ca-HAP si è notato un incremento della selettività in butanolo rispetto ai test al 5% con un massimo di selettività di circa il 50% a tau 0,5 g·s·mL<sup>-1</sup>. Il problema evidenziato da Ca-HAP è la disattivazione. Il catalizzatore dopo una prima fase in cui ha una conversione più alta del H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO; si disattiva rapidamente a valori paragonabili ma inferiori rispetto al H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO. La resa in butanolo segue lo stesso andamento descritto per la conversione. In conclusione, in tutte le prove condotte si nota che seguendo l'andamento della resa in butanolo, questa sembra raggiungere un massimo a tempo di contatto 0,5 g·s·mL<sup>-1</sup> per Ca-HAP, 1 g·s·mL<sup>-1</sup> per Sr-HAP e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO intorno al 15% per poi diminuire molto probabilmente a causa di reazioni consecutive. In questo lavoro è stato messo in evidenza che per quanto le idrossiapatiti ad oggi siano ancora i catalizzatori più selettivi per la reazione in esame non sono considerabili per eventuali applicazioni industriali poiché disattivano in tempi molto brevi. L'alternativa economica è di facile sintesi proposta, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO, si è rivelata leggermente meno selettiva ma molto più stabile nel tempo. Infatti, questo catalizzatore dopo 18 ore di reazione era ancora attivo.

## **BIBLIOGRAFIA**

- [1]. Oliveira DM de, Ongaratto DP, Fontoura LAM, Naciuk FF, Santos VOB dos, Kunz JD, Marques MV, Souza AO de, Pereira CMP de, e Samios D, *Química Nova* 2013;36 (5): 734–737.
- [2]. Renewable Chemicals Market worth 84.3 Billion USD by 2020. [in linea]. Available at: <https://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/renewable-chemical.asp>. [citato: 01-set-2018].
- [3]. Luque R, Herrero-Davila L, M. Campelo J, H. Clark J, M. Hidalgo J, Luna D, M. Marinas J, e A. Romero A, *Energy & Environmental Science* 2008;1 (5): 542–564.
- [4]. Dürre P, *Biotechnol J* 2007;2 (12): 1525–1534.
- [5]. Angelici C, Weckhuysen BM, e Bruijninx PCA, *ChemSusChem* 2013;6 (9): 1595–1614.
- [6]. Wei L, Pordesimo LO, Igathinathane C, e Batchelor WD, *Biomass and Bioenergy* 2009;33 (2): 255–266.
- [7]. Christensen CH, Rass-Hansen J, Marsden CC, Taarning E, e Egeblad K, *ChemSusChem* 2008;1 (4): 283–289.
- [8]. Zverlov VV, Berezina O, Velikodvorskaya GA, e Schwarz WH, *Applied Microbiology and Biotechnology* 2006;71 (5): 587–597.
- [9]. Lee SY, Park JH, Jang SH, Nielsen LK, Kim J, e Jung KS, *Biotechnology and Bioengineering* 2008;101 (2): 209–228.
- [10]. Trifirò F, *La Chimica e l'industria* 2010;96–101.
- [11]. M. Guerbet, C. R., *Hebd. Séances Acad. Sci.* 1899;128 (511–513): .
- [12]. Gabriëls D, Hernández WY, Sels B, Van Der Voort P, e Verberckmoes A, *Catalysis Science & Technology* 2015;5 (8): 3876–3902.
- [13]. Chieregato A, Velasquez Ochoa J, Bandinelli C, Fornasari G, Cavani F, e Mella M, *ChemSusChem* 2015;8 (2): 377–388.
- [14]. Ogo S, Onda A, e Yanagisawa K, *Applied Catalysis A: General* 2011;402 (1–2): 188–195.
- [15]. Gines MJL e Iglesia E, *Journal of Catalysis* 1998;176 (1): 155–172.
- [16]. Scalbert J, Thibault-Starzyk F, Jacquot R, Morvan D, e Meunier F, *Journal of Catalysis* 2014;311 28–32.
- [17]. Ndou A, *Applied Catalysis A: General* 2003;251 (2): 337–345.
- [18]. Kozlowski JT e Davis RJ, *ACS Catalysis* 2013;3 (7): 1588–1600.

- [19]. Burgoyne EE e Bartlesville, U.S. Patent 1951;7.
- [20]. Miller, R. E e Bennett, G. E., U.S. Patent 1956;
- [21]. Miller, R. E., U.S. Patent 1958;2 .
- [22]. Farrar, M. W e W.; Groves, G W, U.S. Patent 1961;2 .
- [23]. Pregaglia, G e Gregorio, G G GU, U.S. Patent 1970;3 .
- [24]. Wingad RL, Gates PJ, Street STG, e Wass DF, ACS Catalysis 2015;5 (10): 5822–5826.
- [25]. Tsuchida T, Yoshioka T, Sakuma S, Takeguchi T, e Ueda W, Ind. Eng. Chem. Res. 2008;47 (5): 1443–1452.
- [26]. Tsuchida T, Sakuma S, Takeguchi T, e Ueda W, Industrial & Engineering Chemistry Research 2006;45 (25): 8634–8642.
- [27]. Tsuchida T, Kubo J, Yoshioka T, Sakuma S, Takeguchi T, e Ueda W, Journal of Catalysis 2008;259 (2): 183–189.
- [28]. Hanspal S, Young ZD, Shou H, e Davis RJ, ACS Catal. 2015;5 (3): 1737–1746.
- [29]. Ueda W, Kuwabara T, Ohshida T, e Morikawa Y, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1990;0 (22): 1558–1559.
- [30]. Ueda W, Ohshida T, Kuwabara T, e Morikawa Y, Catal Lett 1992;12 (1): 97–104.
- [31]. Jong KP de, Synthesis of Solid Catalysts. John Wiley & Sons, 2009, pagg. 424.
- [32]. Chemistry Stack Exchange. [in linea]. Available at: <https://chemistry.stackexchange.com/>. [citato: 12-set-2018].
- [33]. «Riflettanza totale attenuata», *Wikipedia*, 09-apr-2014. 09-apr-2014.
- [34]. Armaroli T, Bécue T, e Gautier S, Oil & Gas Science and Technology 2004;59 (2): 215–237.
- [35]. Berzina-Cimdina L e Borodajenko N, «Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy», In: Theophanides T (a c. di), Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology. InTech, .
- [36]. Meejoo S, Maneeprakorn W, e Winotai P, Thermochimica Acta 2006;447 (1): 115–120.
- [37]. Destainville A, Champion E, Bernache-Assollant D, e Laborde E, Materials Chemistry and Physics 2003;80 (1): 269–277.
- [38]. Rey C, Collins B, Goehl T, Dickson IR, e Glimcher MJ, Calcified Tissue International 1989;45 (3): 157–164.
- [39]. Freund F e Wengeler H, Journal of Physics and Chemistry of Solids 1982;43 (2): 129–145.

- [40]. Busca G, *Physical Chemistry Chemical Physics* 1999;1 (5): 723–736.
- [41]. Ochoa JV, Trevisanut C, Millet J-MM, Busca G, e Cavani F, *J. Phys. Chem. C* 2013;117 (45): 23908–23918.
- [42]. Song H, Bao X, Hadad CM, e Ozkan US, *Catalysis Letters* 2011;141 (1): 43–54.
- [43]. Ramesh K, Ling EGY, Gwie CG, White TJ, e Borgna A, *J. Phys. Chem. C* 2012;116 (35): 18736–18745.
- [44]. Dömök M, Tóth M, Raskó J, e Erdőhelyi A, *Applied Catalysis B: Environmental* 2007;69 (3): 262–272.
- [45]. Kouva S, Honkala K, Lefferts L, e Kanervo J, *Catalysis Science & Technology* 2015;5 (7): 3473–3490.