

ALMA MATER STUDIORUM
Università degli Studi di Bologna

FACOLTA' DI CHIMICA INDUSTRIALE

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale
Classe LM-71 – Scienze e Tecnologie Della Chimica Industriale

Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

**Nuovi catalizzatori a base di idrotalcite per
la sintesi del biodiesel**

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE

Presentata da:

Alessandro Chierigato

Relatore

Prof. Fabrizio CAVANI

Correlatori:

Dr. Karen Wilson

Prof. Adam Lee

II Sessione

Anno Accademico 2010/2011

La parte sperimentale della seguente tesi di laurea è stata svolta da Gennaio a Luglio 2011 nel gruppo di ricerca della Dott.ssa Karen Wilson e del Prof. Adam Lee, presso la “Cardiff School of Chemistry, Cardiff University, Wales, UK”.

*“Il grado di civilizzazione di ogni epoca,
popolo o gruppo di popoli
si misura con la rispettiva capacità di sfruttare
l'energia per il progresso e i bisogni umani”*

George Grant Mac Curdy, Human Origins, 1924.

Indice

<i>Introduzione</i>	1
1. Il petrolio.....	2
2. Nuovi combustibili: il biodiesel.....	3
2.1 Produzione di biodiesel	4
2.2 Problemi legati alla produzione di biodiesel	7
3. Caratterizzazione dei catalizzatori: strumentazione impiegata.....	8
3.1 SEM/EDX.....	8
3.2 XPS	11
3.2.1 Peaks fitting.....	13
3.3 Powder XRD	14
3.4 Porosimetro	17
3.5 ChemBET/MassSpec	22
<i>Sperimentale</i>	27
4. Scelta dei catalizzatori	28
4.1 Magnesio ossido e idrotalciti.....	28
4.2 Scelta del supporto.....	30
4.3 Reazione e ciclo catalitico.....	31
4.4 Preparazione dei catalizzatori	33
4.5 Analisi termogravimetrica	34
4.6 Calcinazione dei precursori	37
4.7 Sistema di reazione: reattori radley	38
4.8 Procedure operazionali standard	39
4.9 Procedura analisi prodotti.....	39
4.10 Analisi gascromatografica	40
4.11 Conversione, selettività, TOF, attività.....	42
4.12 Leaching	49
<i>Risultati</i>	50
5. Transesterificazione del tributirato e del triottanoato	52
6. Analisi microscopiche ed EDX	59

7. Porosimetria	62
8. Studio dei siti basici	64
9. Analisi elementare delle superfici	68
10. XPS ed XRD: studio delle fasi	70
11. Selettività, TOF e attività	75
12. Leaching.....	78
<i>Discussione</i>	81
13. Caratterizzazione	82
14. Reattività.....	90
15. Leaching.....	91
<i>Conclusioni</i>	93
<i>Bibliografia</i>	96

Introduzione

1 Il petrolio

Il petrolio è la risorsa energetica chiave della civiltà moderna. Esso è alla base della produzione di energia elettrica, del sistema dei trasporti, della sua produttiva agricoltura ed è diffusamente impiegato come materia prima di vari prodotti industriali quali farmaci, plastiche, computer ecc. I problemi legati alle dinamiche dello sfruttamento del petrolio ed il suo sicuro approvvigionamento per il mercato mondiale, ad un prezzo accessibile, sono tematiche di assoluta importanza che hanno ricevuto le dovute attenzioni dal mondo scientifico, economico e politico. Come in altri sistemi complessi in cui le variabili in gioco sono estremamente elevate, non c'è un accordo generale riguardo né la posizione attuale sulla curva mondiale delle estrazioni petrolifere né sul prezzo massimo che il greggio potrà raggiungere prima di impattare irreversibilmente sull'economia mondiale ed il comportamento dei consumatori [4]. D'altro canto, se la società moderna vuole mantenere il livello di progresso acquisito negli ultimi 150 anni grazie al petrolio, è evidente la necessità di non farsi trovare impreparati a tali eventi, indipendentemente dal momento in cui si verificheranno.

La necessità di integrare le risorse petrolifere con altre fonti meno inquinanti e rinnovabili è inoltre legata alle problematiche ambientali correlabili al ciclo di vita del petrolio. Nel "Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Fourth Assessment Report" viene infatti sottolineato come la crescita della popolazione mondiale e la domanda di energia pro-capite sono direttamente riconducibili al rapido incremento dei gas-serra. In particolare, negli ultimi 10 anni il settore dei trasporti è stato il maggior responsabile dell'aumento delle emissioni. La domanda mondiale di greggio si aggira attualmente attorno agli 84 milioni di barili al giorno e si prospetta un aumento fino a circa 116 milioni di barili al giorno entro il 2030, con i trasporti visti come i responsabili per circa il 60% [1]. Si comprende quindi l'importanza di sviluppare nuovi combustibili per autotrazione che presentino un minore impatto ambientale e che provengano da fonti rinnovabili in modo da ridurre la dipendenza dei Paesi occidentali dal petrolio e contemporaneamente diminuire l'inquinamento atmosferico.

2 Nuovi combustibili: il biodiesel

A maggio 2003, l'unione europea approvò la direttiva 2003/30/EC, comunemente definita come "direttiva Biofuels", per la promozione dell'uso di bio-combustibili e altri combustibili provenienti da fonti rinnovabili nel settore dei trasporti; in particolare la direttiva dichiara che i Paesi membri della comunità europea devono provvedere alla sostituzione del 5.75% dei combustibili per autotrazione derivati da petrolio con biocombustibili entro la fine del 2010 [32]. Nel Gennaio 2007, l'obiettivo di riduzione dei combustibili di origine fossile è passato al 10% entro il 2020 [33]. Per quanto riguarda la produzione di combustibili alternativi al diesel per autotrazione, risorse rinnovabili quali oli e grassi vegetali sembrano attualmente i migliori candidati alla sostituzione del diesel derivante da petrolio (petro-diesel). Tuttavia la loro alta viscosità, bassa volatilità e alto punto di congelamento hanno portato all'impiego di loro derivati con proprietà chimico-fisiche migliori [2]. In particolare gli esteri metilici degli acidi grassi provenienti da oli e grassi vegetali (o animali), conosciuti come "biodiesel", hanno trovato un netto favore sul mercato quali componenti di miscela del "classico" diesel grazie alla totale assenza di aromatici, trascurabile contenuto di zolfo, alta lubrificabilità ed elevato numero di cetano. Il biodiesel può essere miscelato quasi in tutte le proporzioni col petro-diesel dato che presenta caratteristiche chimico-fisiche simili; tutte le maggiori case automobilistiche ne hanno infatti già approvato il suo utilizzo. Recenti studi sull'analisi del ciclo di vita (LCA) del biodiesel, hanno infatti dimostrato una apprezzabile riduzione dei gas-serra già nel suo utilizzo come miscela, minori emissioni di VOC (composti organici volatili) e composti potenzialmente cancerogeni [2-3]. Inoltre, può essere impiegato nei convenzionali motori ad iniezione, che non richiedono praticamente alcuna modifica.

Le materie prime commerciali attualmente impiegate per la produzione di biodiesel sono oli vegetali ricavati da colza, soia, palma, girasole, cocco, lino ecc. Per ovvi motivi, negli ultimi anni la ricerca si è tuttavia focalizzata su trigliceridi non derivati da colture in competizione con le produzioni alimentari, impiegando materie prime quali alghe ed oli non commestibili [2-5]. Dal punto di vista chimico gli oli vegetali sono costituiti dal 90-98% da trigliceridi; oli ottenuti da fonti differenti hanno una diversa composizione

degli acidi grassi che costituiscono i trigliceridi, presentando diverso numero di atomi di carbonio e di legami insaturi.

Il biodiesel è comunemente sintetizzato tramite un processo di transesterificazione degli oli vegetali con metanolo al fine di formare esteri metilici degli acidi grassi - biodiesel- e glicerina (Fig. 2). La qualità del biodiesel finale è chiaramente funzione del tipo di acidi grassi presenti negli oli. Numerose specie vegetali sono state investigate per la produzione di biodiesel e di queste circa 30 rispettano le specifiche imposte dal "Biodiesel Standard of USA" e dal "European Standard Organization". Gli acidi grassi tipicamente riscontrati in questi oli sono stearico (C18), palmitico (C16), oleico (C18) e linoleico (C18) [2].

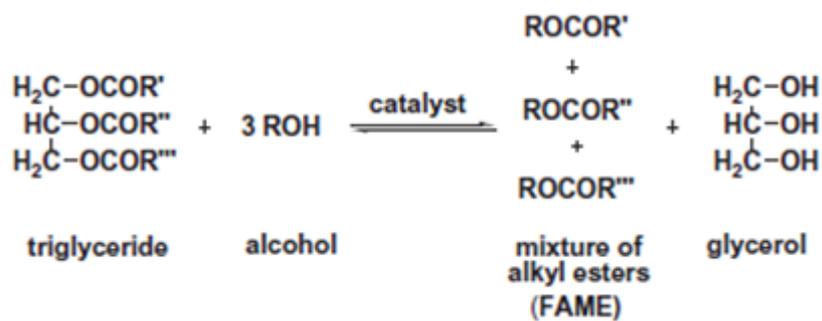


Fig.2 -Esempio di transesterificazione di oli vegetali (R', R'', R''' = catene idrocarburiche a diverso numero di atomi di carbonio)-

2.1 Produzione di biodiesel

La metodologia industriale oggi più impiegata a livello mondiale per la produzione di biodiesel commerciale, a partire da oli vegetali, è la transesterificazione base-catalizzata in fase omogenea. Il processo impiega basi quali KOH o NaOH come catalizzatori omogenei e metanolo come reagente di transesterificazione. Il vantaggio di tale processo è la produzione di esteri metilici con elevatissima resa (circa 100%) in condizioni blande (60 °C a pressione atmosferica) e brevi tempi di reazione (circa un'ora). Tuttavia, al fine di rispettare i parametri di qualità imposti dalle normative sul biodiesel, i costi di produzione risultano molto elevati a causa delle numerose fasi di lavaggio, purificazione e separazione necessari a rimuovere le tracce di potassio (o sodio) ed i saponi (sali di sodio o potassio degli acidi grassi) dagli esteri metilici [3-6].

Tali surfattanti causano infatti la formazione di emulsioni di difficile separazione. Il biodiesel deve poi essere disidratato per rimuovere l'acqua derivante dai processi di purificazione e le acque di lavaggio devono essere trattate prima di venir reinserite nell'ambiente. Queste problematiche possono essere eliminate utilizzando catalizzatori eterogenei, dove il catalizzatore può essere separato dal biodiesel per semplice filtrazione/centrifugazione. D'altro canto la catalisi in fase eterogenea prevede per definizione l'impiego di due -o più- fasi (catalizzatore solido, reagenti liquidi) e quindi la creazione di resistenze cinetiche che possono far aumentare in modo consistente i tempi di reazione [7]. La preparazione dei catalizzatori solidi è inoltre molto dispendiosa in termini energetici con conseguente aumento dei costi di produzione. Affinché la catalisi eterogenea diventi economicamente sostenibile, è quindi necessario impiegare catalizzatori facilmente riciclabili al fine di ripartire i maggiori costi del catalizzatore su più cicli di lavorazione. Inoltre il catalizzatore non deve avere problemi di *leaching*: il passaggio (solubilizzazione) di fase attiva in soluzione trasformerebbe la catalisi eterogenea in omogenea, con conseguente perdita dei vantaggi derivati dalla facile separazione delle fasi.

La reazione di transesterificazione dei trigliceridi per la produzione di biodiesel può essere svolta in modi differenti. Oltre alla catalisi enzimatica e alla pirolisi le tecniche attualmente più studiate per la produzione di biodiesel sono la transesterificazione base-catalizzata e quella acido-catalizzata. Per quanto concerne il meccanismo catalitico, per queste due categorie di catalizzatori non sembrano esservi sostanziali differenze tra catalisi omogenea ed eterogenea. Inoltre un catalizzatore per la sintesi del biodiesel potrebbe possedere più di una tipologia di siti attivi -basici e/o acidi- e la loro importanza relativa non è stata ancora del tutto chiarita [6]. La reazione acido-catalizzata prevede generalmente l'impiego di acidi di Brønsted capaci di protonare il gruppo carbonilico degli acidi grassi costituenti i trigliceridi. Il carbocatione così generato può facilmente subire un attacco nucleofilo da parte dell'alcol utilizzato per la transesterificazione, portando infine alla formazione dell'estere dell'acido grasso con l'alcol (Fig. 2.1).

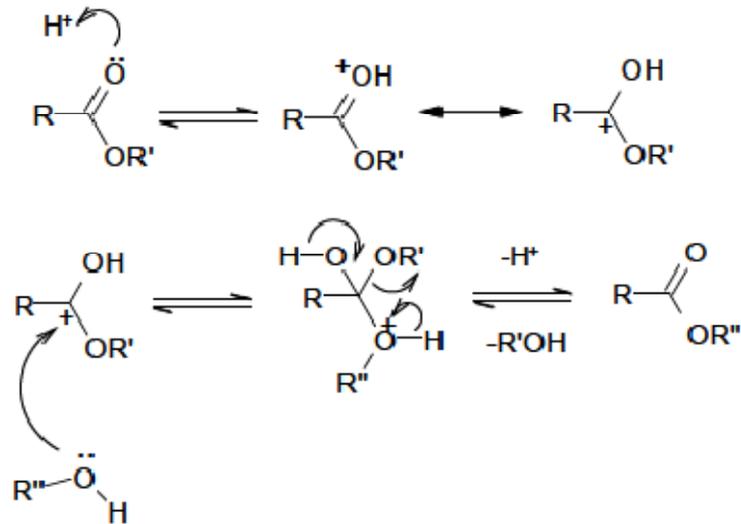


Fig. 2.1 -Meccanismo generale per la reazione di transesterificazione acido-catalizzata-

La reazione di transesterificazione base-catalizzata (Fig. 2.1.1) prevede come primo step di reazione l'attivazione dell'alcol con formazione dello ione alcossido ($R''O^-$). Quest'ultimo è considerato essere la vera specie attiva utile alla catalisi della transesterificazione. Il gruppo così attivato, ora buon nucleofilo, può attaccare il gruppo carbonilico ed infine portare alla formazione dell'estere dell'acido grasso [35].

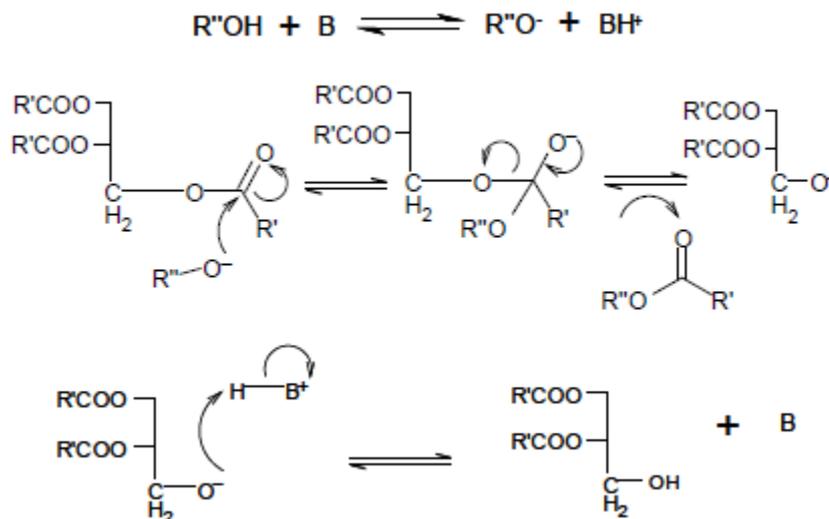


Fig. 2.1.1 -Meccanismo generale per la reazione di transesterificazione base-catalizzata-

Sebbene catalizzatori acidi in fase eterogenea presentino ovvi vantaggi in confronto ai rispettivi catalizzatori in fase omogenea, è stato riscontrato che la loro attività è molto minore di quella ottenibile, per esempio, con acido solforico. Nella maggior parte dei

casi sono difatti richieste elevate temperature di reazione e larghi eccessi stechiometrici di alcol per ottenere conversioni confrontabili a parità di tempo di reazione. Catalizzatori basici sembrano essere più efficienti di quelli acidi e molte pubblicazioni hanno dimostrato come valori elevati di conversione ed attività possono essere raggiunti anche in condizioni di reazioni blande [34]. Catalizzatori solidi basici sembrano quindi essere i più promettenti per la produzione di biodiesel su larga scala.

2.2 Problemi legati alla produzione di biodiesel

Oltre ai problemi legati alla separazione del catalizzatore dal biodiesel nel caso di utilizzo di catalizzatori omogenei, la presenza di acidi grassi liberi (chimicamente non-legati alla glicerina) nella miscela grezza di oli vegetali può essere fortemente degradante per il processo produttivo. Oli e grassi non raffinati ed a basso costo, come oli alimentari esausti e grassi animali, contengono comunemente elevate quantità di acidi grassi liberi [36] che possono dar luogo a corrosione negli impianti di produzione ed in particolare nei sistemi meccanici delle automobili [37]. Per legge (EN 14214:2003 e ASTM D 6751-07b) la quantità di acidi grassi liberi deve essere mantenuta molto bassa ($< 0.5 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{biodiesel}}$) col risultato che i costi di raffinazione degli oli possono far aumentare in modo cospicuo il prezzo finale del biodiesel. Gli acidi grassi liberi possono inoltre reagire con i catalizzatori basici durante il processo di transesterificazione dei trigliceridi portando ad un maggior consumo di catalizzatore, formazione di saponi e calo di resa in biodiesel [34]. La “pre-esterificazione” degli acidi grassi liberi è quindi necessaria a prevenire tali problemi. Tuttavia, l’esterificazione porta inevitabilmente alla formazione di acqua che deve essere rimossa dal biodiesel per evitare problemi ai motori dei veicoli. Il rifiuto acquoso deve poi essere a sua volta purificato prima di essere introdotto nell’ambiente.

3 Caratterizzazione dei catalizzatori: strumentazione impiegata

Per caratterizzare i catalizzatori preparati in questo studio sperimentale per la sintesi del biodiesel, si sono utilizzate 5 diverse strumentazioni:

- A) SEM/EDX: microscopio a scansione elettronica accoppiato con sistema EDX (*Energy-dispersive analysis of X-rays*) per analisi elementari bulk e l'acquisizione di immagini microscopiche;
- B) Sistema XPS: spettrometro fotoelettronico a raggi-X per analisi elementari delle superfici e delle fasi in esse presenti;
- C) Powder-XRD: diffrattometro a raggi-X per campioni in polvere, utile allo studio delle fasi bulk e superficiali;
- D) Porosimetro: strumento per lo studio dell'area superficiale e della porosità;
- E) ChemBET/MassSpec: strumento per la quantificazione del numero e della forza dei siti basici presenti alla superficie dei catalizzatori, accoppiato con uno spettrometro di massa impiegato quale detector.

Verrà di seguito riportata una breve descrizione del sistema di funzionamento e delle teorie sfruttate per l'analisi dei dati in ciascuna strumentazione sopra citata.

3.1 SEM/EDX

Dato che i fenomeni catalitici avvengono alla superficie dei catalizzatori (eterogenei), la possibilità di vedere le superfici con dettagli micro/nano-metrici rappresenta un notevole vantaggio nello studio della catalisi. Sfortunatamente la classica microscopia ottica non è in grado di raggiungere tali livelli di dettaglio semplicemente perché la relativamente lunga lunghezza d'onda della luce visibile (poche centinaia di nanometri) non consente lo studio di dettagli inferiori al micron [24]. Raggi di elettroni (lunghezza d'onda inferiore all'Angstrom) forniscono invece migliori opportunità rendendo possibili risoluzioni fino a 0.1 nm. In particolare la spettroscopia elettronica fornisce immagini che possono aiutare a comprendere cosa le molecole "vedono"

quando giungono alla superficie del catalizzatore. In ogni caso, bisogna sempre tenere presente che effetti di diffrazione, ad elevati ingrandimenti, potrebbero fornire immagini in cui le forme delle particelle non necessariamente rappresentano quelle che sarebbero visibili in microscopia ottica. Lo studio delle immagini ottenute via spettroscopia a scansione elettronica, consente quindi di determinare la forma e le dimensioni delle particelle costituenti i catalizzatori.

Nel microscopio a scansione elettronica (SEM), un fascio di elettroni, detto “fascio di elettroni primari”, viene emesso per effetto termoionico da un filamento di tungsteno. Quando gli elettroni primari vengono focalizzati sul campione da analizzare si assiste all’emissione di numerose particelle tra cui gli “elettroni secondari” (Fig. 3.1).

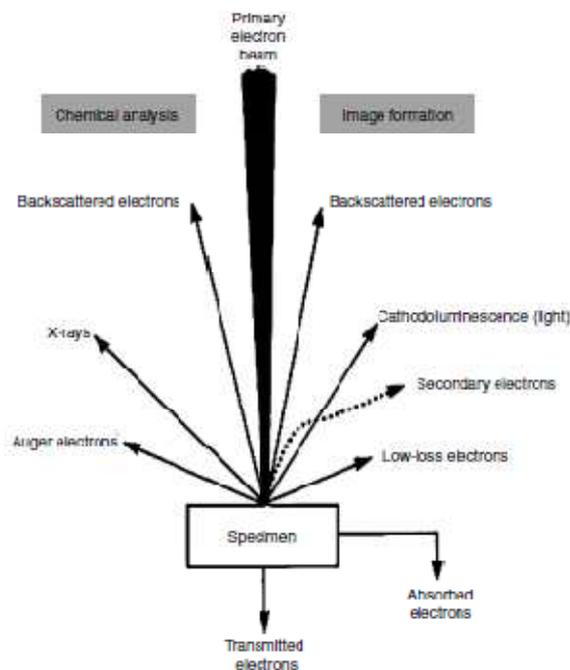


Fig. 3.1 -Segnali generati dal fascio di elettroni primari-

I metodi più comuni per l’acquisizione di immagini microscopiche raccolgono gli elettroni secondari a bassa energia (<50 eV) che proprio per questo motivo vengono originati a distanza di pochi nanometri dalla superficie del campione e quindi contenenti informazioni sulla superficie stessa. Gli elettroni vengono rilevati da un detector detto di “Everhart-Thornley” che consiste in un sistema di amplificazione del segnale degli elettroni secondari, che a questo punto possono essere elaborati e visualizzati come una normale immagine digitale. Da notare infine che il

bombardamento delle superfici con fasci di elettroni può causare accumuli di carica sulle superfici e conseguenti problemi di qualità delle immagini quando si analizzano campioni elettricamente isolanti.

Tra le diverse particelle emesse a seguito del bombardamento delle superfici per mezzo del fascio di elettroni primari, vi sono i raggi-X. Il metodo più utilizzato per il loro studio è l'impiego di un "Energy dispersive X-ray detector" (EDX) collocato ad una posizione fissa rispetto l'angolo incidente degli elettroni primari. Tale detector, sfruttando l'effetto fotoelettrico, converte i raggi-X in elettroni aventi un'energia cinetica funzione dell'energia dei raggi-X stessi. Dato che ciascun elemento della tavola periodica ha una propria unica struttura atomica, i raggi-X emessi dai campioni in analisi (e quindi l'energia dei elettroni generati dal detector) possono essere associati a ciascun specifico elemento, rendendo possibile l'esecuzione di analisi elementari. Sono inoltre possibili analisi quantitative degli elementi, comparando la resa in raggi-X del campione in analisi (quantità di raggi-X ottenuti bombardando la superficie con elettroni primari ad uno specifico valore di energia) con la resa ottenuta da uno standard. Le analisi EDX raccolgono informazioni mediamente in un volume di circa un micron del campione, facendo dell'analisi EDX una tecnica analitica per analisi elementari di tipo "bulk", che forniscono cioè valori riguardanti non solo la superficie ma tutta la fase del catalizzatore (Fig. 3.1.1).

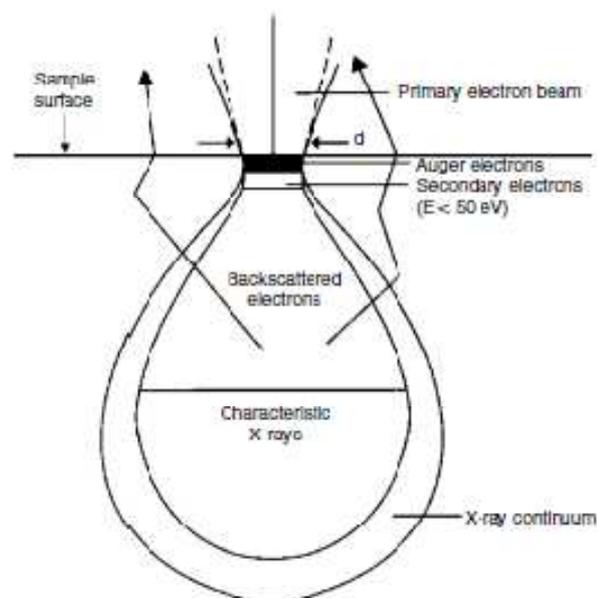


Fig. 3.1.1 -Schema dei diversi volumi di campione coinvolti per alcuni segnali-

Va comunque notato che altri fenomeni di rilassamento addizionali ai raggi-X (es.: processi di fluorescenza secondaria) possono variare la quantità di raggi-X emessa dai campioni, causando valutazioni errate delle concentrazioni elementari.

3.2 XPS

La spettroscopia XPS si basa sull'effetto fotoelettrico: un campione che viene irradiato con fotoni di appropriata lunghezza d'onda emette elettroni. L'analisi XPS viene definita "surface-sensitive" dato che i fotoelettroni emessi percorrono distanze di pochi nanometri al di sotto della superficie del catalizzatore prima di lasciare il campione e quindi raggiungere il detector. Grazie a questa peculiarità, la tecnica XPS è oggi sempre più impiegata negli studi delle superfici ed in particolare per analisi elementari, identificazione delle fasi superficiali, studi degli stati di ossidazione degli elementi e talvolta studi sulla dispersione delle fasi in catalizzatori supportati.

Come già accennato, la tecnica XPS si basa sull'effetto fotoelettrico; quando un atomo assorbe un fotone di energia $h\nu$, un elettrone di valenza o di cuore interno con energia di legame E_b viene emesso con una certa energia cinetica E_k . Per il principio di conservazione dell'energia, il fenomeno si può quindi riassumere con la seguente formula:

$$E_k = h\nu - E_b - \theta$$

dove:

E_k è l'energia cinetica del fotoelettrone;

h è la costante di Planck;

ν è la frequenza della radiazione incidente;

E_b è l'energia di legame del fotoelettrone (rispetto al livello di Fermi del campione);

θ è la "funzione lavoro" del sistema XPS (valori tipici 1-2 eV).

Gli spettri XPS sono in genere grafici bidimensionali che riportano l'intensità dei fotoelettroni rispetto l'energia di legame E_b . I fotoelettroni caratteristici per ogni

elemento vengono classificati in base al numero quantico del livello elettronico da cui vengono originati (es.: C 1s, fotoelettrone generato dal guscio elettronico con numero quantico principale n uguale a 1 e momento orbitale l pari a 0).

Da notare che la profondità di penetrazione dei fotoelettroni al disotto della superficie dei catalizzatori è funzione della loro stessa energia cinetica, con valori tipici tra gli 0.5 ed i 6 nm. Questo fenomeno deve essere tenuto in considerazione nel determinare le concentrazioni degli elementi dato che elementi “più penetranti” forniranno segnali più intensi a parità di concentrazione e viceversa.

L'analisi XPS viene inoltre comunemente impiegata nello studio delle fasi attive presenti alla superficie dei catalizzatori. Le energie di legame non sono infatti solamente specifiche per ogni elemento, ma contengono anche informazioni sull'intorno chimico dell'atomo considerato dato che l'energia degli elettroni dipende debolmente dallo stato chimico dell'atomo, con *chemical-shifts* tipicamente compresi tra 0 e 3 eV. In generale si può dire che l'energia di legame dei fotoelettroni aumenta con lo stato di ossidazione e per stati di ossidazione costanti, aumenta con l'elettronegatività dei leganti [24].

Da un punto di vista pratico-sperimentale, i più comuni strumenti XPS sono costituiti da una sorgente a raggi-X (generalmente Al $K\alpha$, con $h\nu$ pari a 1486.6 eV) ed un analizzatore elettrostatico di fotoelettroni a forma emisferica (Fig. 3.2).

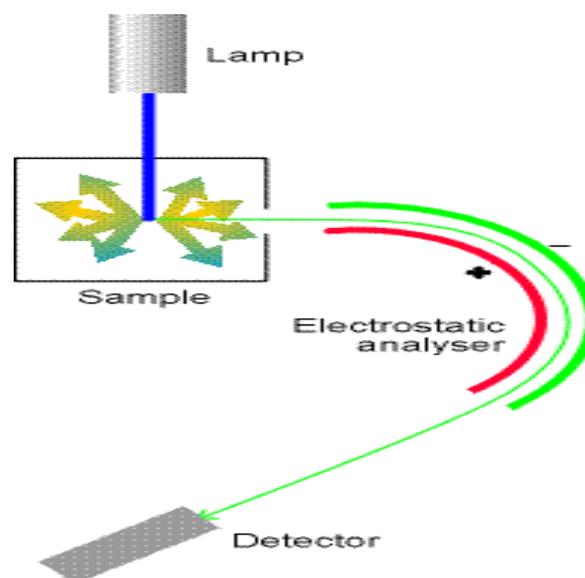


Fig. 3.2 -Schema di funzionamento di un XPS-

Nell'analizzatore elettrostatico i fotoelettroni sono accelerati o ritardati ad un valore detto "pass-energy" al quale essi devono viaggiare all'interno dell'analizzatore stesso. Più bassa è la pass-energy, più basso è il numero di fotoelettroni che raggiungono il detector, ma più alta è la precisione con la quale viene determinata la loro energia. Al termine dell'analizzatore vi è il vero rivelatore, consistente in un moltiplicatore di elettroni che amplifica il segnale dei fotoelettroni fino a valori misurabili di corrente. Moderni sistemi XPS sono inoltre equipaggiati con neutralizzatori di carica; durante l'analisi XPS infatti, campioni isolanti possono caricarsi positivamente dato che i fotoelettroni lasciano il campione. A causa di questa carica positiva, tutti i picchi XPS presenti nello spettro possono subire uno spostamento a più alti valori di energia di legame. Inoltre i picchi potrebbero allargarsi causando una perdita di risoluzione ed un più basso rapporto segnale/rumore.

3.2.1 Peaks fitting

Per "fitting" dei picchi XPS (Fig. 3.2.1) si intende il processo di elaborazione dati che tramite confronto dei picchi di campioni standard con i/il picchi/o dei campioni di analita, porta all'ottenimento di informazioni quali/quantitative riguardanti la natura delle superfici.

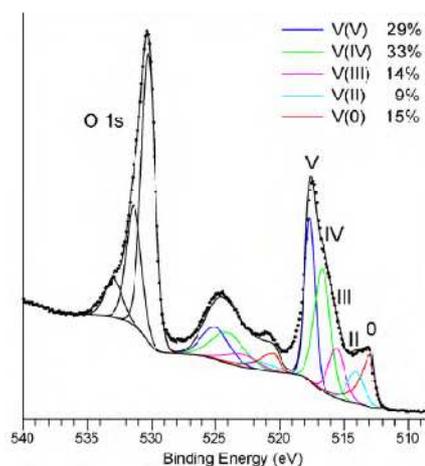


Fig. 3.2.1 -Esempio di "peaks fitting"; analisi dei picchi dell'ossigeno 1s e vanadio 2p. In nero viene riportato lo spettro XPS del campione in esame. Con diversi colori vengono riportati i picchi dei materiali di riferimento (a stato di ossidazione noto).

Nonostante i progressi tecnologici e matematici fatti negli ultimi 30 anni, i processi di fitting rappresentano tutt'ora un misto di scienza, conoscenza ed esperienza, soprattutto per quanto riguarda catalizzatori supportati [25]. Molte sono infatti le variabili che possono influenzare in modo determinante i risultati finali: schema di funzionamento dello strumento, componenti impiegati, condizioni di analisi e altre variabili intrinseche dei campioni sono tutti fattori di cui è necessario tenere conto. Nell'analisi moderna degli spettri XPS, il fitting viene affidato in gran parte a software elaborati dagli stessi produttori dei sistemi XPS, che calibrano il software stesso per ciascuno strumento prodotto. In particolare tutte le analisi vengono supportate da librerie elettroniche che al loro interno contengono tutte le informazioni matematiche e fisiche utili ad ottenere i risultati ricercati. Tra le variabili più importanti su cui un operatore può lavorare per l'elaborazione dati di uno spettro XPS, vi sono:

- FWHMs (ampiezza a metà altezza dei picchi)
- Posizione dei picchi (chemical shifts)
- Forma dei picchi

Operando opportunamente con queste variabili, impiegando software di elaborazione dati e relative librerie elettroniche è possibile utilizzare in modo relativamente semplice complicati spettrometri fotoelettronici a raggi-X. Molta attenzione va comunque posta ai dati finali che devono sempre essere interpretati da operatori esperti.

3.3 Powder-XRD

La diffrazione di raggi-X (X-Ray Diffraction) è una tecnica molto utilizzata per lo studio delle proprietà di massa di un solido dato che i raggi-X sono sufficientemente energetici per penetrare la materia ed interagire con la sua struttura interna. Questa tecnica permette di determinare:

- la cristallinità del solido o di un componente;

- la stima della grandezza dei microcristalliti presenti;
- il riconoscimento delle fasi presenti dai valori dello spazio d e dalle intensità (librerie ASTM e JCPDS);
- informazioni sui costituenti atomici della cella dai valori di d e dalle dimensioni dell'unità di cella;
- informazioni cristallografiche sulla cella (se si dispone di monocristalli).

La diffrazione è un effetto combinato di due fenomeni fisici: scattering ed interferenza. L'interferenza avviene quando due o più radiazioni monocromatiche percorrono lo stesso mezzo nella stessa direzione e verso; vi sono 3 casi:

- 1) le onde e.m. sono in concordanza di fase, la loro combinazione dà come risultato finale un'unica onda che ha la stessa frequenza e lunghezza di quelle di origine ed un'ampiezza uguale alla somma delle ampiezze di ciascuna di esse. In questo caso si parla di interferenza costruttiva o di rafforzamento.
- 2) le creste delle onde e.m. sono in opposizione di fase; in questo caso la loro combinazione non dà alcuna onda finale risultante. Si parla di interferenza totale.
- 3) caso intermedio ai due precedenti in cui si ha come risultato finale un'onda la cui ampiezza è sempre minore della somma di quelle di origine.

Si parla invece di scattering quando una radiazione elettromagnetica interagisce con la materia, viene assorbita e successivamente emessa. In particolare la radiazione è emessa in tutte le direzioni anche se la radiazione incidente è sottoforma di fascio parallelo. L'analisi XRD rappresenta un fenomeno di scattering di raggi-X (Fig. 3.3) da parte di atomi posti in un reticolo cristallino.

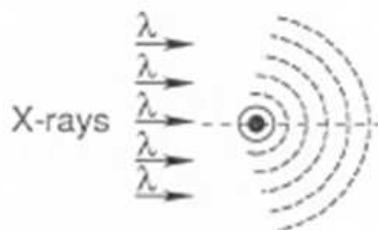


Fig. 3.3 -Scattering di raggi-X da parte di un atomo nel reticolo cristallino-

Il campione viene quindi irradiato con un fascio monocromatico di raggi-X che viene scatterato e la porzione di raggi-X in fase subisce il fenomeno dell'interferenza costruttiva (Fig. 3.3.1). Le condizioni necessarie ad ottenere un'interferenza costruttiva sono definite dalla legge di Bragg che consente quindi di ricavare informazioni sui piani cristallini in base alle posizioni del diffrattogramma a cui i raggi-X emergono costruttivamente:

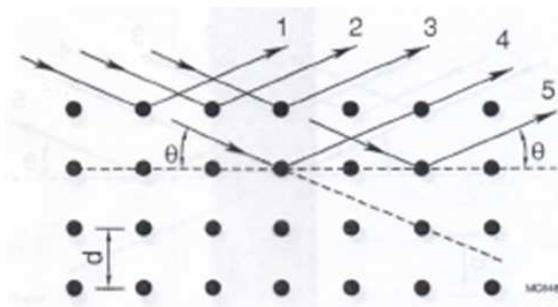


Fig. 3.3.1 -Diffrazione ed interferenza costruttiva dei raggi-X da parte di un reticolo cristallino-

Legge di Bragg: $n \lambda = 2 d \sin \Theta$; $n = 1, 2, 3, \dots$

dove:

λ è la lunghezza d'onda dei raggi-X;

d è la distanza tra i piani del reticolo cristallino;

Θ è l'angolo tra i raggi-X incidenti e la normale ai piani del reticolo;

n è un numero intero detto "ordine di riflessione".

Se si riesce a misurare l'angolo, Θ , al quale i raggi-X danno interferenza costruttiva, con la legge di Bragg è possibile ricavare la distanza d tra i piani reticolari, caratteristica per determinati composti.

Nella diffrattometria a raggi-X su campioni in polvere (powder-XRD), il campione viene analizzato con una sorgente fissa di raggi-X ed un detector mobile che scansiona le intensità delle radiazioni diffratte in funzione dell'angolo 2Θ tra il raggio incidente e diffratto. Da notare che quando si lavora con campioni in polvere e non con cristalli singoli, il fenomeno della diffrazione avviene perché una piccola porzione delle particelle di polvere avranno statisticamente la corretta orientazione per dare interferenza costruttiva.

La tecnica XRD ha il forte svantaggio che picchi di diffrazione sufficientemente chiari vengono osservati solo se la struttura cristallina è piuttosto ordinata e le particelle sono sufficientemente grandi. Non è infatti possibile utilizzare la tecnica XRD per studiare particelle troppo piccole o amorfe, quindi non è mai possibile escludere che altre fasi, oltre a quelle visibili nel diffrattogramma, siano in realtà presenti nel campione in analisi.

3.4 Porosimetria

La porosimetria è una tecnica analitica utilizzata per determinare diversi aspetti della natura porosa dei materiali; in generale vengono studiati il diametro dei pori, il volume totale dei pori, l'area superficiale e la densità [26]. La misura di questi parametri sfrutta l'adsorbimento fisico di gas sulle superfici. In particolare viene studiato l'andamento della quantità di gas (adsorbito) adsorbita/desorbita al variare della pressione parziale dell'adsorbito stesso (Fig. 3.4).

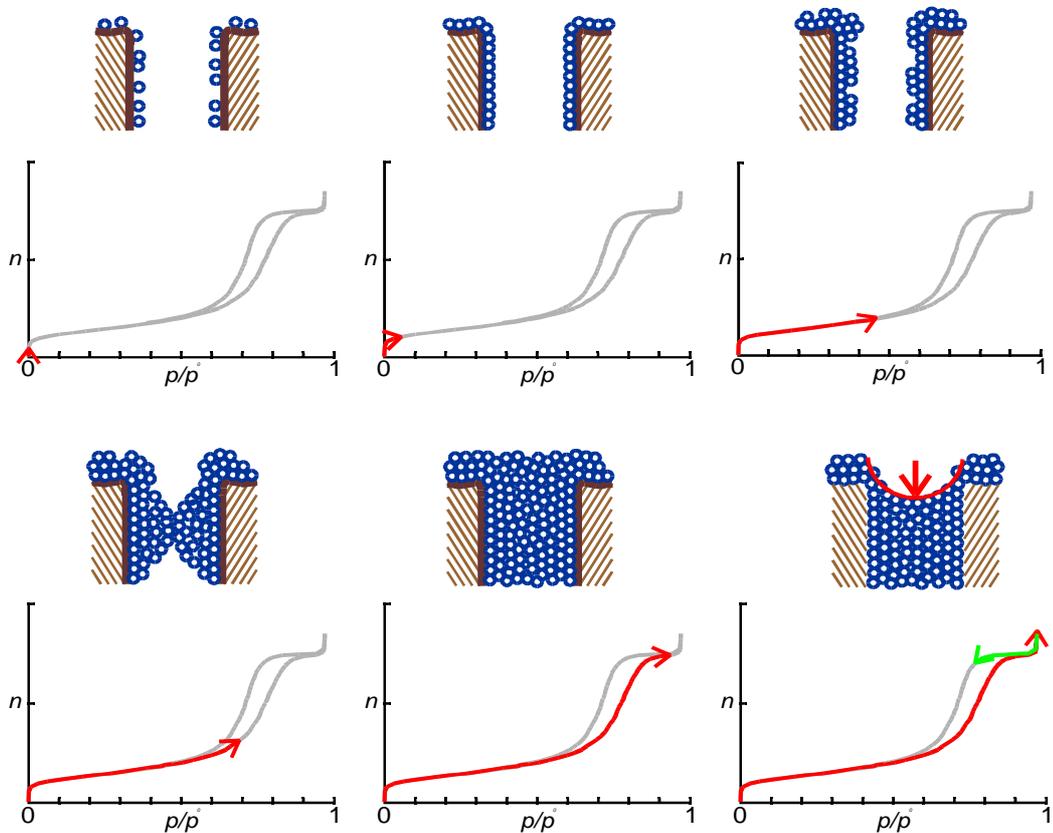


Fig. 3.4 - Esempio di curve di adsorbimento/desorbimento e visualizzazione grafica del gas nei pori-

I dati ottenuti dalle curve di adsorbimento vengono poi elaborati impiegando diverse teorie al fine di ricavare le informazioni sopracitate.

L'adsorbimento fisico è un fenomeno spontaneo (termodinamicamente favorito) in cui le molecole di un gas (tipicamente azoto) urtano la superficie di un solido, perdono una certa quantità di calore (calore di assorbimento), vengono adsorbite ed in seguito desorbono. Il fenomeno è completamente reversibile e veloce, quindi all'equilibrio la velocità di condensazione è uguale alla velocità di desorbimento, ottenendo una copertura della superficie costante, detta "monostrato" (Fig. 3.4.1).

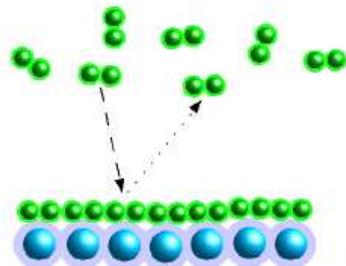


Fig. 3.4.1 -Adsorbimento del monostrato all'equilibrio-

Il calore rilasciato durante l'adsorbimento è molto simile al calore di condensazione ed il massimo di adsorbimento è ottenuto a temperature vicine a quella di condensazione dell'adsorbato stesso. Per questo motivo, analisi al porosimetro con azoto quale adsorbato, vengono effettuate a -196°C (temperatura di condensazione dell'azoto), immergendo la cella porta campione in azoto liquido.

Se da pressioni vicine allo zero, ci si sposta verso pressioni via via più elevate, dopo il raggiungimento del monostrato si assiste alla deposizione di strati multipli finché il gas condensa nei pori occupandone l'intero volume (Fig. 3.4.2). Il volume del monostrato (oppure la sua massa) viene utilizzato per il calcolo dell'area superficiale mentre il volume di condensato viene sfruttato per il calcolo del diametro dei pori.

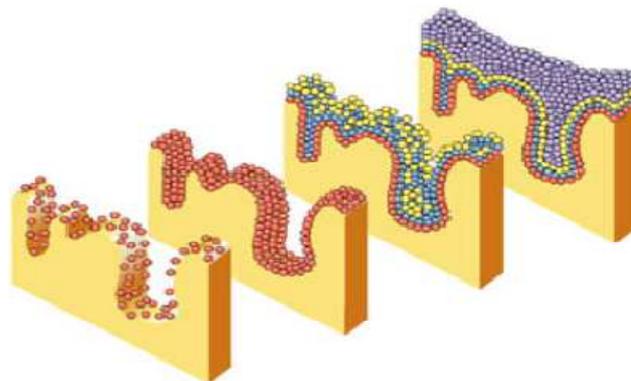


Fig. 3.4.2 -Steps dell'assorbimento fisico di gas sulle superfici-

Vi sono diverse teorie utili al calcolo del monostato e del volume condensato, ma nessuna rappresenta una soluzione esatta dato che tutte utilizzano semplificazioni teorico-matematiche necessarie ai calcoli ed alla schematizzazione del fenomeno fisico stesso. Le teorie BET (Brunauer-Emmett-Teller) e BJH (Barret-Joyner-Halenda) sono tra le più impiegate dato il buon compromesso tra accuratezza e semplicità del calcolo.

Il metodo BET è la teoria più impiegata per la determinazione dell'area superficiale e sfrutta l'omonima equazione per la determinazione del peso del monostato:

$$\frac{1}{W\left(\left(\frac{P_0}{P}\right) - 1\right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P_0}{P}\right)$$

dove:

W è il peso molecolare del gas impiegato come adsorbato;

P₀ pressione assoluta esterna;

P pressione del gas (adsorbato);

W_m peso del monostato di adsorbato;

C costante di BET (funzione della forza di interazione tra superficie ed adsorbato)

Studiando la funzione $1/[W(P_0/P)-1]$ rispetto P/P_0 (nella porzione lineare dell'isoterma di adsorbimento) è quindi possibile ricavare la massa del monostato (W_m). Calcolato quest'ultimo parametro è possibile calcolare l'area superficiale totale -S_t- del solido in esame, nota la sezione -A- della molecola di adsorbato (16.2 Å per l'azoto):

$$S_t = \frac{W_m N A}{M} \quad \text{con } N = \text{numero di Avogadro } (6.023 \cdot 10^{23} \text{ molecole/mol})$$

Infine, l'area superficiale specifica -S- può essere calcolata dividendo l'area superficiale totale -S_t- per il peso -w- del campione analizzato:

$$S = S_t/w$$

La teoria BJH è uno dei metodi matematici più impiegati per lo studio della distribuzione dei pori. Alcune ipotesi sono alla base di questa teoria [27]:

- 1- i pori sono di forma cilindrica
- 2- l'adsorbato presente nei pori, in equilibrio con la fase gas, è trattenuto dall'adsorbente da due meccanismi: (a) adsorbimento fisico sulla parete dei pori e (b) condensazione capillare all'interno del volume dei pori stessi.

Si può quindi immaginare un poro "standard" della teoria BJH come un cilindro in cui a valori di pressione relativa dell'adsorbato vicini all'unità è possibile vedere un sottile strato statistico t adsorbito alle pareti e, terminato lo strato statistico, un capillare di liquido di raggio r (Fig. 3.4.3) il cui comportamento al variare della pressione relativa segue la legge di Kelvin.

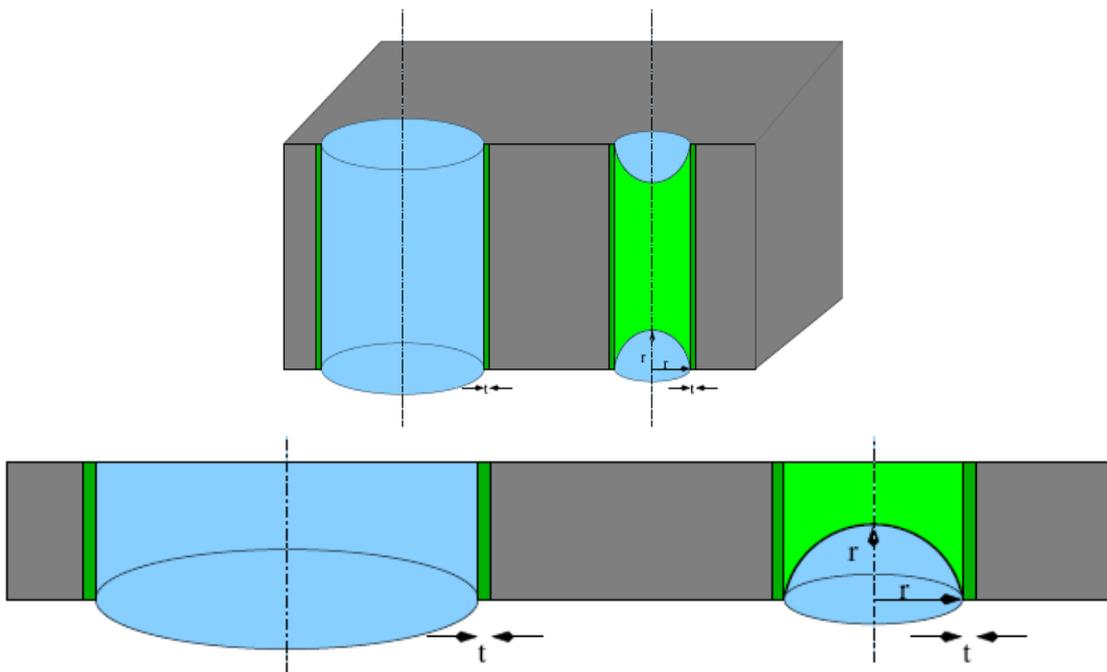


Fig. 3.4.3 -Pori "modello" della teoria BJH-

La teoria BJH consente di elaborare i dati ottenuti da isoterme di adsorbimento/desorbimento per ottenere informazioni sulla distribuzione dei pori. In particolare, un classico grafico BJH mostra il volume cumulativo dei pori (la sommatoria del volume dei pori) rispetto al raggio (o diametro) dei pori stessi (Fig. 3.4.5).

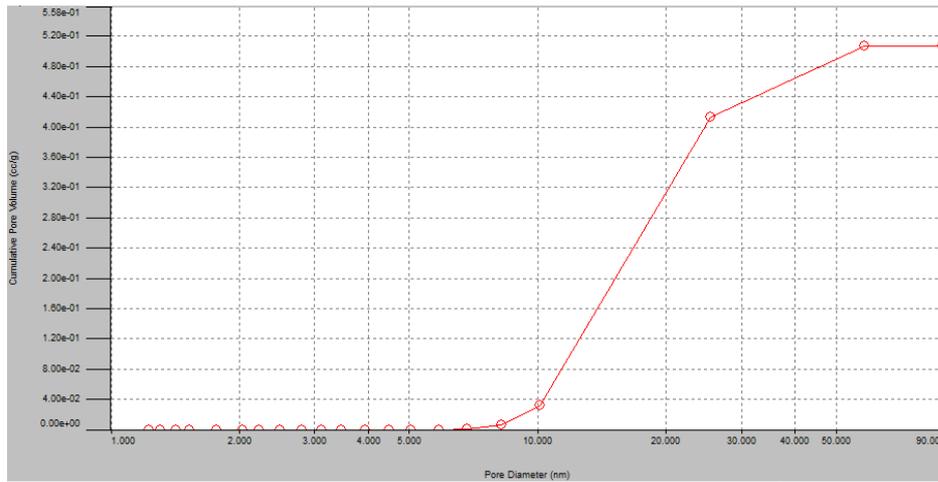


Fig. 3.4.5 -Esempio di distribuzione cumulativa del volume dei pori, metodo BJH-

Il grafico va quindi interpretato nel seguente modo: pori di raggio (o diametro) minore o uguale ad r hanno un volume complessivo -cumulativo- pari a “ y ”. Il valore del volume cumulativo dei pori per il raggio più grande, rappresenta quindi il volume totale dei pori presenti nel materiale in analisi. Sul medesimo grafico è possibile tracciare la funzione del rapporto tra la derivata del volume dei pori e la derivata del raggio (o del diametro), in funzione del raggio (o del diametro) stesso (Fig. 3.4.6). Questa elaborazione consente una visualizzazione più immediata della distribuzione dei pori e permette di individuare più facilmente a quali valori di raggio si distribuisce il maggior numero dei pori.

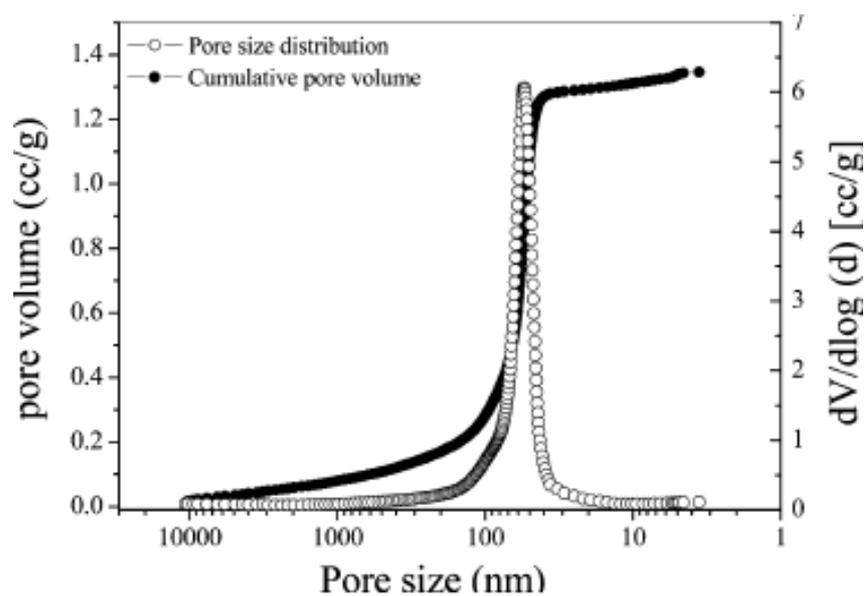


Fig. 3.4.6 -Esempio di risultati ottenibili col metodo BJH-

3.5 ChemBET/MassSpec

La strumentazione commercialmente nota come ChemBET 3000 (Quantachrome) (Fig. 3.5) consente di eseguire molteplici caratterizzazioni dei siti attivi presenti alla superficie dei catalizzatori. Di seguito verranno illustrate soltanto le analisi effettivamente svolte in questo studio sperimentale.

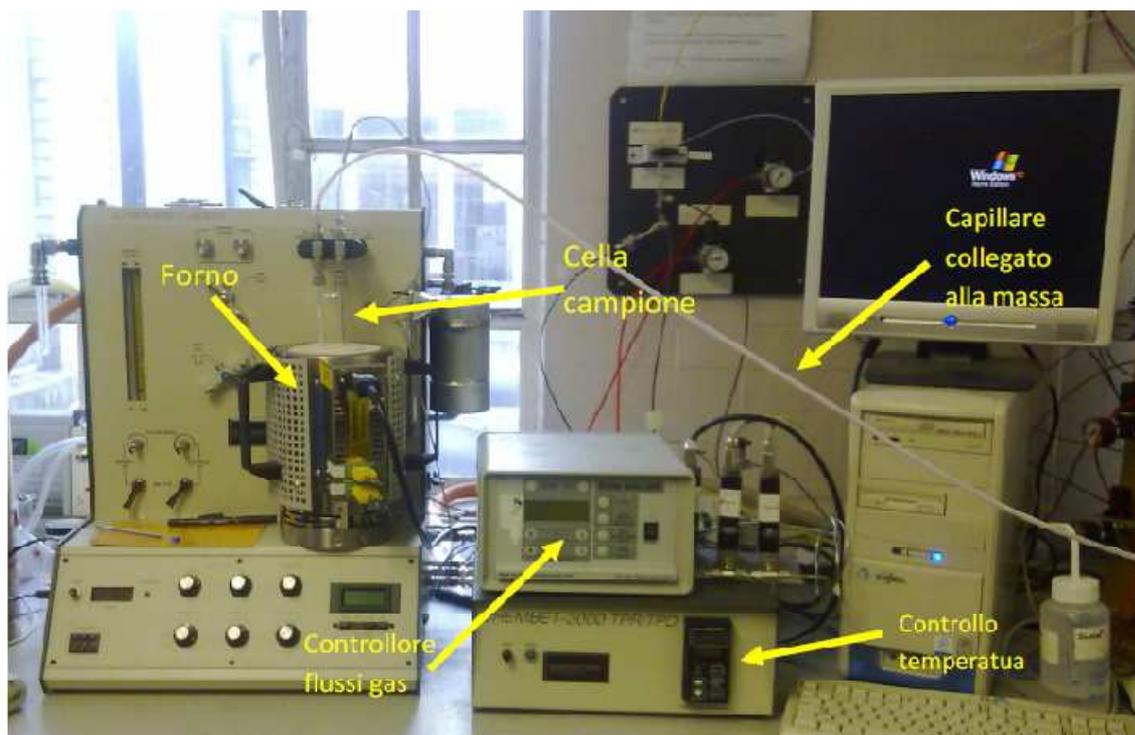


Fig. 3.5 -Sistema ChemBET collegato allo spettrometro di massa-

E' noto dalla letteratura che fenomeni catalitici su ossidi di metalli alcalini/alcalino-terrosi avvengono principalmente grazie alla presenza di siti basici superficiali quali O^{2-} , O^- e OH^- [28]. La quantificazione di questi siti basici è quindi di estrema importanza per la comprensione del fenomeno catalitico stesso e per la valutazione dell'attività di un catalizzatore. L'impiego di CO_2 quale "molecola sonda" per la quantificazione dei siti basici è frequentemente riportata in letteratura [11-21-29] e generalmente si considera che ad ogni sito basico si leghi una molecola di CO_2 (rapporto 1:1). Il numero dei siti basici sarà quindi corrispondente al numero di molecole di CO_2 adsorbite dal catalizzatore, secondo la seguente formula:

$$SB = f * \frac{V_{Ads}}{V_{mg}} * N$$

dove:

SB è il numero dei siti basici accessibili;

f è il fattore stechiometrico (pari ad 1, per la CO₂);

V_{ads} volume totale adsorbito nella titolazione;

V_{mg} è il volume molare del gas (CO₂) nelle condizioni di T e P impiegate nella titolazione;

N è il numero di Avogadro (6.023*10²³ molecole/mol)

Grazie alla strumentazione ChemBET è possibile “titolare” i siti basici presenti sulla superficie utilizzando CO₂ quale gas acido. La strumentazione consiste di una cella ad U in quarzo in cui viene inserito il campione da analizzare. Prima della titolazione il campione deve essere trattato a caldo per un certo tempo, sotto flusso costante di He, al fine di eliminare umidità ed altri gas atmosferici adsorbiti sulla superficie. Tali gas potrebbero infatti influire sul successivo chemisorbimento della CO₂. Terminato il pretrattamento del campione è possibile iniziare la titolazione. Mantenendo il campione sotto costante flusso di He ed in condizioni isoterme, volumi calibrati (detti “puls” di CO₂ vengono immessi nel flusso di gas inerte in periodi di tempo successivi. Una parte della CO₂ verrà quindi chemisorbita dai siti basici presenti alla superficie del campione mentre la porzione restante continuerà il suo percorso assieme al gas inerte sino a giungere al detector. La porzione non trattenuta viene rilevata come un picco di area proporzionale al volume di CO₂ non adsorbito (Fig. 3.5.1). La titolazione a puls” procede sino all’ottenimento di almeno 3 picchi successivi di area uguale, indice dell’avvenuta saturazione del campione: tutti i siti basici sono accoppiati ad una molecola di CO₂, rendendo impossibile il chemisorbimento di ulteriori molecole. La quantificazione della CO₂ viene infine effettuata confrontando l’area dei picchi di titolazione con la media dell’area degli ultimi “n” picchi di area circa costante, corrispondente ad un volume noto di CO₂.

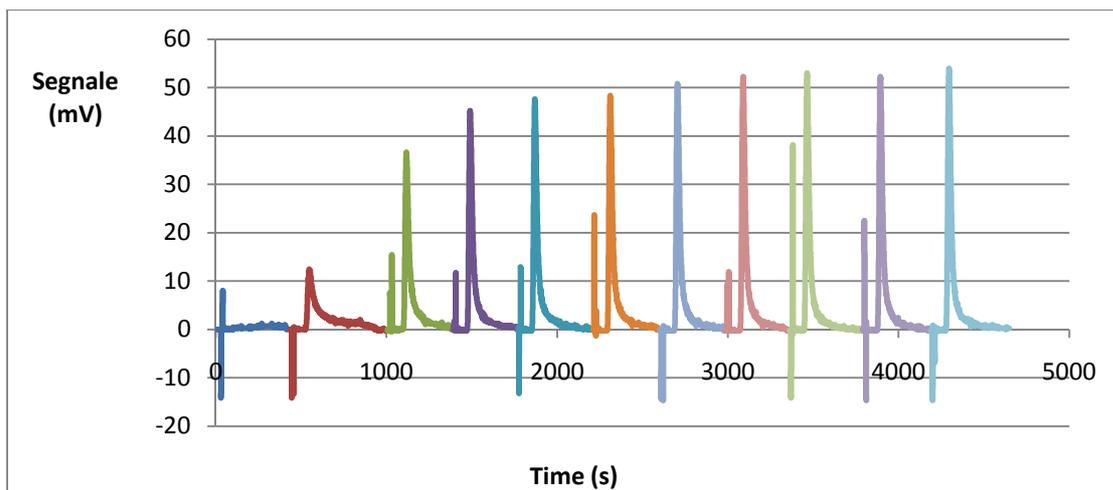


Fig. 3.5.1 -Esempio di titolazione a pulsii effettuata col sistema ChemBET 3000 Quantachrome-

Terminata la titolazione a pulsii è possibile studiare il desorbimento della CO_2 dal campione in funzione dell'aumento di temperatura. L'analisi, comunemente chiamata TPD -Temperature Programmed Desorption- prevede un programma di riscaldamento del campione, mantenuto sotto flusso costante di He. L'aumento di temperatura fa aumentare l'agitazione termica delle molecole provocando infine la rottura dei legami chimici tra siti basici e CO_2 precedentemente formatisi durante la fase di titolazione. Rotti i legami CO_2 -siti basici, la CO_2 verrà liberata nel flusso di He ed infine giungerà al detector dove verrà rilevata come un picco di area proporzionale alla quantità di CO_2 liberata (Fig. 3.5.2).

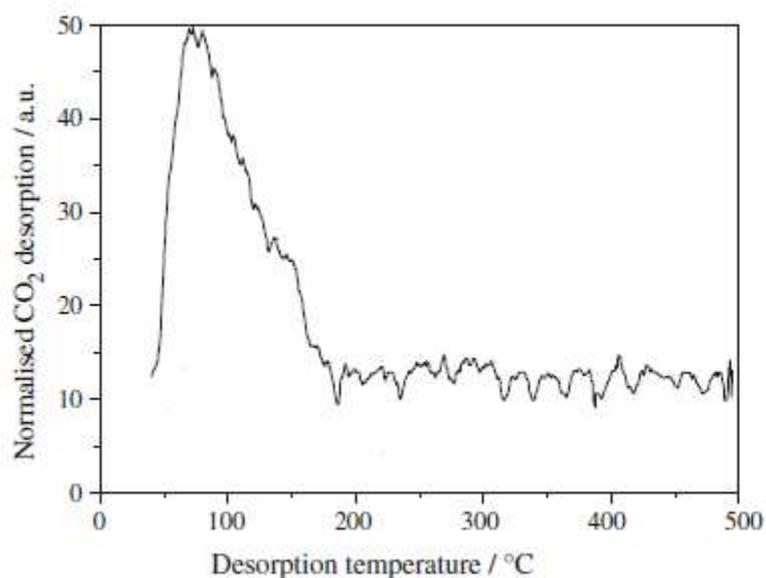


Fig. 3.5.2 - Esempio di analisi TPD con CO_2 -

Dai risultati della TPD è possibile comprendere la forza dei siti basici: tanto più alta è la forza con cui i siti basici legano a sé le molecole di CO₂, tanto maggiore dovrà essere l'agitazione termica necessaria a rompere questi legami. Quindi, tanto maggiore è la temperatura a cui si rileva il picco di desorbimento, tanto maggiore sarà la forza dei siti basici.

Nello strumento "ChemBET 3000" commerciale-standard è presente un detector a termoconducibilità (TCD); questo detector è praticamente universale [23], soddisfacendo la richiesta di versatilità utile all'esecuzione delle molteplici analisi realizzabili con la strumentazione "ChemBET". D'altro canto la non-selettività del TCD non consente di attribuire a quale composto appartiene ciascun segnale e nel caso in cui più sostanze vengano liberate contemporaneamente, diventa del tutto impossibile analizzare correttamente i dati. In particolare, i problemi più rilevanti sono stati riscontrati nell'analisi TPD delle fasi idrotalciti: i gruppi OH⁻ presenti nel reticolo cristallino, all'aumentare della temperatura si legano tra loro formando acqua. L'acqua liberata entra quindi nel flusso di He insieme alla CO₂, rendendo impossibile analizzarne il picco di desorbimento della CO₂ con il detector a termoconducibilità. Per questo motivo la strumentazione commerciale è stata interfacciata con uno spettrometro di massa. In figura 3.5.3 viene riportato un esempio di analisi TPD di un catalizzatore della serie "HT-like" (vedi paragrafo 4.4); i segnali della CO₂ e dell'acqua sono stati ottenuti grazie allo spettrometro di massa. Da questa figura si può comprendere l'impossibilità di impiegare un TCD per l'analisi TPD di questa tipologia di catalizzatori.

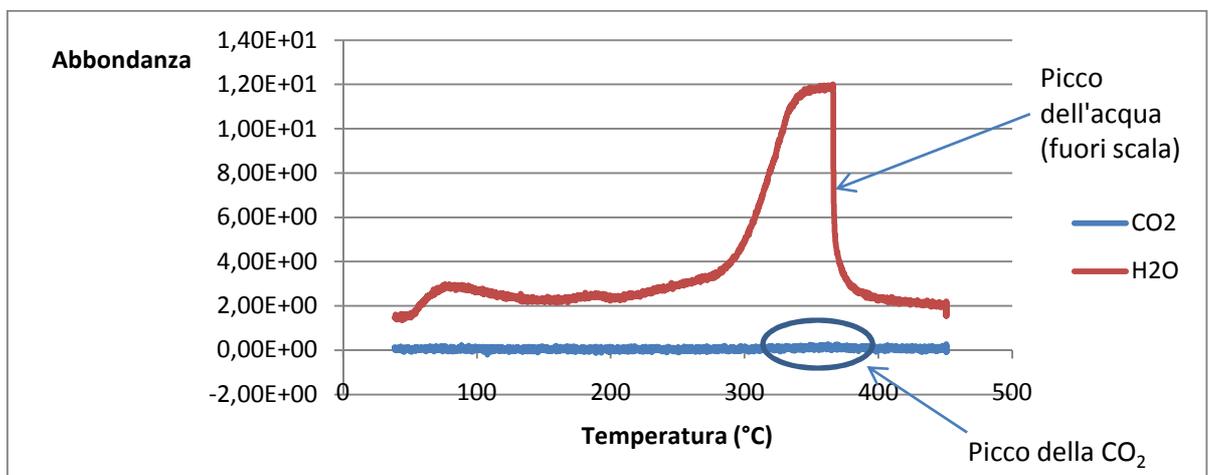


Fig. 3.5.3 - Analisi TPD di un catalizzatore della serie "HT-like", con spettrometro di massa quale detector-

La spettrometria di massa è una tecnica analitica applicata sia all'identificazione di sostanze sconosciute, sia all'analisi in tracce. Il principio su cui si basa la spettrometria di massa è la possibilità di separare una miscela di ioni in funzione del loro rapporto massa/carica, generalmente tramite l'impiego di campi magnetici. Tale miscela è ottenuta ionizzando le molecole del campione; la ionizzazione avviene principalmente facendo attraversare le molecole da un fascio di elettroni ad energia nota. Le molecole così ionizzate sono instabili e si frammentano in ioni e/o radicali più leggeri secondo schemi tipici in funzione della loro struttura chimica. Il diagramma che riporta l'abbondanza di ogni ione della miscela in funzione del rapporto massa/carica è il cosiddetto spettro di massa (Fig. 3.5.4), tipico di ogni composto in quanto direttamente correlato alla sua struttura chimica ed alle condizioni di ionizzazione cui è stato sottoposto.

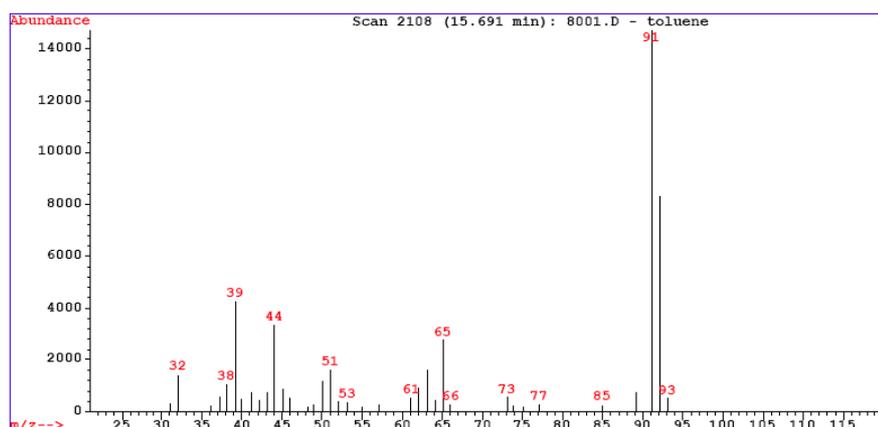


Fig. 3.5.4 -Esempio di spettro di massa (Toluene)-

Per le analisi TPD eseguite in questo progetto di ricerca, lo spettrometro di massa impiegato quale detector era stato precedentemente impostato per seguire l'andamento nel tempo di un picco caratteristico per ciascuna sostanza di interesse. Non sono quindi stati studiati gli spettri di massa per ciascun composto ma, noti gli spettri di massa per ciascuna molecola, se ne sono seguiti gli andamenti nel tempo. In particolare, per tutte le specie chimiche investigate, si è preso come picco di riferimento quello del relativo ione-molecolare cioè lo ione radicalico ottenuto sottraendo o aggiungendo un elettrone alla molecola che si sta analizzando.

Sperimentale

4 Scelta dei catalizzatori

In letteratura è possibile riscontrare una enorme varietà di catalizzatori eterogenei per la sintesi di biodiesel [3-6-8] che si possono così classificare:

- Basici
- Acidi
- Acido-basici
- Enzimatici

Tra tutti le tipologie ora disponibili, per lo svolgimento di questa tesi sperimentale si è concentrata l'attenzione su catalizzatori basici ed in particolare su ossido di magnesio ed idrotalcite. La particolarità dei sistemi investigati risiede nel fatto che non si sono preparate fasi bulk di magnesio ossido ed idrotalcite, ma si è cercato di creare sottili strati di queste fasi attive su supporti di allumina commerciale. E' interessante notare come nella letteratura non sia stato trovato pieno accordo su quale tra queste due fasi attive (magnesio ossido e idrotalcite) sia la migliore per la sintesi del biodiesel [8]. Tutte le variabili di sintesi del catalizzatore quali temperatura di calcinazione, idratazione, rapporti atomici ecc. sembrano infatti agire in modo determinante sulle performance del magnesio ossido e delle idrotalciti.

4.1 Magnesio ossido e idrotalciti

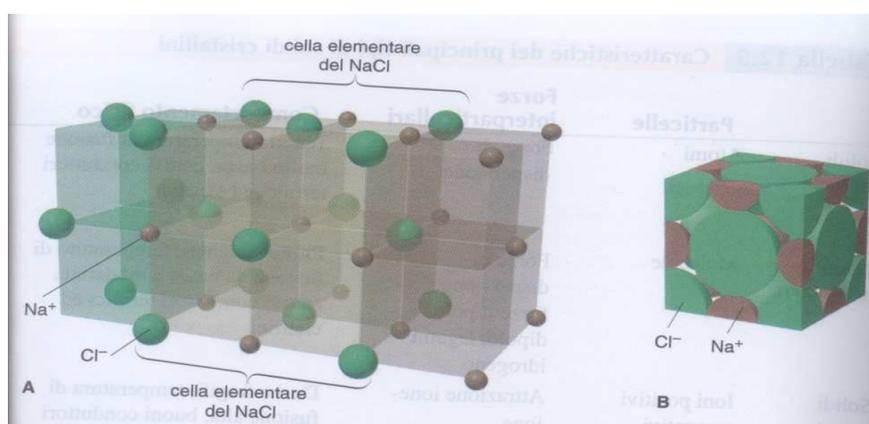


Fig. 4.1 -Struttura cristallina del sodio cloruro, analoga a quella del magnesio ossido-

Il magnesio ossido (MgO) presenta una tipica struttura cubica a facce centrate (come quella del sodio cloruro -Fig. 4.1-) [9] in cui il numero di coordinazione del magnesio e dell'ossigeno è 6, quindi sei ioni magnesio intorno ad ogni ione ossigeno e sei ioni ossigeno intorno ad ogni ione magnesio.

Le idrotalciti sono invece strutture più complesse dalla formula generale $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_n \cdot yH_2O$ [10-11] (Fig. 4.1.1). La loro struttura è costituita da un doppio strato con $Mg(OH)_2$ a struttura brucite che contiene cationi M^{2+} e M^{3+} in coordinazione ottaedrica. A^{n-} è il contro ione (tipicamente CO_3^{2-}) che risiede tra gli strati ed è utile a bilanciare le cariche positive residue risultanti dalla sostituzione di ioni M^{2+} con M^{3+} . Una delle classi di idrotalciti più comuni presenta Mg^{2+} e Al^{3+} quali cationi. E' noto che variazioni del contenuto di alluminio (x) causano la modifica delle proprietà basiche di questi materiali; strutture stabili di idrotalcite sono note nell'intervallo $0.25 < x < 0.44$, mentre all'infuori di questi limiti l'alta densità di Mg^{2+} o Al^{3+} porta alla formazione di $Mg(OH)_2$ o $Al(OH)_3$ rispettivamente.

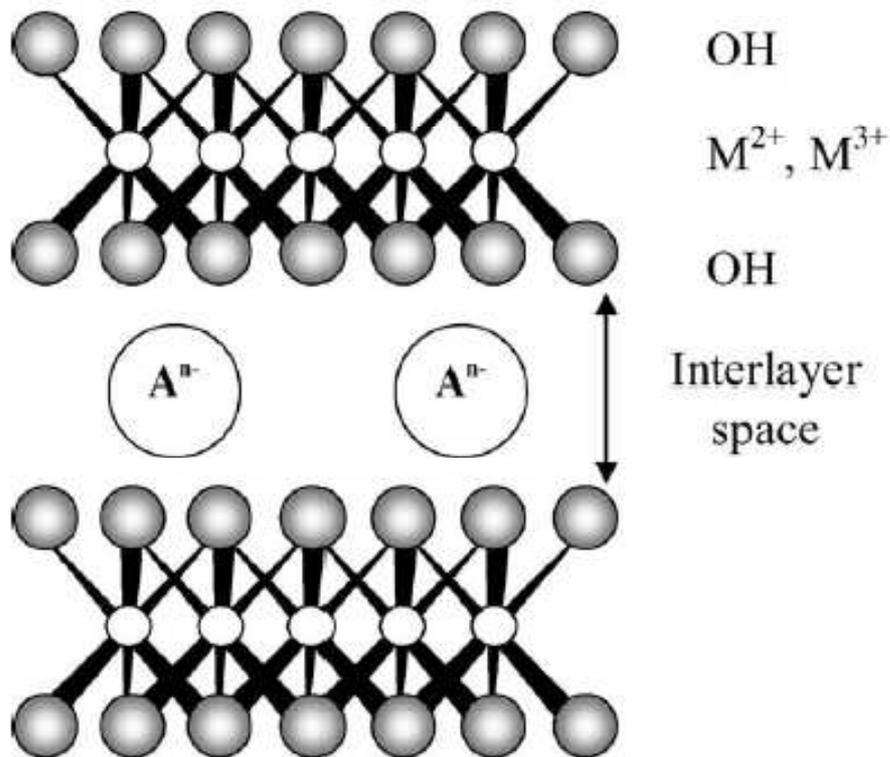


Fig. 4.1.1 -Struttura generale di una idrotalcite-

La basicità (e acidità) di catalizzatori eterogenei può essere classificata come basicità di Lewis o di Brønsted; in molti casi i catalizzatori presentano entrambe le tipologie di siti attivi e non è facile valutare la loro importanza relativa [8]. Inoltre, almeno tre tipi differenti di siti basici (O^{2-} , O^- e OH) sono stati identificati sulla superficie dei catalizzatori a base di magnesio ossido o idrotalcite. I siti basici più forti, O^{2-} , detti superbasici, promuovono la reazione di transesterificazione già a temperature molto basse ($<100^\circ\text{C}$), mentre i siti basici di media forza (O^- e OH) richiedono temperature più alte per promuovere la medesima reazione. E' inoltre importante notare come valori di conversione per reazioni di transesterificazione mostrano una relazione non solo rispetto alla basicità dei siti attivi, ma anche rispetto alla morfologia della fase attiva stessa, a sua volta dipendente dal tipo di precursore impiegato per la sintesi del catalizzatore e dalla sua metodologia di preparazione [12-13].

4.2 Scelta del supporto

Il ruolo del supporto nella preparazione di un catalizzatore è molto importante perché è in grado di conferire delle proprietà chimico-meccaniche difficilmente raggiungibili con un semplice catalizzatore bulk. In primis, mediante l'uso di un supporto si diminuisce la quantità di fase attiva da utilizzare e quindi contemporaneamente il costo complessivo del catalizzatore stesso. Il supporto può essere anche un conduttore termico o può stabilizzare delle specifiche forme allotropiche, come accade per il carburo di silicio. Il supporto viene spesso utilizzato come superficie refrattaria su cui si va a disperdere la fase attiva, oppure esso è presente in piccole quantità e serve da "spaziatore" tra i cristalli di fase attiva, per evitarne la sinterizzazione. Infine, in alcuni casi il supporto serve per conferire nuove funzionalità chimiche che si vanno a sommare a quelle della fase attiva, tramite effetti d'interazione tra questa e il supporto stesso. Questo avviene quando il supporto presenta dei gruppi funzionali alla sua superficie capaci di dare luogo a legami chimici con gli elementi della fase attiva, oppure quando il supporto stesso ha delle caratteristiche catalitiche.

Per quanto riguarda la specifica tesi sperimentale, si è utilizzata allumina commerciale (fase gamma) quale supporto per le fasi attive di magnesio ossido e idrotalcite, dato

che in lavori precedenti [6] allumina caricata con varie fasi attive è stata riscontrata essere un valido supporto per la sintesi di biodiesel. Da notare che nonostante la natura acida dell'allumina nel campo del biodiesel è quasi sempre utilizzata quale supporto per fasi basiche.

4.3 *Reazione e ciclo catalitico*

Vista la varietà delle miscele di oli vegetali disponibili, per studiare la sintesi del biodiesel vengono comunemente considerate delle molecole-modello in grado di simulare le miscele reali. In questo progetto di ricerca vengono impiegati triottanoato e tributirato, molecole ampiamente utilizzate per lo studio delle reazioni di transesterificazione con catalizzatori basici in fase eterogenea [14-15-20]. A titolo di esempio si riportano in figura 4.3 gli steps di reazione per la transesterificazione del tributirato [16]:

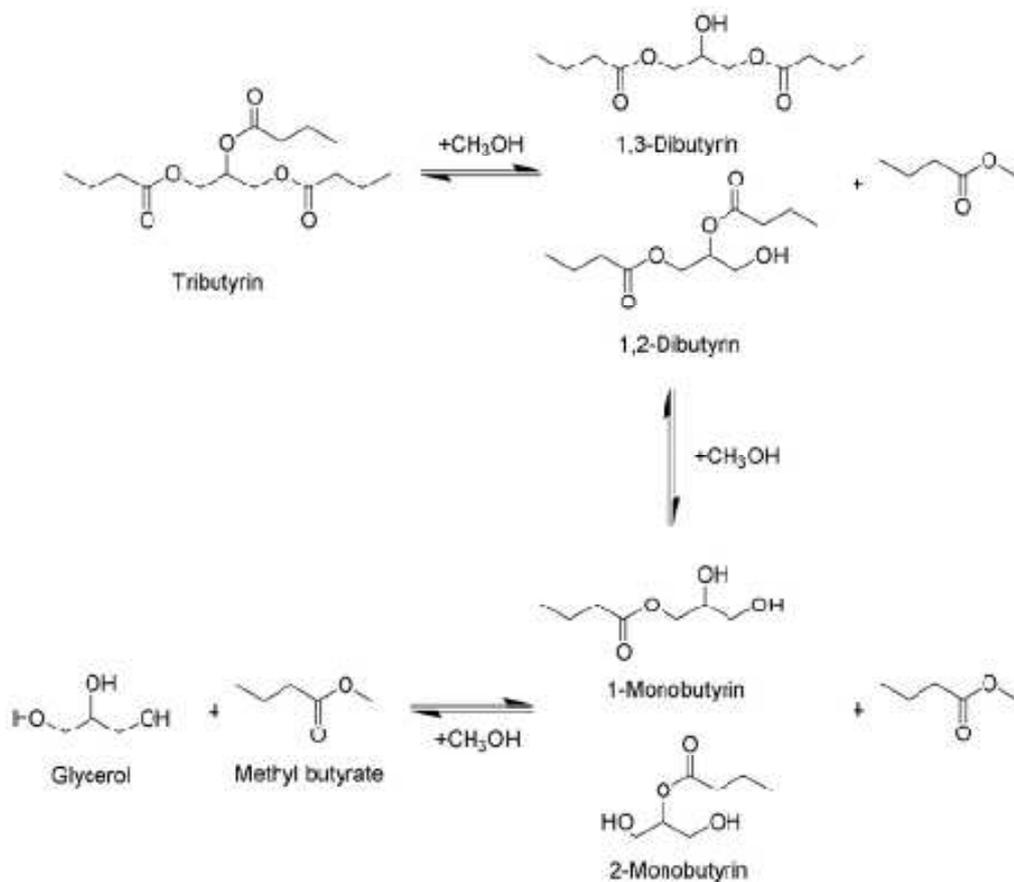


Fig. 4.3 -Steps di transesterificazione del tributirato-

Il meccanismo di reazione coinvolto nella catalisi eterogenea, per la tipologia di fasi attive studiate, fu proposto per la prima volta da Hattori et al. [17] studiando la transesterificazione dell'etilacetato. Vista la natura chimica affine dei gruppi funzionali dei trigliceridi e dell'etilacetato, lo stesso meccanismo può chiaramente essere esteso alla sintesi di biodiesel. Il meccanismo di reazione proposto consiste di 5 steps (Fig. 4.3.1).

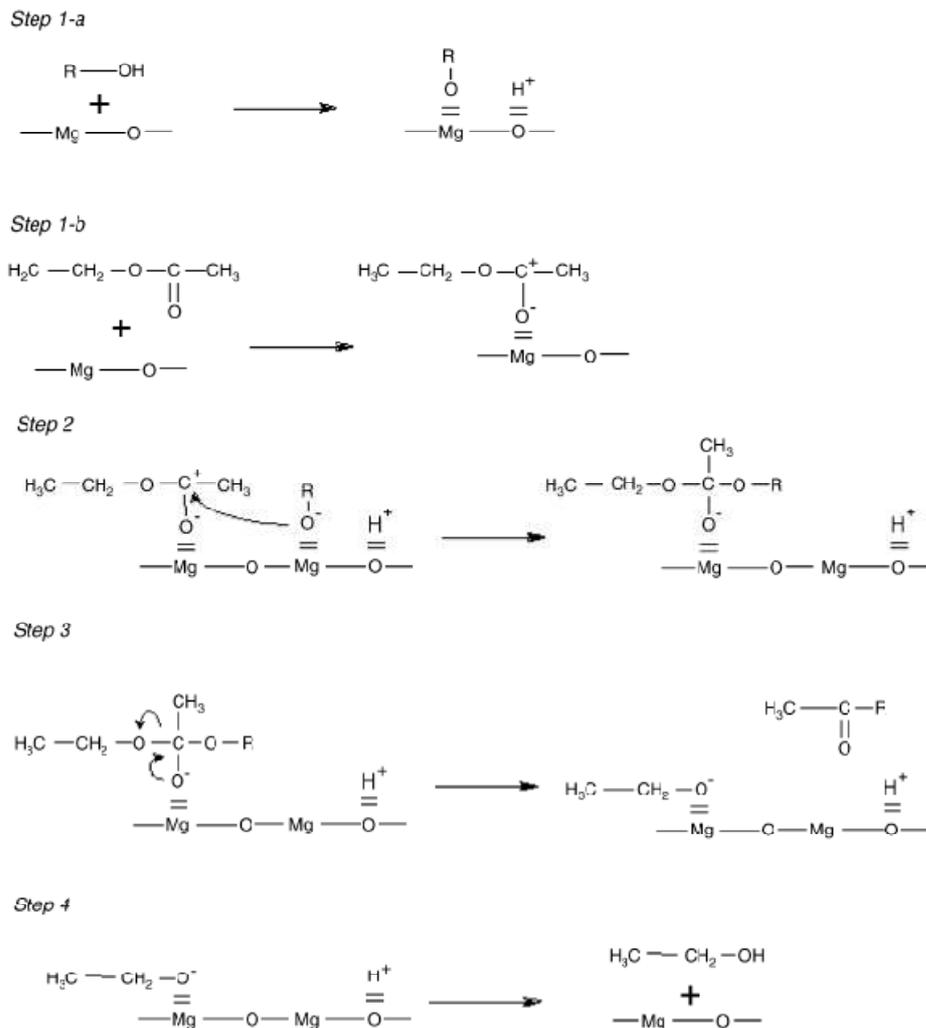


Fig. 4.3.1 -Meccanismo di reazione proposto per reazioni di transesterificazione con fasi attive come magnesio ossido e idrotalciti.

I primi due steps (1a ed 1b) descrivono l'assorbimento dell'alcol e dell'etilacetato su due siti catalitici liberi adiacenti. Le due specie chemisorbite reagiscono per formare un intermedio che rimane adsorbito sulla superficie (step 2) e che successivamente si decompone in metilacetato e etanolo chemisorbito (step 3). Infine l'etanolo desorbe

rendendo nuovamente disponibili i siti attivi alla superficie dei catalizzatori (step 4). Hattori et al. suggerirono anche differenti ipotesi sugli stadi cineticamente determinanti della reazione, trovando che per catalizzatori tipo magnesio ossido e idrotalciti il chemisorbimento dell'alcol risulta essere lo stadio lento della reazione. Tale ipotesi di stadio lento ha fatto sì che per la sintesi del biodiesel l'alcol di transesterificazione (solitamente metanolo) venga usato in forte eccesso rispetto al trigliceride al fine di aumentare le probabilità di formazione dello ione alcossido chemisorbito. Nel presente studio, il rapporto molare tra metanolo e tributirato è di 1:30.

4.4 Preparazione dei catalizzatori

Per la sintesi delle fasi attive magnesio ossido e idrotalcite supportate su allumina, si parte da un precursore comune ottenuto tramite wet-impregnation, disperdendo allumina commerciale in una soluzione di magnesio metossido in metanolo. Vengono quindi preparati 5 palloni da 250 mL nei quali si effettuerà l'impregnazione dell'allumina. Viene impiegata γ -allumina (Degussa) essiccata in stufa a 80°C per 12 ore e posta successivamente in essiccatore per 2 giorni. Volendo studiare l'influenza della concentrazione di fase attiva rispetto la velocità della reazione di transesterificazione, in ciascun pallone viene introdotta una soluzione a diversa concentrazione di magnesio metossido; l'obiettivo è ottenere allumina con le seguenti percentuali (m/m) di fase attiva, espresse come magnesio (e non magnesio metossido): 5%, 10%, 20%, 50%. Si ha a disposizione una soluzione satura di magnesio metossido in metanolo 6-10% (m/m) (Sigma Aldrich). Per i calcoli relativi alla preparazione delle soluzioni, si prende come riferimento una percentuale pari al 10% (m/m). Nei primi 4 palloni, si inseriscono 60 mL di metanolo e si pone il sistema sotto agitazione con ancoretta magnetica. Per ogni pallone si aggiungono 5g di allumina fino alla formazione di uno slurry omogeneo. Si aggiungono quindi le seguenti soluzioni, precedentemente preparate, alla miscela in agitazione:

1° pallone: 37 mL di MeOH + 10.9 mL di Mg-Metossido

2° pallone: 26.2 mL di MeOH + 21.8 mL di Mg-Metossido

3° pallone: 4.5 mL di MeOH + 43.5 mL di Mg-Metossido

Nel 4° pallone vengono invece inseriti direttamente 108 mL di soluzione di Mg-Metossido e quindi l'allumina viene aggiunta alla soluzione sotto costante miscelazione. Si effettua la sintesi in tale ordine di aggiunta dei reattivi per evitare la creazione di zone a concentrazione non omogenea in magnesio metossido, provocando quindi una dispersione non corretta dello stesso. Tali miscele vengono lasciate sotto costante agitazione per 3 ore a temperatura ambiente. Dopo 3 ore, le soluzioni vengono portate al rotavapor per rimuovere il solvente. Le polveri così ottenute vengono infine macinate con pestello e mortaio in modo da ottenere particelle di conformazione omogenea. Tali polveri (precursori) vengono infine poste su piastre-petri ed essiccate in stufa ad 80°C per tutta la notte. Ciascun precursore viene raccolto e catalogato rispettivamente come:

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}(\text{OMe})_2$, 5% (m/m)

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}(\text{OMe})_2$, 10% (m/m)

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}(\text{OMe})_2$, 20% (m/m)

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}(\text{OMe})_2$, 50% (m/m)

4.5 Analisi termogravimetrica

Le polveri così preparate dovranno successivamente essere calcinate per trasformare il magnesio metossido rispettivamente in magnesio ossido ed idrotalcite. Al fine di identificare la corretta temperatura di calcinazione utile a trasformare tutto il magnesio metossido in fase attiva, la decomposizione del magnesio metossido per il precursore $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}(\text{OMe})_2$, 20% viene studiata via analisi termogravimetrica -TGA-.

Per termogravimetria si intende la tecnica in cui si misura il peso di una sostanza mentre viene sottoposta a riscaldamento con crescita controllata della temperatura [18]. Il riscaldamento provoca modificazioni chimiche che di solito portano alla

formazione di prodotti volatili. In figura 4.5 viene riportato uno schema semplificato di uno strumento per analisi termogravimetriche:

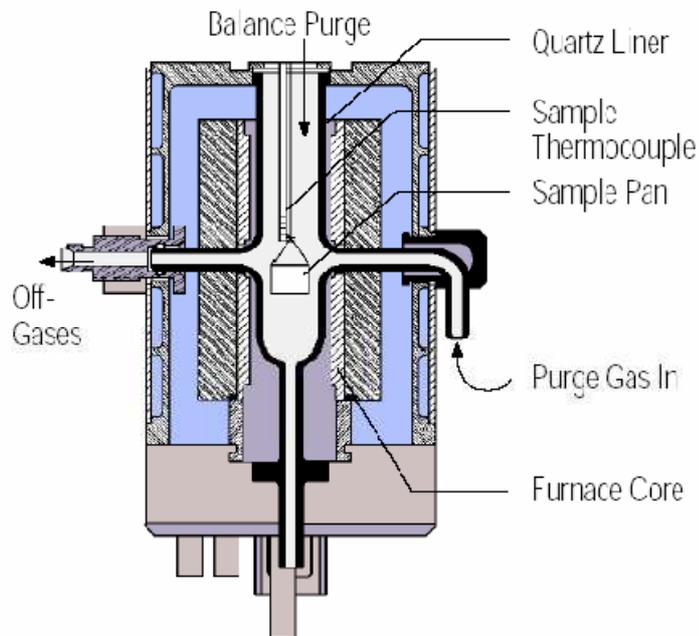


Fig. 4.5 -Schema semplificato di uno strumento per analisi TGA-

Lo strumento consiste di una bilancia analitica molto sensibile, con portata che in genere varia dai 5 ai 20 mg. Il piattello della bilancia contenente la sostanza da analizzare viene posto in un forno in cui un sistema di gas di spurgo assicura il mantenimento di atmosfere inerti o reattive (in funzione del tipo di analisi che si vuole condurre). La bilancia è quindi collegata ad un elaboratore che fornisce i valori delle variazioni di peso in funzione della temperatura a cui il campione viene riscaldato.

Per l'analisi TGA del campione " $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}(\text{OMe})_2$, 20% (m/m)", 13.8 mg dello stesso vengono posti sul piattello della bilancia, sotto atmosfera di elio. L'incremento di temperatura impiegato è pari a $10^\circ\text{C}/\text{min}$; la temperatura iniziale è 10°C (temperatura garantita dal sistema di raffreddamento ad acqua) e quella finale è 700°C . In figura 4.5.1 viene riportato l'andamento del peso (%) in funzione della temperatura di riscaldamento per il campione in esame:

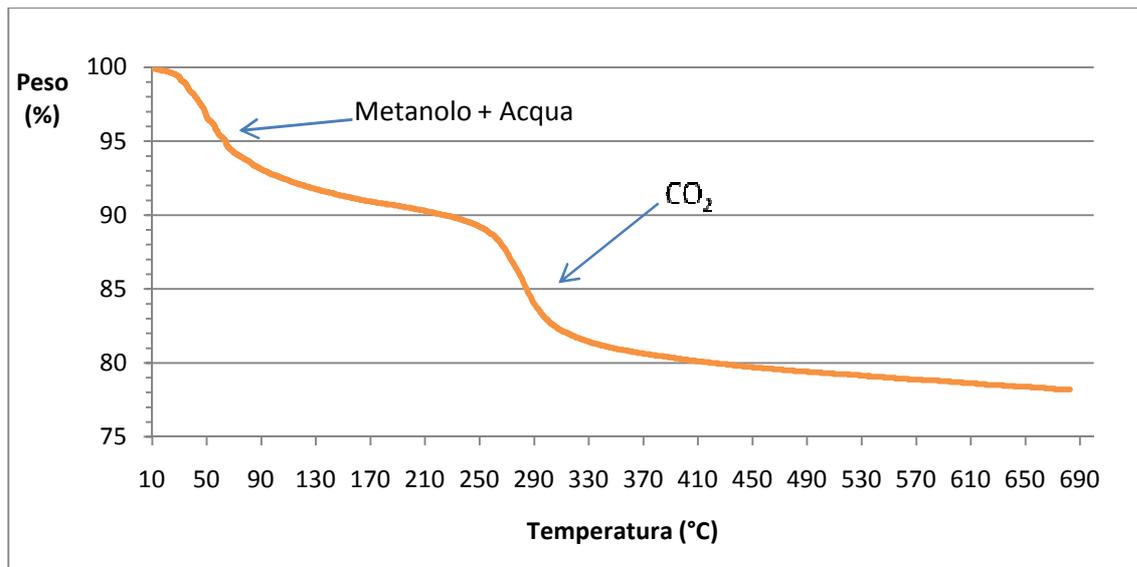


Fig. 4.5.1 - Analisi TGA del precursore $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}(\text{OMe})_2$, 20% (m/m)-

Dall'andamento riscontrato è possibile vedere a circa 50°C e 280°C due flessi imputabili rispettivamente al metanolo ancora adsorbito nel precursore (ed eventuali tracce di acqua fisisorbita dall'umidità atmosferica) ed alla CO_2 prodotta dalla decomposizione del magnesio metossido.

Da questi risultati, si decide di calcinare i precursori a 450 °C. A questa temperatura una piccola percentuale del magnesio metossido sembra ancora essere presente nel campione ma aumentando il tempo di calcinazione si suppone che tutto il magnesio metossido venga comunque trasformato. Inoltre non si vuole effettuare la calcinazione a temperature più elevate per evitare eventuali problemi di sintering. E' interessante notare come l'impiego di questa metodologia di preparazione del catalizzatore consenta di utilizzare temperature di calcinazione molto inferiori rispetto ai comuni sistemi sol-gel spesso riscontrabili in letteratura [19]. Per la preparazione dei sistemi sol-gel vengono tipicamente impiegati precursori inorganici quali $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ che richiedono temperature di calcinazione più elevate (fino a 850 °C) rispetto al magnesio metossido. La sintesi dei catalizzatori studiata in questo lavoro consente quindi di abbassare i costi di produzione del catalizzatore evitando inoltre possibili fenomeni di sintering. Si elimina inoltre il problema della produzione di NO_x derivante dal riscaldamento di sali nitrati ad alta temperatura.

4.6 *Calcinazione dei precursori*

I precursori precedentemente preparati tramite wet-impregnation, vengono calcinati con metodi differenti al fine di ottenere fasi di magnesio ossido e idrotalcite, rispettivamente disperse sul supporto di allumina. Le metodologie seguite, oltre che dalla TGA, prendono spunto da studi precedenti [21-22] effettuati dal gruppo di ricerca della Dott.ssa Karen Wilson. Per la sintesi della fase magnesio ossido i precursori vengono calcinati sotto flusso di azoto (10 ml/min) portandoli da temperatura ambiente a 450°C con un incremento di 5°C/min. La temperatura di 450°C viene mantenuta per 5h ed infine i campioni vengono raffreddati per convezione naturale fino a temperatura ambiente mantenendoli sotto costante flusso di azoto. I catalizzatori così preparati vengono identificati con la sigla "MgO-like, n %".

Per la sintesi della fase idrotalcite invece, i precursori vengono calcinati sotto flusso di ossigeno (20 ml/min) portandoli da temperatura ambiente fino a 450°C, seguendo una rampa ad 1°C/min. La temperatura di 450°C viene mantenuta per 15h ed infine i campioni vengono raffreddati per convezione naturale fino a 350°C. Raggiunti i 350°C, il raffreddamento prosegue per convezione naturale, ma il flusso di gas viene cambiato da ossigeno ad azoto umido (100 ml/min, umidità relativa 95%). Dal momento della variazione del flusso di gas i campioni vengono mantenuti sotto queste condizioni per ulteriori 48h. I catalizzatori così preparati vengono identificati con la sigla "HT-like, n %" (HT = hydrotalcite -idrotalcite-).

In un primo tempo soltanto queste due tipologie di catalizzatori furono preparate per testare la sintesi del biodiesel. Successivamente, a causa di problemi riscontrati durante l'idratazione della fase idrotalcite (vedi sezioni successive), si è sperimentato un ulteriore metodo di calcinazione. La procedura seguita è esattamente la stessa impiegata per la serie di catalizzatori "HT-like, n %", con l'unica differenza che il cambio del gas da ossigeno ad azoto umido viene effettuato a 120°C e non a 350°C come nel caso precedente. I catalizzatori così preparati vengono identificati con la sigla "MOD, n %" (MOD = modificati).

Per lo studio delle reazioni di transesterificazione è stato impiegato un catalizzatore commerciale come materiale di riferimento col quale confrontare gli andamenti di reazione dei catalizzatori preparati. Tale catalizzatore è magnesio ossido bulk, sottoforma di polvere nanometrica, prodotto dalla “NanoScale Corporation (USA)” con il nome di NanoActive[®] MgO. La polvere commerciale, prima di essere utilizzata come catalizzatore, viene calcinata secondo il metodo utilizzato per la serie di catalizzatori “MgO-like, n%”. Questo magnesio ossido calcinato verrà indicato di seguito col nome “Nano-MgO”.

Tutti i catalizzatori, una volta estratti dalla muffola, vengono conservati all’interno di un essiccatore sottovuoto ed impiegati nelle reazioni di transesterificazione come tali.

4.7 *Sistema di reazione: reattori radley*

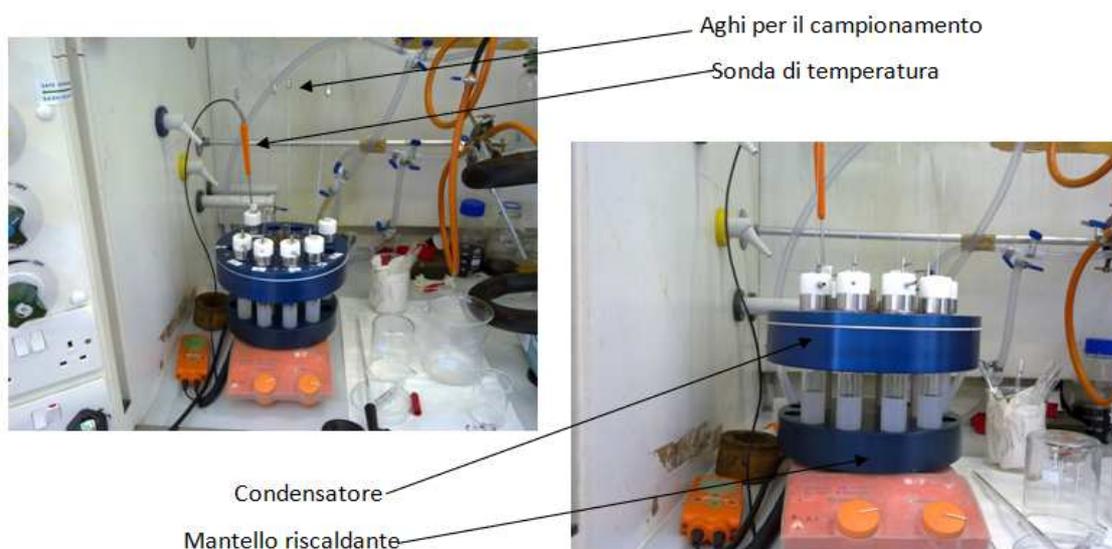


Fig. 4.7 -Apparato di reazione radley-

Il sistema di reazione impiegato per la sintesi di biodiesel, definito “reattore radley” (Fig. 4.7) consiste in un blocco di acciaio in cui si possono inserire sino a 12 provettoni di vetro per eseguire più reazioni contemporaneamente. Tale sistema di acciaio è costituito alla base da un mantello riscaldante mentre in testa è presente un condensatore ad acqua. Il controllo della temperatura di reazione è affidato ad una sonda collegata al sistema di riscaldamento e posta all’interno di una provetta contenente una quantità di solvente-reagente (metanolo) pari al volume totale della

soluzione impiegata per le prove di transesterificazione. L'avanzamento delle reazioni viene controllato tramite prelievo di piccole aliquote di miscela di reazione (0.25 ml per volta). Le aliquote vengono prelevate tramite aghi in acciaio da 12" inseriti in appositi tappi di silicone posti in testa ai provettoni.

Il vantaggio di questo sistema di reazione risiede nel poter eseguire più reazioni contemporaneamente, nelle stesse condizioni di agitazione e temperatura.

4.8 Procedure operative standard

Per il lavoro sperimentale effettuato si sono studiate due tipologie di trigliceridi: il tributirato (Sigma-Aldrich, 98%) e il triottanoato (Sigma-Aldrich, >99%). Per entrambi i trigliceridi le reazioni di transesterificazione sono state effettuate a 60°C e pressione atmosferica, impiegando rispettivamente 0.01 mol di trigliceride (3 ml per il tributirato e 4.9 ml per il triottanoato), 0.0025 mol (0.6 ml) di diesiletere (Sigma-Aldrich, 97%) quale standard interno e 0.30 mol (12.5 ml) di metanolo. Le reazioni sono state condotte per un periodo di 6 ore, impiegando 50 (± 1) mg di catalizzatore per ciascun reattore, con prelievi periodici di aliquote di miscela di reazione. I catalizzatori venivano impiegati così come da preparazione, senza ulteriori fasi di attivazione. Un'ultima aliquota veniva poi prelevata dopo 24h per stabilire la massima conversione possibile nelle condizioni di reazione.

4.9 Procedura analisi prodotti

L'andamento delle reazioni di transesterificazione del tributirato e del triottanoato viene seguito tramite prelievi periodici di aliquote della miscela di reazione. Durante un normale campionamento, 0.25 ml di miscela di reazione vengono posti all'interno di una pipetta-pasteur contenente carta da filtro. All'interno della medesima pipetta vengono aggiunti 1.5 ml di solvente diclorometano (DCM) ed il tutto viene raccolto in un vial per gascromatografia da 2 ml. Seguendo questa procedura il catalizzatore solido viene eliminato dalla soluzione e la temperatura della miscela viene portata a temperatura ambiente grazie all'aggiunta del solvente. In questo modo l'avanzamento

della reazione viene bloccato ed è quindi possibile analizzare l'andamento di reazione ad un determinato tempo "t" anche in periodi successivi al prelievo stesso. I vials così preparati vengono quindi analizzati tramite gascromatografia. Nelle figure 4.9 e 4.9.1 vengono riportati due esempi di cromatogramma della miscela di reazione con tributirato e triottanoato rispettivamente, ottenuti analizzando due vials preparati come da procedura sopra riportata, a tempi t = 120 minuti.

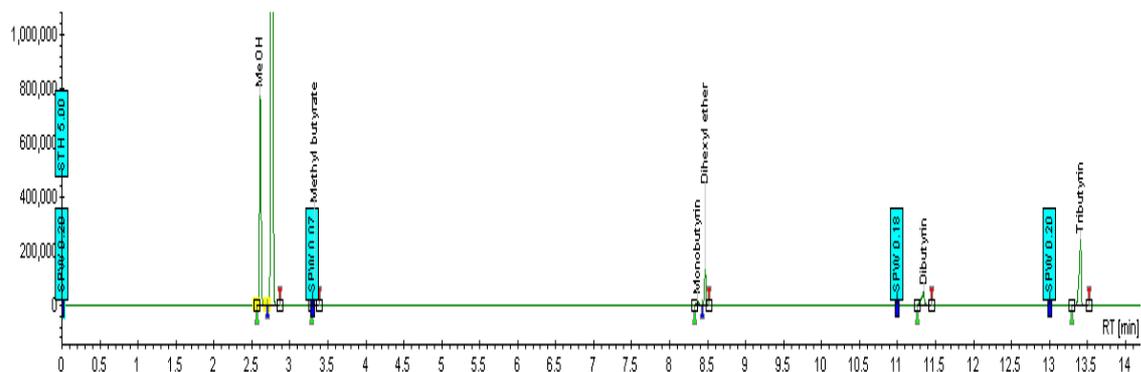


Fig. 4.9 -Cromatogramma della reazione di transesterificazione del tributirato al tempo t = 120 minuti. I picchi compaiono nel seguente ordine: metanolo, DCM, metil butirato, monobutirato, diesilere, dibutirato, tributirato.

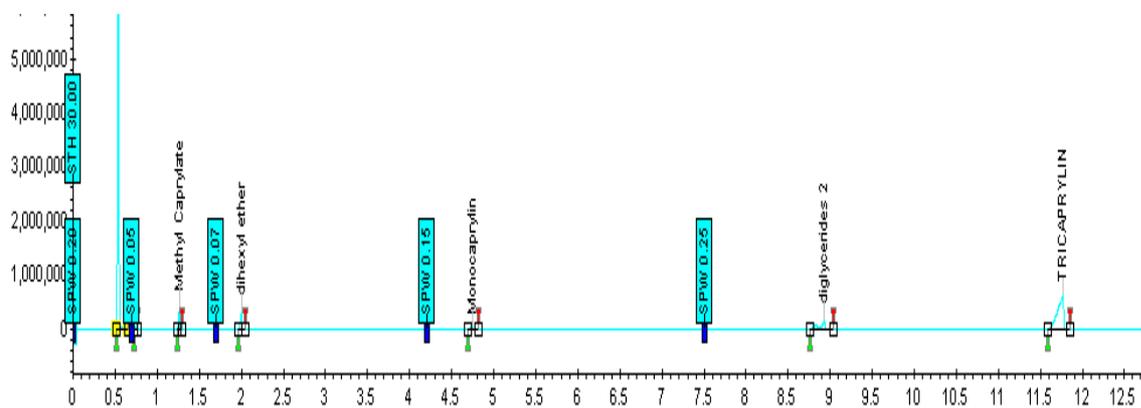


Fig. 4.9.1 -Cromatogramma della reazione di transesterificazione del triottanoato al tempo t = 120 minuti. I picchi compaiono nel seguente ordine: metanolo e DCM sovrapposti, metil ottanoato, diesilere, monogliceride (C8), digliceride (C8), triottanoato.

4.10 Analisi gascromatografica (GC)

Il gascromatografo è uno strumento analitico utile alla separazione di sostanze gassose oppure gassificabili variando la temperatura [23]. E' una tecnica impiegabile sia in

analisi quantitative sia in quelle qualitative. Le prime richiedono la preparazione di opportune rette di calibrazione in cui è evidenziabile la proporzionalità tra l'area dei picchi cromatografici e la concentrazione dell'/degli analita/i. Analisi qualitative via GC permettono l'identificazione delle sostanze tramite confronto dei tempi di ritenzione (RT) dei picchi cromatografici con cromatogrammi noti. Tuttavia a stessi tempi di ritenzione possono presentarsi più specie chimiche ed inoltre gli RT sono variabili in base allo specifico strumento in uso ed alle specifiche condizioni impiegate per l'analisi. Sono comunque disponibili diverse metodologie utili ad identificare le sostanze con elevata accuratezza (per esempio tramite arricchimento con componenti noti). Per una analisi qualitativa "certa", il gas cromatografo deve essere abbinato ad un rivelatore di massa (MS), sfruttando quindi la tecnica di analisi nota come GC-MS.

Per le analisi delle specifiche miscele di reazione studiate durante questo studio sperimentale, ci si è affidati a condizioni operative e tempi di ritenzione già noti da lavori precedenti del gruppo della Dott.ssa K. Wilson. Per l'analisi della reazione di transesterificazione del tributirato e del triottanoato, sono stati rispettivamente utilizzati un gas cromatografo "GC Varian-450" ed un "GC Varian CP-3800" impiegando sistemi FID quali detector, autocampionatori e colonne capillari Varian-VF (spessore del film 0.25 μm , diametro interno 0.32 mm e lunghezza 15 m).

Il rivelatore FID è un detector quasi universale e distruttivo. Si basa sulla capacità di ionizzazione delle sostanze uscenti dalla colonna da parte di una microfiamma alimentata ad H₂ e aria purissima. Tra il bruciatore e un conduttore cilindrico posto al di sopra della fiamma è applicata una tensione di circa 300 V. Quando dalla colonna esce un qualunque componente organico, questo si ionizza facendo circolare una corrente proporzionale alla sua concentrazione. Gas non ionizzabili non vengono rivelati (tutti i gas permanenti quali gas nobili, N₂, O₂, SO_x, NO_x, CO, CO₂, H₂O e composti organici come HCHO e HCOOH). Questo rivelatore ha un intervallo di linearità ampio e limiti di rivelabilità medi intorno a 10⁻⁹ g/ml di carrier. Queste caratteristiche ne fanno il rivelatore ideale per analisi di reazioni di transesterificazione come quelle effettuate.

4.11 Conversione, selettività, TOF ed attività

Gli andamenti delle reazioni modello per la sintesi del biodiesel vengono studiati in grafici bidimensionali aventi la conversione del trigliceride in ordinata ed il tempo della reazione sulle ascisse. La conversione percentuale (X_i) per reattori batch viene comunemente definita come:

$$X_i = \frac{\text{moli di reagente } i \text{ trasformate}}{\text{moli di reagente } i \text{ iniziali}} * 100 = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}} * 100$$

Il calcolo della conversione al tempo t prevede quindi la conoscenza delle moli di reagente all'inizio della reazione e ad ogni tempo t . Da analisi gascromatografiche è possibile calcolare le moli di reagente solo previa preparazione di una retta di calibrazione in grado di mettere in relazione l'area del picco di una certa molecola con la sua concentrazione. Da una retta di calibrazione generica si può quindi ottenere un'equazione lineare del tipo:

$$A = m * n$$

dove

A è l'area del picco della molecola i

n è il numero di moli di molecola i che producono un picco di area A

m è la pendenza della retta di calibrazione, specifica per ogni molecola e sistema gascromatografico impiegato.

Da questa equazione si può ricavare che il numero di moli n è dato dal rapporto tra l'area del picco cromatografico e la pendenza. Se si inserisce questa equazione nella definizione di conversione si ricava:

$$X_i = \frac{(A_{i0} - A_i) * \frac{1}{m}}{A_{i0} * \frac{1}{m}} * 100 = \frac{(A_{i0} - A_i)}{A_{i0}} * 100$$

Come accennato in precedenza, a parità di sistema cromatografico il valore della pendenza m per una certa molecola è costante: per il calcolo della conversione non è quindi necessario conoscere il valore esatto delle moli, ma è sufficiente basare il calcolo sul valore delle aree dei picchi cromatografici. Per quanto riguarda lo specifico caso dei trigliceridi studiati, il valore della conversione percentuale a ciascun tempo t sarà dato dall'equazione:

$$X_{TG,t} = \frac{A_{TG,0} - A_{TG,t}}{A_{TG,0}} * 100$$

dove

$X_{TG,t}$ è il valore della conversione percentuale a ciascun tempo t

$A_{TG,0}$ è l'area del trigliceride al tempo zero

$A_{TG,t}$ è l'area del trigliceride al tempo t

In realtà, nello studio condotto, non viene utilizzato il valore dell'area del trigliceride tal quale, bensì l'area normalizzata. Nei gascromatografi infatti, vi è un generale problema di scarsa riproducibilità dei dati: se si inietta più volte lo stesso campione difficilmente si otterrà lo stesso valore dell'area del picco di interesse. Questo deriva dal fatto che in gascromatografia si opera -appunto- con gas, difficilmente dosabili. Piccole perdite di gas sono infatti possibili in diverse parti del sistema cromatografico ed in particolare nell'iniettore. Un altro errore piuttosto importante deriva dalla difficile riproducibilità della quantità di soluzione iniettata con la siringa. E' possibile risolvere questi problemi usando uno standard interno. Questo standard è una sostanza che viene aggiunta alla miscela da analizzare (prima o dopo la reazione) e che rimane del tutto inerte rispetto l'ambiente in cui si trova. La concentrazione di standard interno deve essere perfettamente costante in tutte le miscele da analizzare. Partendo quindi dal presupposto di analizzare miscele omogenee a concentrazione costante di standard interno, è possibile studiare l'area di una molecola "x" presente nel sistema di reazione rispetto l'area dello standard interno. Se infatti ci sono delle piccole perdite di gas o volumi non riproducibili di soluzione, anche lo standard interno presente in soluzione subirà gli stessi fenomeni. Per una stessa soluzione il rapporto

tra l'area della molecola "x" e l'area dello standard interno deve quindi rimanere costante. Questo rapporto viene definito come "area normalizzata".

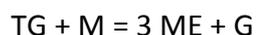
Nell'equazione per il calcolo della conversione percentuale sfruttando le aree del cromatogramma, si può quindi sostituire il valore dell'area generica "A_{TG}" con il valore dell'area normalizzata (NA_{TG}), più preciso del precedente.

$$X_{TG,t} = \frac{NA_{TG,0} - NA_{TG,t}}{NA_{TG,0}} * 100$$

In letteratura sono riscontrabili molteplici definizioni di selettività. In questo studio si è presa in esame la seguente definizione di selettività integrale:

$$S_{R,A} = \frac{\text{moli di prodotto R formato}}{\text{moli di reagente A trasformato}} = \frac{n_R}{n_{A,0} - n_{A,t}}$$

Al fine di adattare questa formula generale al caso della transesterificazione di un trigliceride, si può schematizzare la reazione come segue:



dove:

- TG è una molecola di trigliceride generico
- M è una molecola di metanolo
- ME è il metil-estere dell'acido grasso costituente il trigliceride
- G è una molecola di glicerina

Per la reazione così schematizzata, la selettività della reazione verso il metil-estere rispetto il trigliceride reagito, viene quindi definita secondo la formula:

$$S_{ME,TG} = \frac{\text{moli di ME formato}}{3 * \text{moli di TG trasformato}} = \frac{n_{ME}}{3 * (n_{TG,0} - n_{TG,t})}$$

Come indicato nello studio della conversione, a partire da analisi gascromatografiche è possibile calcolare le moli di reagente solo previa preparazione di una retta di calibrazione in grado di mettere in relazione l'area del picco di una certa molecola con la sua concentrazione. Al contrario però di quanto esposto nel paragrafo precedente, in questo caso non è possibile utilizzare soltanto le aree in sostituzione del numero di moli dato che nell'equazione sono coinvolte le quantità di 2 molecole differenti (ME e TG) la cui pendenza -m- della retta di calibrazione risulta diversa, quindi non semplificabile tra numeratore e denominatore.

Lo studio della selettività necessita quindi della preparazione di opportune rette di calibrazione per ciascun trigliceride e ciascun metilestere. In questo progetto si sono preparate rette di calibrazione riportando sull'asse delle "y" l'area normalizzata del trigliceride di interesse, mentre sull'asse delle "x" il rapporto tra le moli di analita e le moli di standard interno. Le rette di calibrazione derivanti da questi grafici saranno equazioni lineari del tipo:

$$NA_i = m_i * \frac{n_i}{n_{SI}}$$

dove:

NA_i è l'area normalizzata della molecola i (Area del picco di i/Area dello standard interno)

m_i è la pendenza della curva di calibrazione, specifica per ogni molecola e sistema gascromatografico impiegato

n_i sono le moli (o mmol) della sostanza i

n_{SI} sono le moli (o mmol) dello standard interno

Sostituendo l'equazione della retta di calibrazione nella formula per il calcolo della selettività, si ottiene:

$$S_{ME,TG} = \frac{NA_{ME} * \frac{n_{SI}}{m_{ME}}}{3 * (NA_{TG,0} - NA_{TG,t}) * \frac{n_{SI}}{m_{TG}}}$$

Infine, dato che la concentrazione dello standard interno rimane costante durante tutta la reazione e vista la procedura standard -costante- di campionamento, anche le moli di standard interno in ciascun vial analizzato saranno le medesime, consentendo una semplificazione della formula sopra riportata, per ottenere:

$$S_{ME,TG} = \frac{NA_{ME,t}}{3 * (NA_{TG,0} - NA_{TG,t})} * \frac{m_{TG}}{m_{ME}}$$

Questa è la formula impiegata per il calcolo della selettività in questo lavoro sperimentale. Il valore ottenuto, moltiplicato per 100, rappresenta la selettività percentuale della reazione verso il metil-estere (biodiesel). Si riportano in tabella 3 i valori delle pendenze delle rette di calibrazione, detti anche “fattori di risposta” calcolati. Si ricorda che la transesterificazione del tributirato è stata studiata con il gascromatografo “GC Varian-450” mentre quella del triottanoato con il “GC Varian CP-3800”.

Molecola	Fattore di risposta (mmol _x /mmol SI)
Tributirato	1.1904
Metilbutirato	0.2701
Triottanoato	1.9372
Metilottanoato	0.6408

Tab. 4 -Fattori di risposta-

Oltre a selettività e conversione, vi sono altri parametri molto importanti per valutare le prestazioni di un catalizzatore: TOF (Turnover Frequency) ed attività. La TOF è definita come il numero di molecole convertite per unità di tempo, per sito attivo, nelle condizioni di reazione:

$$TOF = \frac{N^{\circ} \text{ molecole di reagente convertite}}{\text{tempo} * (\text{sito attivo})}$$

In realtà la TOF stessa è un parametro utile ad esprimere l'attività, cioè la capacità del catalizzatore di convertire i reagenti in prodotti. In questo lavoro sperimentale però, al fine di mantenere la definizione utilizzata dal gruppo di ricerca della Dott.ssa Karen Wilson e presentata in pubblicazioni precedenti [21], si indicherà come "attività" il numero di moli di reagente convertite per unità di tempo, per metro quadro di area superficiale di catalizzatore:

$$\text{Attività} = \frac{\text{moli di reagente convertite}}{t * m^2}$$

Per quanto concerne le specifiche reazioni di transesterificazione, il reagente limitante è chiaramente il trigliceride dato che il rapporto di reazione trigliceride/metanolo è di 1:30. Quando si parla di "moli o molecole di reagente convertito", si intende quindi moli o molecole di trigliceride. Il calcolo di questi due parametri richiede quindi la conoscenza di diversi dati sperimentali, tra cui le velocità di reazione. Lo studio delle velocità è stato effettuato sfruttando la velocità iniziale di reazione. Note le moli iniziali di trigliceride presenti in reazione e noto l'andamento della conversione, è possibile diagrammare il numero di moli (o mmol) di trigliceride convertite rispetto al tempo (Fig. 4.11). Per il calcolo della velocità iniziale si sceglie quindi la porzione lineare della curva ed interpolando i dati si ricava la legge di velocità empirica, che avrà la seguente forma:

$$mmol_{TG,conv} = m * t$$

quindi "m", la pendenza della retta di interpolazione, rappresenterà la velocità iniziale di reazione (in mmol/min -nel caso considerato-), per lo specifico tipo di catalizzatore indagato e nelle specifiche condizioni di reazione indicate (Fig. 4.11.1).

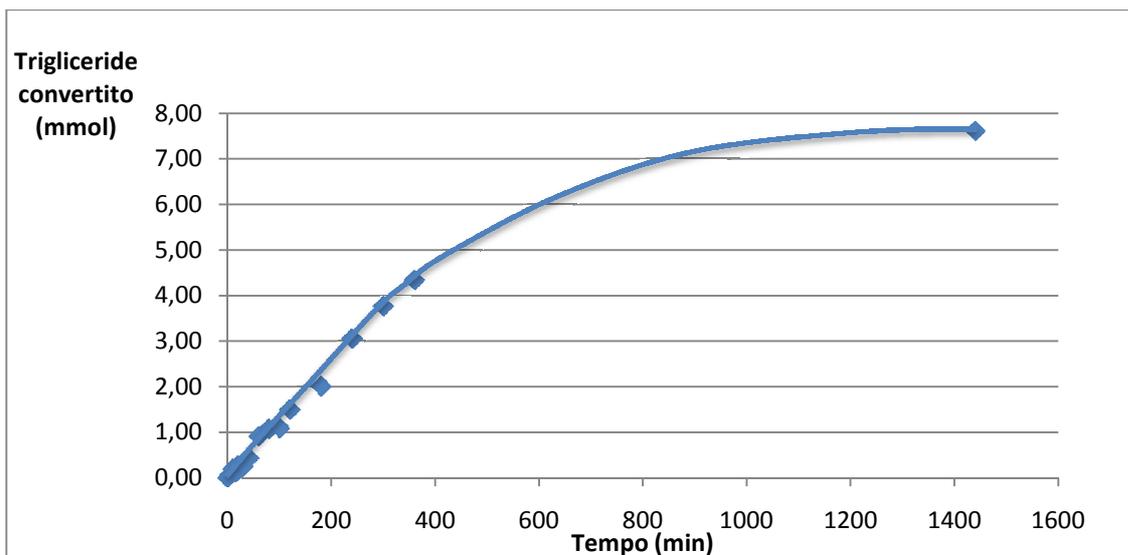


Fig. 4.11 -Esempio di studio delle velocità iniziali-

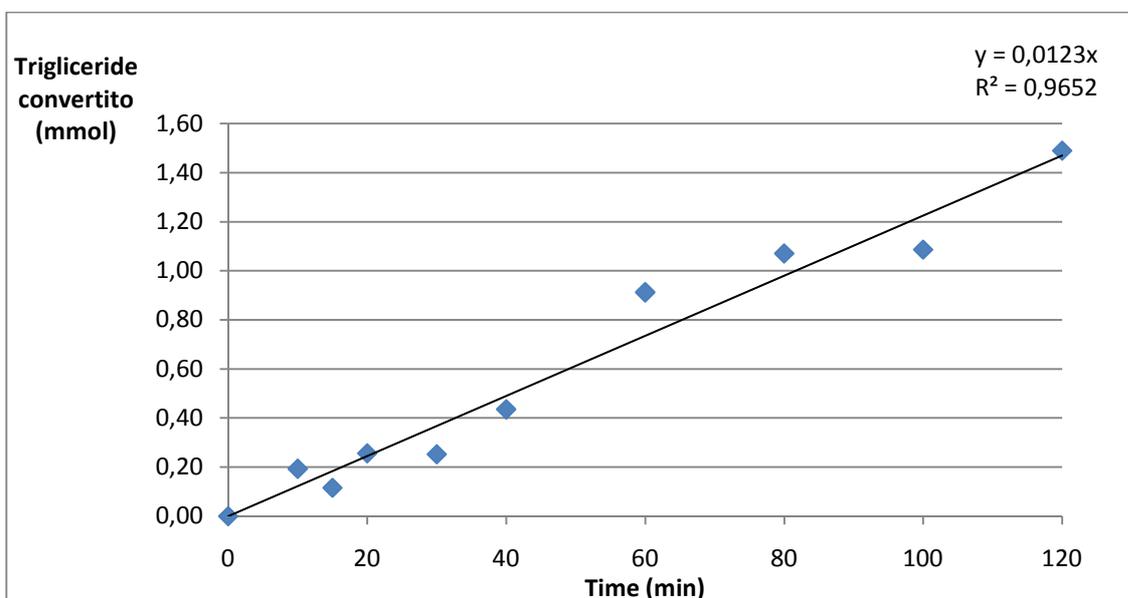


Fig. 4.11.1 -Esempio di elaborazione grafica per il calcolo della velocità iniziale di reazione-

La porzione lineare da considerare per il calcolo può essere abbastanza soggettiva e variare per ciascuna reazione in base allo specifico andamento. L'errore derivante dalla scelta dell'intervallo di linearità può essere talvolta molto consistente, quindi deve essere posta particolare attenzione quando si prendono in esame dati cinetici di letteratura. Per questo progetto di ricerca, nella quasi totalità dei casi, si è scelto di utilizzare un intervallo di linearità costante tra 0 e 120 minuti. Le eccezioni sono propriamente evidenziate quando applicate.

4.12 Leaching

Il leaching delle fasi attive dalla superficie dei catalizzatori alla soluzione di reazione è stato studiato ponendo 50 mg di catalizzatore in un reattore Radley contenente un volume di metanolo di 20 ml. La miscela è stata mantenuta in agitazione per 24h a 60°C. Al termine delle 24h la soluzione viene centrifugata a 20000 rpm per circa 30 minuti. Quindi 12.5 ml del metanolo surnatante vengono prelevati e posti in un altro reattore Radley. A questi 12.5 ml di metanolo così preparato, vengono aggiunti 3 ml di tributirato e 0.6 ml di diesiletere. Questa reazione è pertanto una normale prova di transesterificazione del tributirato, con la differenza che nessun catalizzatore viene aggiunto alla miscela di reazione. L'unico catalizzatore della reazione può provenire dalla perdita di fase attiva da parte del catalizzatore che era stato posto a contatto col metanolo. Studiando l'andamento di queste reazioni è quindi possibile comprendere se vi sono importanti fenomeni di leaching (lisciviazione) delle fasi attive dato che l'ottenimento di conversioni significative sarà sinonimo di lisciviazione delle fasi attive e viceversa.

Il catalizzatore centrifugato viene quindi separato dal metanolo restante rimuovendo il liquido in eccesso con pipetta-pasteur. Il catalizzatore viene lasciato asciugare all'aria ed infine sottoposto ad analisi EDX per confrontare i risultati dei tests di transesterificazione con l'analisi elementare bulk.

Risultati

L'obiettivo di questo lavoro sperimentale è l'ottenimento di nuovi catalizzatori per la sintesi di biodiesel. In particolare si sono investigate fasi di magnesio ossido e idrotalcite disperse su supporti di allumina commerciale mesoporosa. Sistemi a base idrotalcite e magnesio ossido per la sintesi di biodiesel sono largamente presenti nella letteratura scientifica ma quasi sempre sono studiati come sistemi "bulk" derivati da preparazioni sol-gel. In questo caso invece, si sono volute creare le medesime fasi attive ma come sottili strati supportati su allumina, preparati tramite wet-impregnation. E' infatti noto in catalisi che la dispersione di fasi attive su opportuni supporti può portare a risultati completamente diversi rispetto le fasi bulk, nonché ad un consistente risparmio in termini di quantità di fase attiva stessa.

Lo studio delle performance catalitiche dei catalizzatori preparati è stato condotto utilizzando molecole modello per lo studio della sintesi di biodiesel. Triesteri della glicerina con catene carboniose di acidi grassi rispettivamente dell'ordine di 4 ed 8 atomi di carbonio (tributirrato e triottanoato) sono stati sottoposti a reazione di transesterificazione. L'andamento di reazione è stato monitorato per 24 ore al fine di ricavare dati cinetici, conversione, selettività, TOF ed attività.

Come accennato nei paragrafi precedenti, il progetto iniziale prevedeva la preparazione di sole due tipologie di catalizzatori: "MgO-like, n%" ed "HT-like, n%" (vedi paragrafo 4.6). Successivamente, a causa di problemi (vedi paragrafo 13) riscontrati durante l'idratazione della serie "HT-like, n%", si è proceduto alla preparazione di una terza serie di catalizzatori, nominati "MOD, n%".

Tutti i catalizzatori sintetizzati sono stati caratterizzati con molteplici tecniche analitiche al fine di comprenderne la composizione delle fasi attive e quindi correlare queste informazioni con i diversi andamenti di reazione.

5 Transesterificazione del tributirrato e del triottanoato

I catalizzatori sono stati inizialmente testati per la transesterificazione del tributirrato. La reazione è stata condotta testando contemporaneamente i 4 catalizzatori a diversa percentuale di magnesio, appartenenti a ciascuna serie: “MgO-like, n%”, “HT-like, n%” e “MOD, n%”. Per ciascun test, oltre ai quattro catalizzatori della serie in esame, è stato studiato l’andamento di un catalizzatore commerciale definito “Nano-MgO” (vedi paragrafo 4.6) al fine di avere un riferimento utile a confrontare le prestazioni dei catalizzatori preparati e a comprendere se nel tempo di reazione tutti i parametri (temperatura e velocità di agitazione in particolare) sono stati mantenuti costanti.

Per ciascun catalizzatore, la reazione di transesterificazione del tributirrato è stata preparata inserendo nel reattore 2.9 ml di tributirrato, 0.6 ml di diesil etere (DHE) e 12.5 ml di metanolo. La miscela di reazione viene quindi portata a 60°C sotto costante agitazione magnetica ed una aliquota della miscela viene prelevata e posta in un vial da GC secondo la procedura riportata al paragrafo 4.9. Questo vial rappresenta il tempo $t = 0$ della reazione. Terminato il campionamento del $t = 0$, si aggiunge alla reazione 50 mg di catalizzatore. Nei tempi successivi si procede al campionamento della miscela di reazione ad intervalli di tempo programmati. Tale procedura viene ripetuta per ciascuna delle 5 reazioni eseguite per ogni serie di catalizzatori. L’aggiunta del catalizzatore avviene rispettivamente in tempi successivi di 2 minuti per ciascun reattore ed il campionamento viene di conseguenza effettuato in ordine cronologico a distanza di due minuti. Si riporta in tabella 5.1 un esempio dell’ordine di campionamento: al “tempo nominale” pari a zero corrisponde l’aggiunta del catalizzatore alla miscela di reazione. I tempi nominali $t = 15$ min e $t = 30$ min sono due esempi di campionamento. Come si può notare dalla tabella, il tempo trascorso tra l’aggiunta del catalizzatore ed i prelievi rispecchia effettivamente il “tempo nominale”. Il “tempo reale” (quello cronometrato) è però diverso dato che per ciascun reattore tutte le procedure vengono rispettivamente posticipate di 2 minuti. La differenza di 2 minuti tra i diversi reattori è indispensabile per rendere eseguibili tutte le operazioni ad un solo operatore. Il campionamento e la preparazione di ciascun vial per GC richiedono infatti circa 90 secondi.

Numero reattore	Tempo reale (Min)	Tempo nominale (Min)
1	0	0
2	2	0
3	4	0
4	6	0
5	8	0
1	15	15
2	17	15
3	19	15
4	21	15
5	23	15
1	30	30
2	32	30
3	34	30
4	36	30
5	38	30

Tab. 5.1 -Esempio di ordine dei tempi di campionamento-

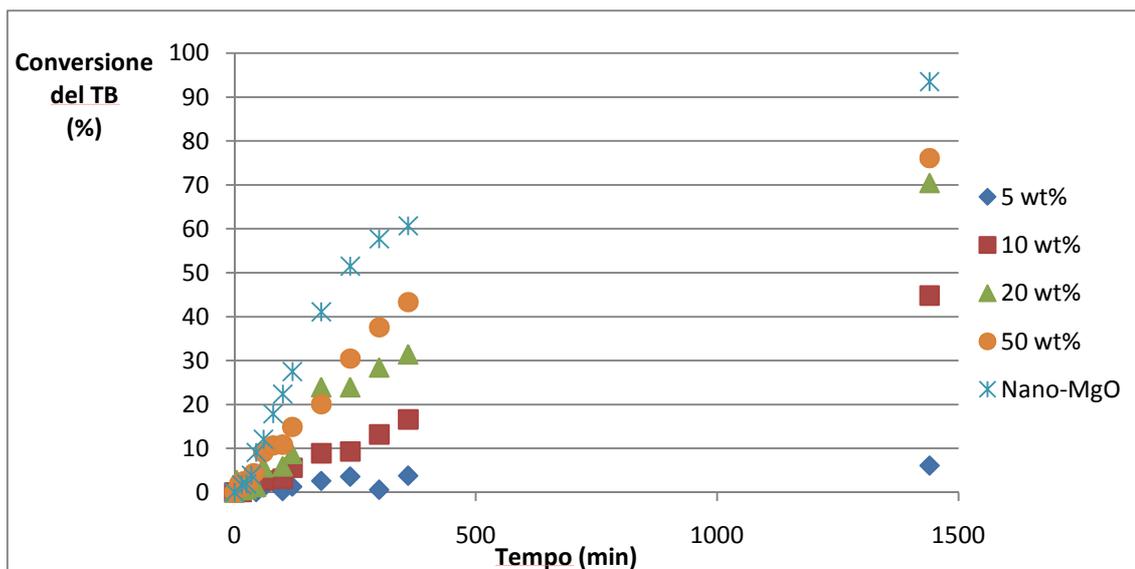


Fig. 5 -Conversione del tributirato per la serie di catalizzatori "MgO-like, n%" ed in Nano-MgO di riferimento-

In figura 5 si riportano gli andamenti della conversione del tributirato (TB) per i catalizzatori della serie “MgO-like” ed il “Nano-MgO” di riferimento.

Studiando le velocità iniziali di reazione per ciascun catalizzatore, secondo la procedura riportata al paragrafo 4.11, si ottengono le rette mostrate in figura 5.1.

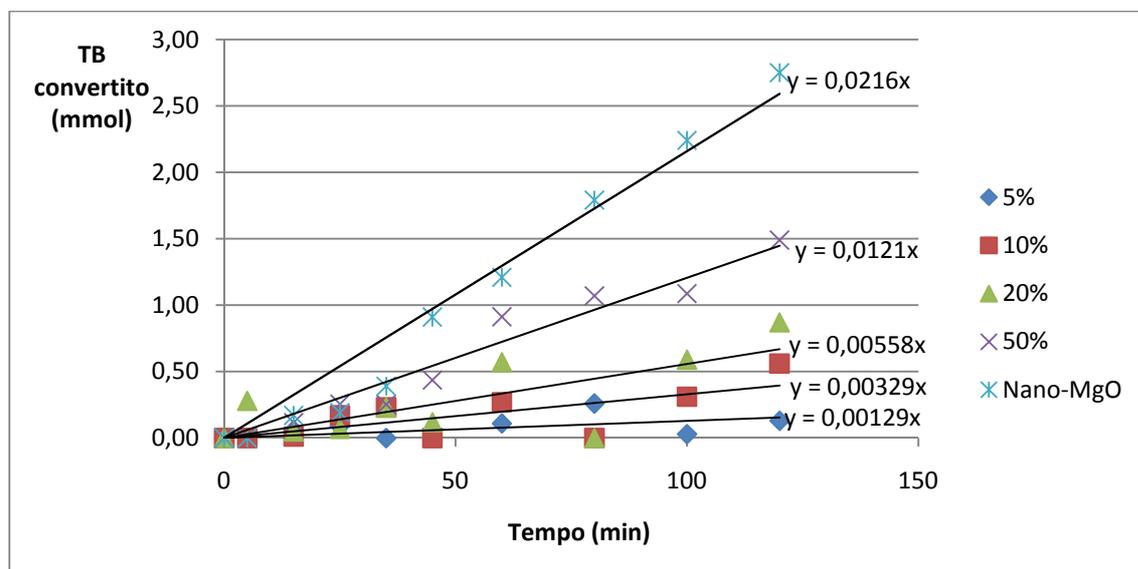


Fig. 5.1 -Velocità iniziali di transesterificazione del tributirato per la serie di catalizzatori MgO-like ed il Nano-MgO di riferimento-

Per maggiore chiarezza espositiva, i valori delle velocità iniziali e le conversioni a 24 ore per ciascun catalizzatore indicato nelle figure precedenti, vengono riportate in tabella 5.1.1.

Nome del catalizzatore	Velocità iniziale (mmol/min)	Conversione a 24h (%)
MgO-like, 5 wt%	0.00129	6.1
MgO-like, 10 wt%	0.00329	44.8
MgO-like, 20 wt%	0.00558	70.4
MgO-like, 50 wt%	0.0121	76.1
Nano-MgO (Ref.)	0.0216	93.5

Tab. 5.1.1 -Velocità iniziali e conversioni a 24h per la serie di catalizzatori MgO-like e Nano-MgO di riferimento-

Nelle pagine successive vengono riportati i dati ottenuti dalle reazioni di transesterificazione per le restanti due serie di catalizzatori: “HT-like, n%” e “MOD, n%”. Le procedure di campionamento e l’elaborazione dati sono gli stessi impiegati per la serie “MgO-like, n%” sopra citata.

In figura 5.1.1 si riporta l’andamento della conversione del tributirato rispetto il tempo per la serie di catalizzatori “HT-like, n%”.

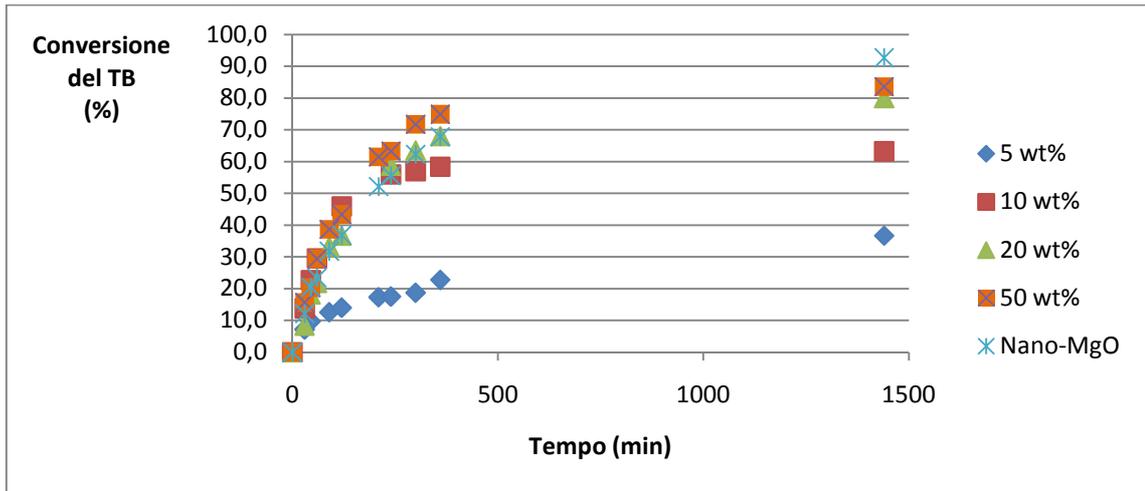


Fig. 5.1.1 - Conversione del tributirato per la serie di catalizzatori “HT-like, n%”-

In figura 5.1.2 ed in tabella 5.1.2 si riportano le velocità iniziali e le conversioni a 24 ore per la serie di catalizzatori “HT-like, n%”.

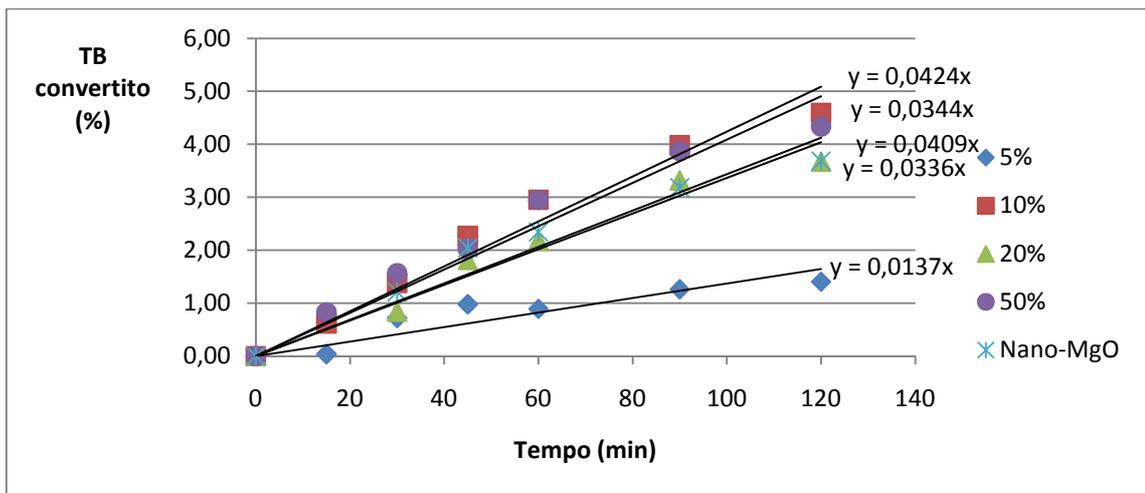


Fig. 5.1.2 -Velocità iniziali di transesterificazione del tributirato per la serie di catalizzatori “MOD, n%” ed il Nano-MgO di riferimento-

Nome del catalizzatore	Velocità iniziale (mmol/min)	Conversione a 24h (%)
HT-like, 5 wt%	0.0137	36.7
HT-like, 10 wt%	0.0424	63.2
HT-like, 20 wt%	0.0336	79.9
HT-like, 50 wt%	0.0409	83.6
Nano-MgO (Ref.)	0.0344	92.7

Tab. 5.1.2 -Velocità iniziali e conversioni a 24h per la serie di catalizzatori "HT-like, n%" e Nano-MgO di riferimento-

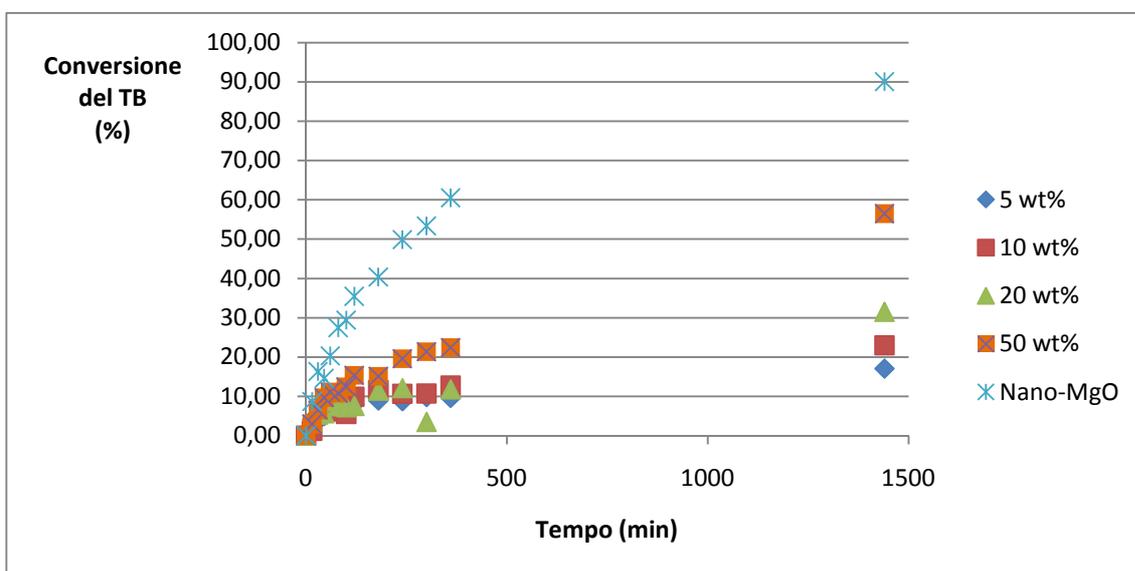


Fig. 5.1.3 - Conversione del tributirato per la serie di catalizzatori "MOD, n%" -

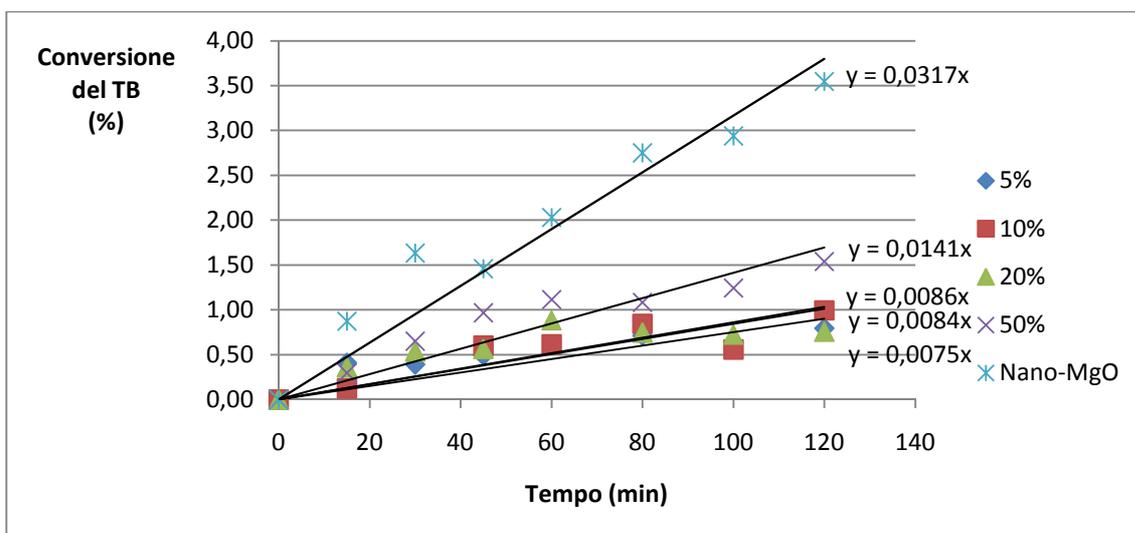


Fig. 5.1.4 -Velocità iniziali di transesterificazione del tributirato per la serie di catalizzatori "MOD, n%" ed il Nano-MgO di riferimento-

In figura 5.1.3 si riporta l'andamento della conversione del tributirato rispetto il tempo per la serie di catalizzatori "MOD, n%". In figura 5.1.4 ed in tabella 5.1.3 si riportano le velocità iniziali e le conversioni a 24 ore per la stessa serie di catalizzatori.

Nome del catalizzatore	Velocità iniziale (mmol/min)	Conversione a 24h (%)
MOD, 5 wt%	0.0075	17.0
MOD, 10 wt%	0.0084	23.0
MOD, 20 wt%	0.0086	31.5
MOD, 50 wt%	0.0141	56.5
Nano-MgO (Ref.)	0.0317	90.0

Tab. 5.1.3 -Velocità iniziali e conversioni a 24h per la serie di catalizzatori "MOD, n%" e Nano-MgO di riferimento-

Terminati gli studi sulla reazione di transesterificazione del tributirato, si è deciso di passare ad un trigliceride a catena carboniosa più lunga, quindi più simile ad una miscela di oli vegetali reale. Quale ulteriore molecola-modello per studiare la sintesi del biodiesel si è utilizzato il triottanoato (C8), detto anche tricaprillato -TC-. A differenza di quanto fatto con il tributirato però, non si è studiato ciascun catalizzatore delle tre serie, ma soltanto quelli con contenuti nominali di magnesio pari al 50% (m/m). Si sono quindi testati il catalizzatore "MgO-like, 50%", "HT-like, 50%" e "MOD, 50%". Le reazioni sono state eseguite contemporaneamente sfruttando i reattori radley. Assieme ai tre catalizzatori 50% (m/m) è stato testato anche il "Nano-MgO". Per ciascun catalizzatore, la reazione di transesterificazione del triottanoato è stata preparata inserendo nel reattore 4.9 ml di triottanoato, 0.6 ml di diesil etere (DHE) e 12.5 ml di metanolo. La procedura di esecuzione della reazione e quella di campionamento sono le medesime riportate per la transesterificazione del tributirato, prelevando però un ulteriore campione a 23h oltre che a 24h. In figura 5.1.5 si riporta l'andamento della conversione del triottanoato rispetto al tempo per i 4 catalizzatori testati.

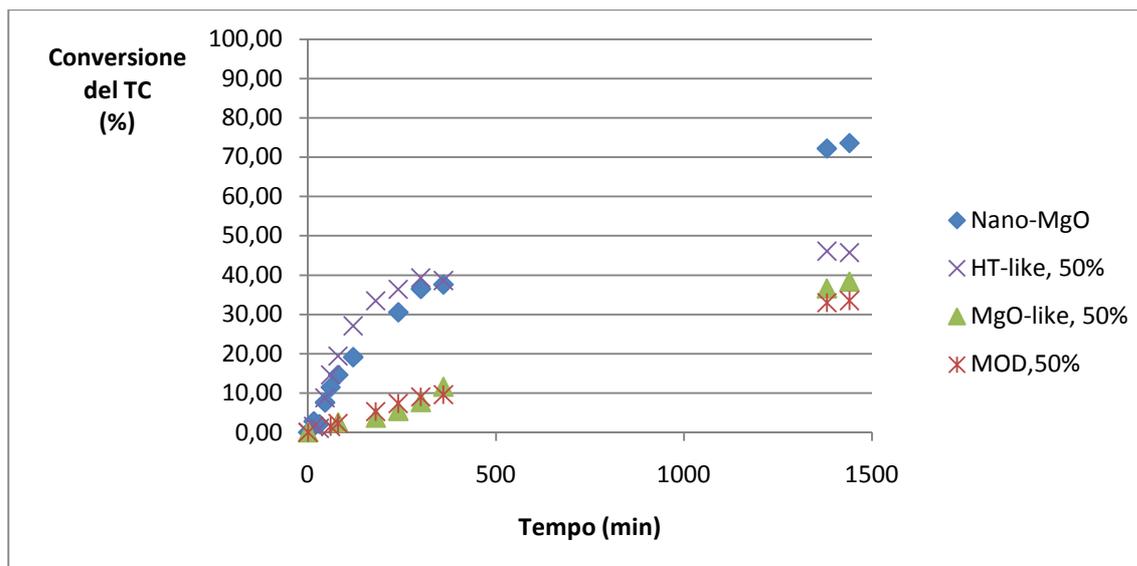


Fig. 5.1.5 - Conversione del triottanoato -

In figura 5.1.6 ed in tabella 5.1.4 si riportano le velocità iniziali e le conversioni a 24 ore per i 4 catalizzatori studiati.

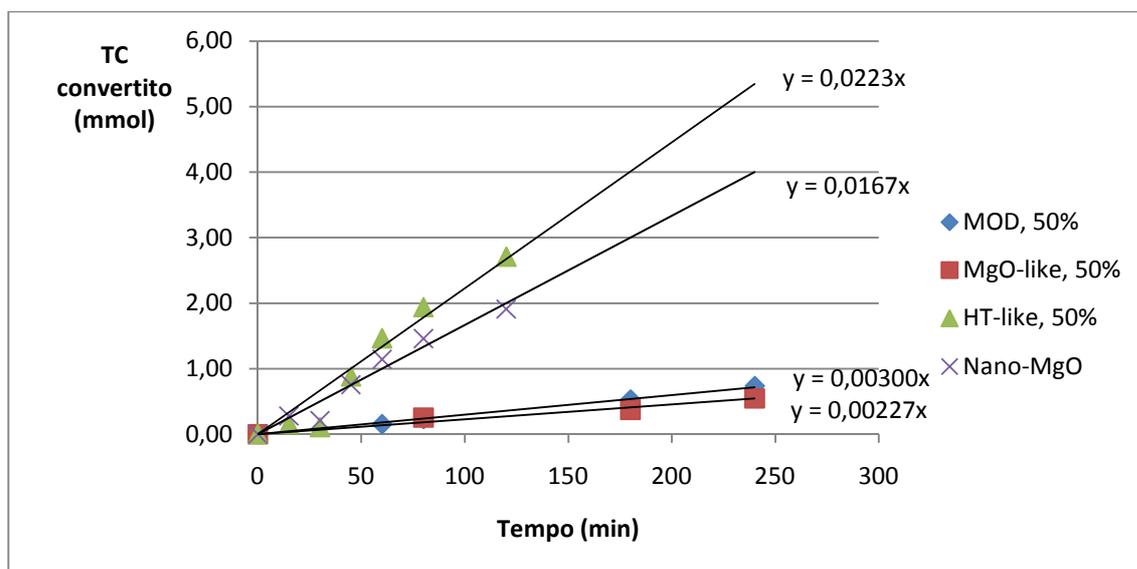


Fig. 5.1.6 -Velocità iniziali di transesterificazione del triottanoato -

Come si può notare del grafico, per i catalizzatori “MgO-like, 50%” e “MOD, 50%”, le velocità di reazione sono estremamente basse, circa un ordine di grandezza inferiore rispetto ad “HT-like, 50%” e “Nano-MgO”. La conversione del triottanoato nell’intervallo 0-120 minuti è infatti così bassa che l’analisi GC fornisce per lo più valori statistici distribuiti attorno allo zero. Al fine di ottenere valori significativi della velocità

iniziale, si è dovuto di conseguenza considerare un intervallo di tempo più ampio. Per i catalizzatori “MOD, 50%” e “MgO-like, 50%” si è quindi studiata la conversione nell’intervallo di tempo 0-240 minuti.

Nome del catalizzatore	Velocità iniziale (mmol/min)	Conversione a 24h (%)
MgO-like, 50 %	0.00227	38.3
MOD, 50 %	0.00300	33.5
Nano-MgO	0.0167	73.6
HT-like, 50 wt%	0.0223	45.7

Tab. 5.1.4 -Velocità iniziali e conversioni a 24h per la transesterificazione del triottanoato-

6 Analisi microscopiche ed EDX

Il microscopio SEM utilizzato per l’acquisizione delle immagini dei catalizzatori (Fig. 6) è un FEI Sirion S-FEG FESEM, integrato con un sistema EDX Oxford INCA. Le immagini più significative raccolte al microscopio elettronico vengono riportate in figura 6.

Contemporaneamente allo studio delle immagini, sfruttando il sistema EDX integrato al SEM, si sono eseguite analisi della composizione elementare dei catalizzatori. In tabella 6 si riportano i dati ricavati dalle analisi EDX. Ciascun valore riportato per ogni elemento è il valore medio di tre analisi eseguite su tre porzioni differenti di ciascun catalizzatore.

Dato che i catalizzatori delle altre due serie (HT-like e MOD) vengono preparati a partire dai medesimi precursori e visto che l’analisi EDX è una analisi bulk, i valori del rapporto Mg/Al trovati per i catalizzatori “MgO-like, n%” vengono estesi a tutti gli altri catalizzatori delle altre serie, rispettivamente per ciascun valore nominale della concentrazione di magnesio (m/m).

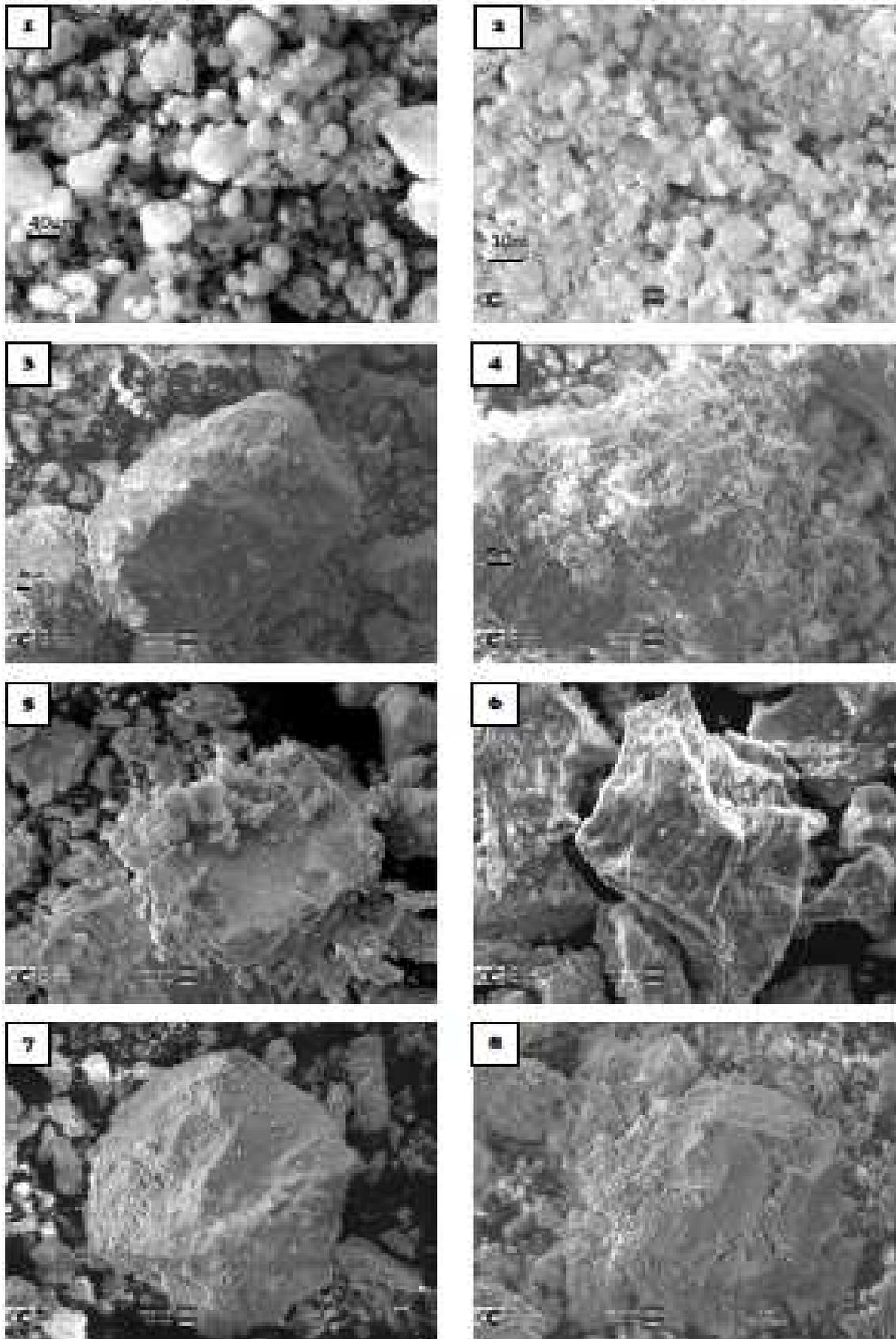


Fig. 6 -1. Allumina commerciale; 2. Allumina commerciale calcinata (metodo "MgO-like"); 3. Precursore $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}(\text{OMe})_2$, 50% (m/m); 4. Dettaglio del precursore nella figura precedente; 5. Catalizzatore MgO-like, 5% (m/m); 6. Catalizzatore MgO-like, 50% (m/m); 7. Catalizzatore HT-like, 50% (m/m); 8. Catalizzatore MOD, 50% (m/m)

<u>*Campione: "Mgo-like, 5%"</u>		
Elemento	Valore medio (%, m/m)	Rapporto Mg/Al
O	52.93	
Al	44.03	
Mg	3.04	
Totale	100.00	0.069
<u>*Campione: "Mgo-like, 10%"</u>		
Elemento	Valore medio (%, m/m)	Rapporto Mg/Al
O (wt%)	53.98	
Al (wt%)	40.10	
Mg (wt%)	5.92	
Tot (wt%)	100.00	0.15
<u>*Campione: "Mgo-like, 20%"</u>		
Elemento	Valore medio (%, m/m)	Rapporto Mg/Al
O (wt%)	51.69	
Al (wt%)	38.72	
Mg (wt%)	9.59	
Tot (wt%)	100.00	0.25
<u>*Campione: "Mgo-like, 50%"</u>		
Elemento	Valore medio (%, m/m)	Rapporto Mg/Al
O (wt%)	51.56	
Al (wt%)	25.59	
Mg (wt%)	22.85	
Tot (wt%)	100.00	0.89

Tab. 6 -Analisi EDX della serie di catalizzatori "MgO-like, n%"

7 Porosimetria

Le aree superficiali dei catalizzatori sono state determinate tramite lo studio delle curve di adsorbimento-desorbimento dell'azoto, ricavate con il porosimetro Quantachrome Nova 1200, usando l'equazione BET su un intervallo di pressione relativa dove è stato possibile mantenere una relazione lineare. I campioni analizzati (del peso compreso tra 60 e 100 mg circa) sono stati pretrattati ponendoli sottovuoto a 120°C per 1.5 ore prima dello studio del fisisorbimento dell'azoto a -196°C. Dalle medesime isoterme di desorbimento è stato calcolato il volume cumulativo dei pori e la loro distribuzione secondo la teoria BJH. Tutti i calcoli sono stati effettuati con il supporto del software "Quantachrome™ NovaWin2".

In figura 7 vengono diagrammati i valori ottenuti per le aree superficiali BET rispetto il contenuto nominale di magnesio. Per una maggiore facilità di lettura del grafico, a fianco dei punti viene indicato il valore dell'area superficiale.

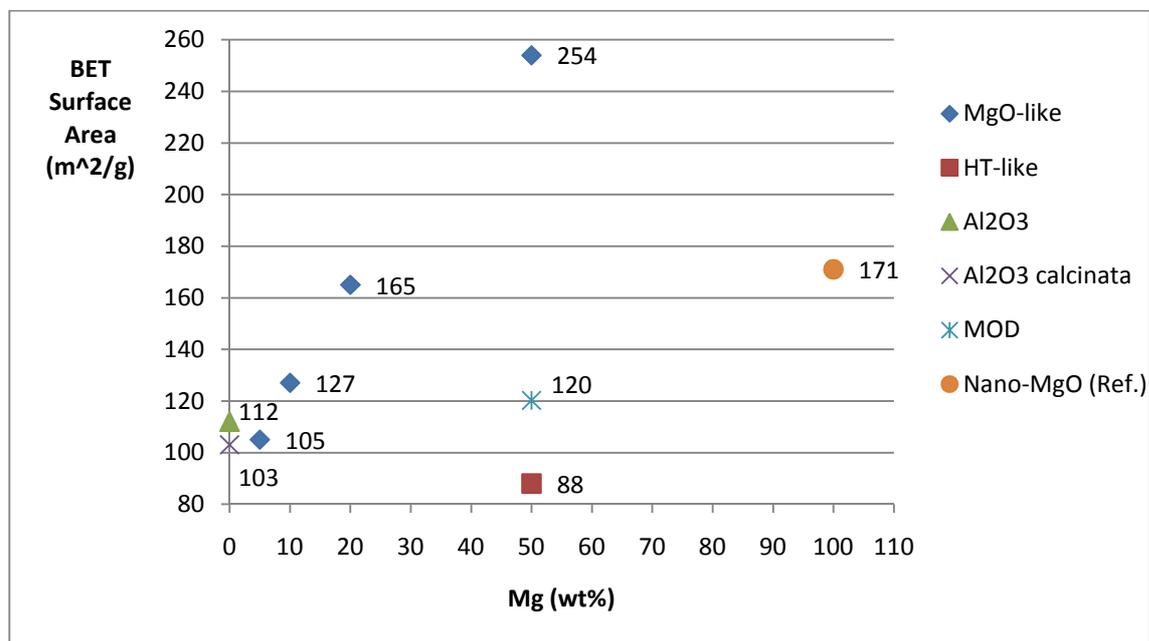


Fig. 7 -Aree BET dei catalizzatori e dei supporti impiegati nel progetto di ricerca-

Dalla figura 7.1 alla 7.5 vengono riportati gli andamenti del volume cumulativo dei pori e della loro distribuzione per alcuni dei campioni analizzati.

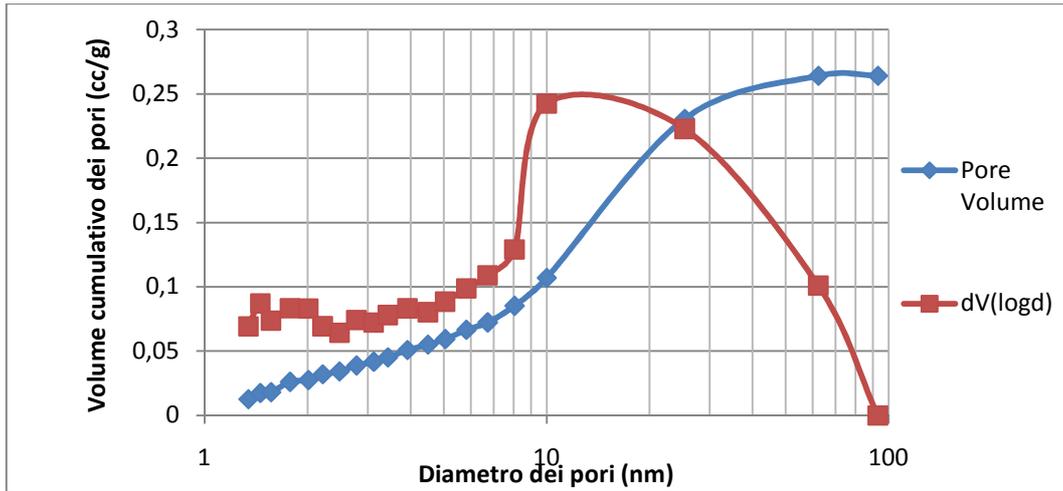


Fig. 7.1 -Campione di allumina calcinata (metodo MgO-like); volume cumulativo dei pori e distribuzione del diametro dei pori-

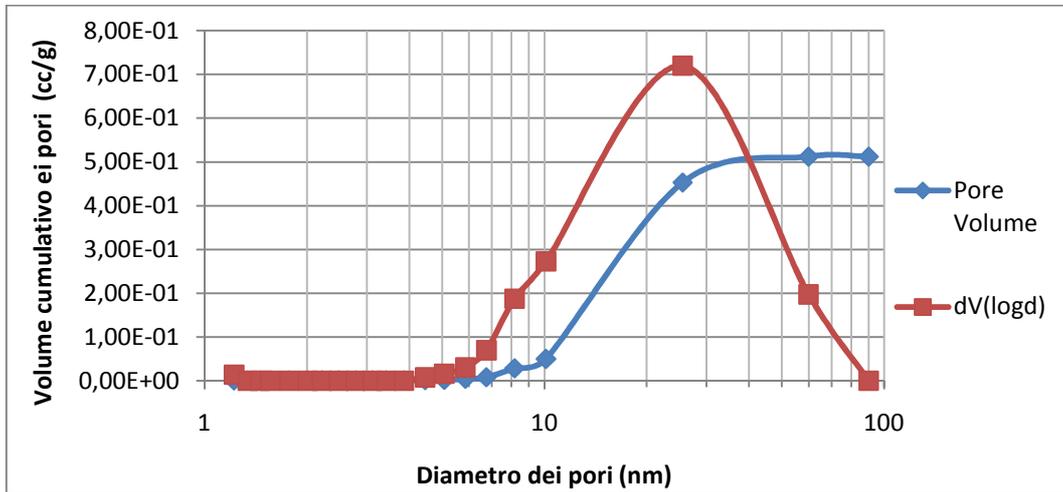


Fig. 7.2 -Campione "MgO-like, 5%"; volume cumulativo dei pori e distribuzione del diametro dei pori-

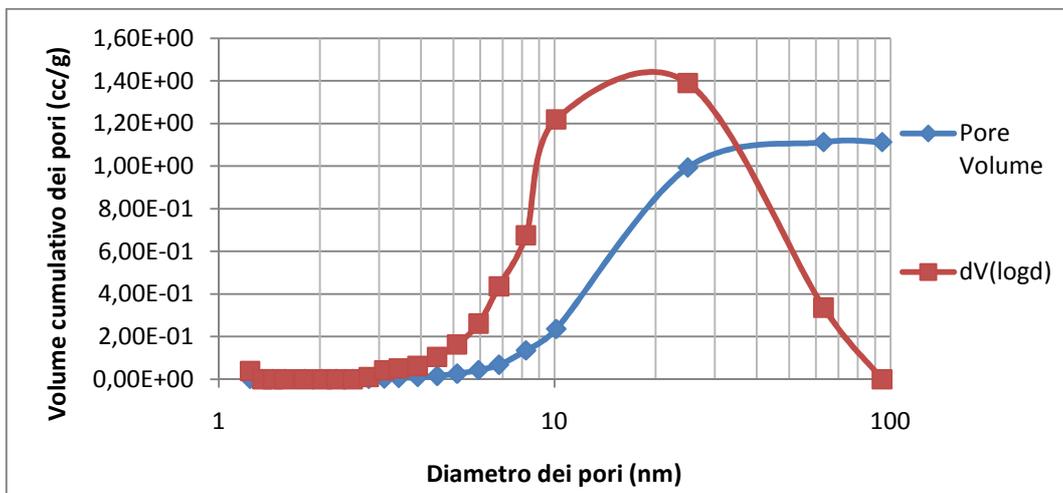


Fig. 7.3 -Campione "MgO-like, 50%"; volume cumulativo dei pori e distribuzione del diametro dei pori-

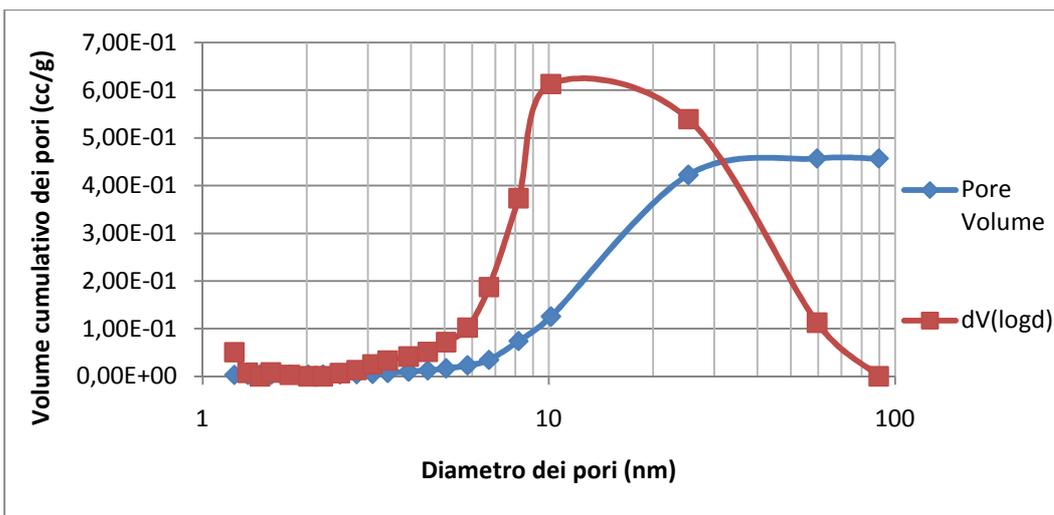


Fig. 7.4 -Campione "MOD, 50%"; volume cumulativo dei pori e distribuzione del diametro dei pori-

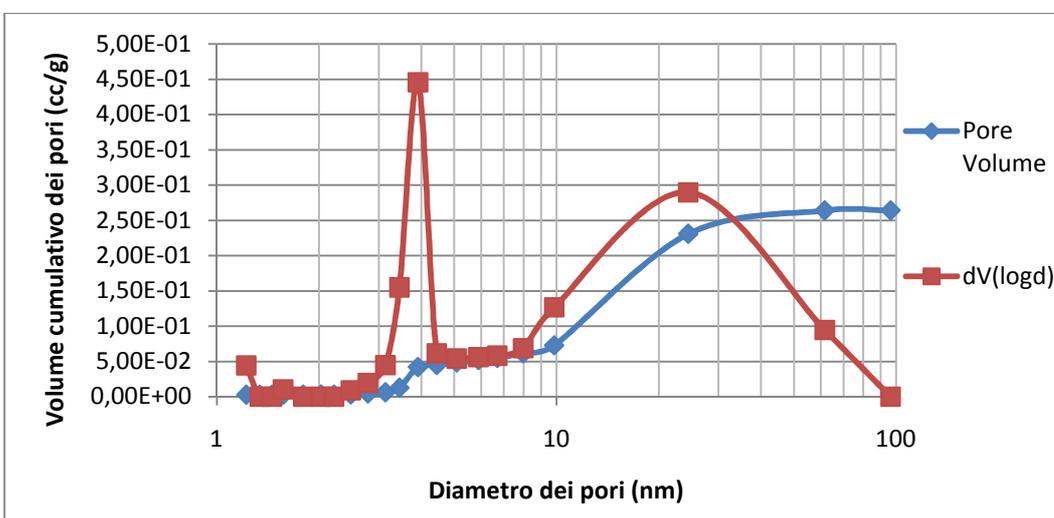


Fig. 7.5 -Campione "HT-like, 50%"; volume cumulativo dei pori e distribuzione del diametro dei pori-

8 Studio dei siti basici

Lo studio dei siti basici per i diversi catalizzatori è stato effettuato con la strumentazione ChemBET 3000 Quantachrome™. La procedura di analisi e di calcolo seguite sono quelle riportate al paragrafo 3.5. Il volume molare della CO₂ nelle condizioni di analisi viene considerato pari a $2.5737 \cdot 10^7$ μL/mol. In tabella 8 vengono riportati i dati sperimentali utili al calcolo del numero dei siti basici. La "massa campione" è il valore del peso del catalizzatore impiegato in ciascuna analisi, mentre il "volume tot. adsorbito" è il volume complessivo di CO₂ chemisorbito sul campione nel corso della titolazione a pulsi.

Campione	Massa campione (g)	Volume tot. adsorbito (μL)
MgOlike 50%	0.0748	79.25
MgOlike 20%	0.0647	60.75
MgOlike 10%	0.1145	98.14
MgOlike 5%	0.0778	57.44
HTlike 50%	0.0825	302.01
MOD 50%	0.1101	238.55
Nano-MgO	0.0644	114.96

Tab. 8 -Dati sperimentali utili al calcolo del numero dei siti basici-

Dai dati sperimentali è quindi possibile calcolare il numero dei siti basici. Il numero dei siti basici (S.B.) per grammo di campione analizzato viene riportato in tabella 8.1.

Campione	S.B. / g _{CT}
MgO-like, 50%	2.48E+19
MgO-like, 20%	2.20E+19
MgO-like, 10%	2.00E+19
MgO-like, 5%	1.73E+19
HT-like, 50%	8.56E+19
MOD, 50%	5.07E+19
Nano-MgO	4.18E+19

Tab. 8.1 -Siti basici presenti nei catalizzatori-

Per facilitare la visualizzazione dei dati, i risultati in tabella 8.1 vengono riportati in figura 8.

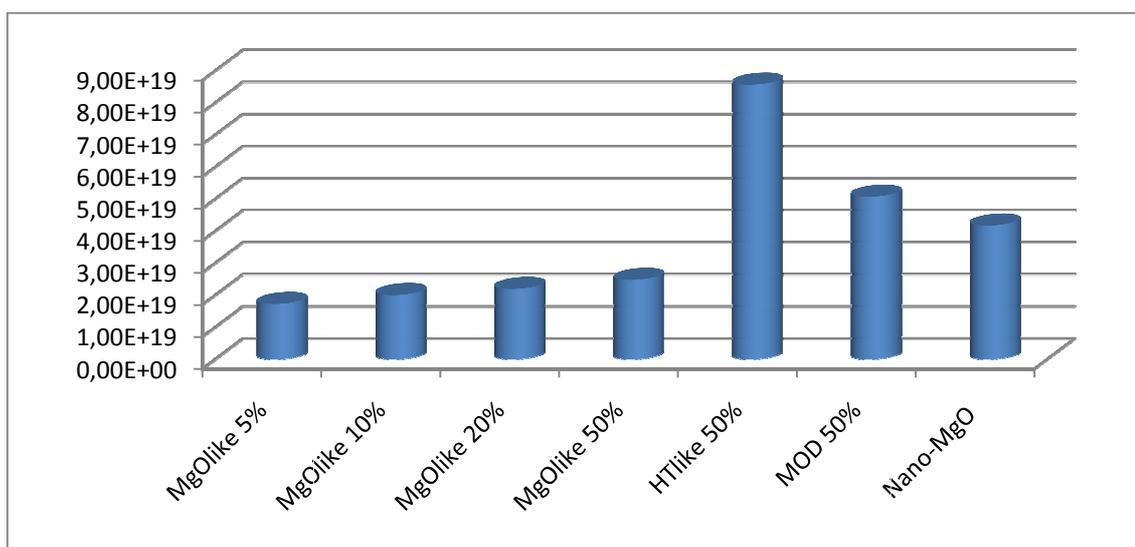


Fig. 8 -N° di siti basici per grammo di catalizzatore-

Noti i valori delle aree superficiali dei catalizzatori è possibile calcolare il numero di siti basici per metro quadro di area superficiale. In figura 8.1 e in tabella 8.2 si riportano i risultati.

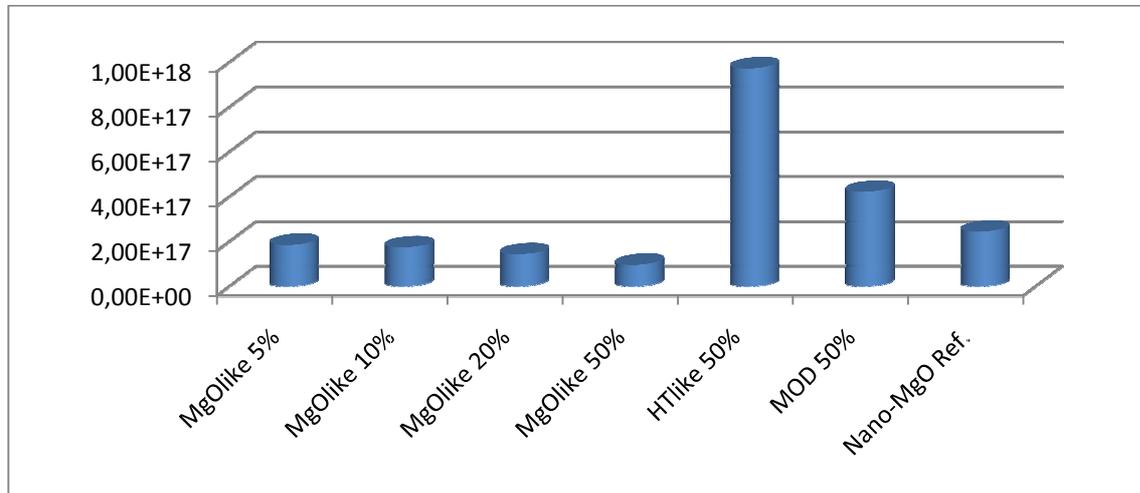


Fig. 8.1 - Numero di siti basici per m² di area superficiale di catalizzatore -

Campione	S.B. / m ²
MgO-like, 5%	1.86E+17
MgO-like, 10%	1.74E+17
MgO-like, 20%	1.44E+17
MgO-like, 50%	9.61E+16
HT-like 50%	9.73E+17
MOD, 50%	4.22E+17
Nano-MgO	2.44E+17

Tab. 8.2 - Numero di siti basici per m² di area superficiale di catalizzatore -

Terminate le titolazioni a pulsali si è proceduto con le analisi dei desorbimenti in programmata di temperatura (TPD). La temperatura è stata fatta aumentare in modo lineare da 50°C a 450°C, con un incremento di circa 5 °C/min. I risultati delle TPD per i campioni di ciascuna serie di catalizzatori con contenuto nominale di magnesio pari al 50%, vengono riportati in figura 8.2, 8.3 e 8.4.

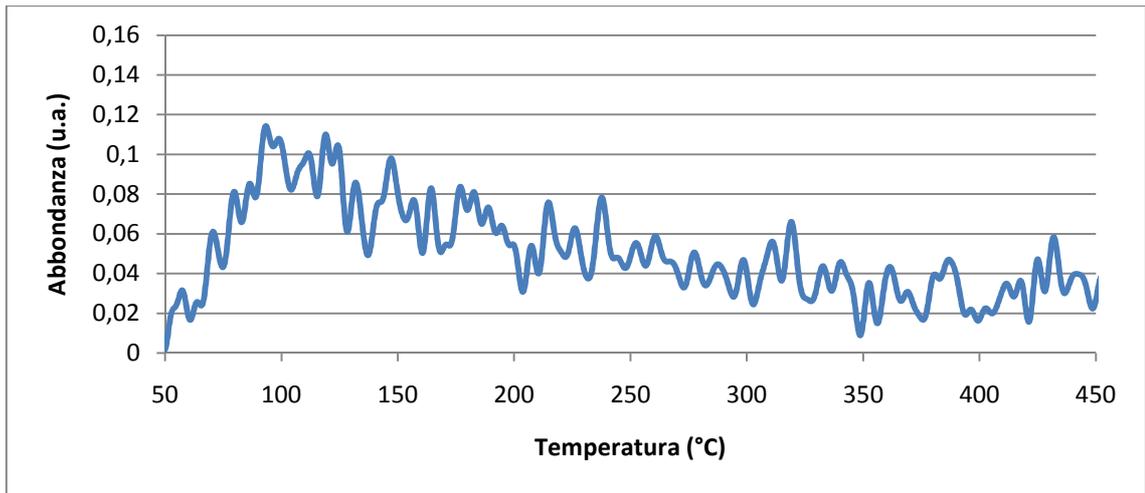


Fig. 8.2 -TPD del campione "MgO-like, 50%" -

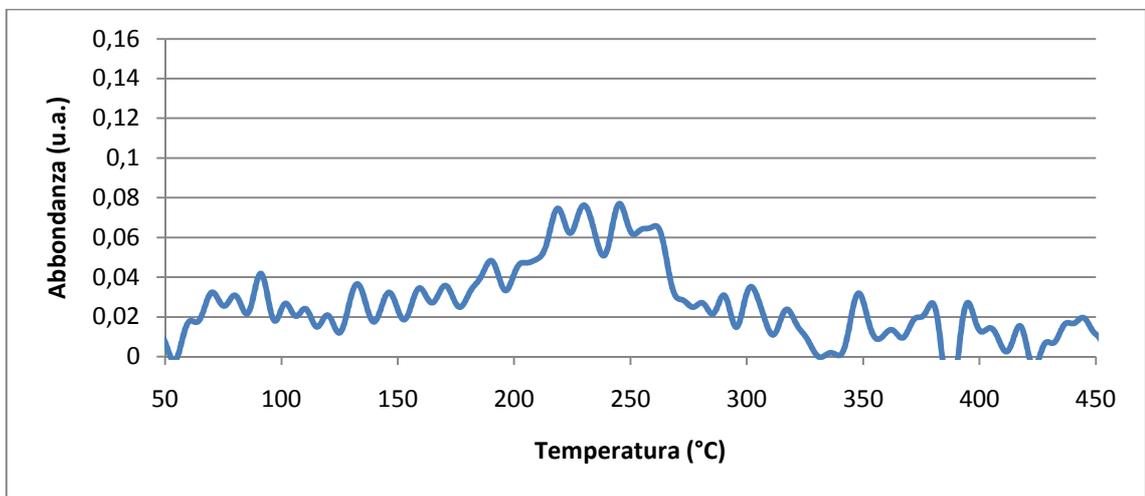


Fig. 8.3 -TPD del campione "MOD, 50%" -

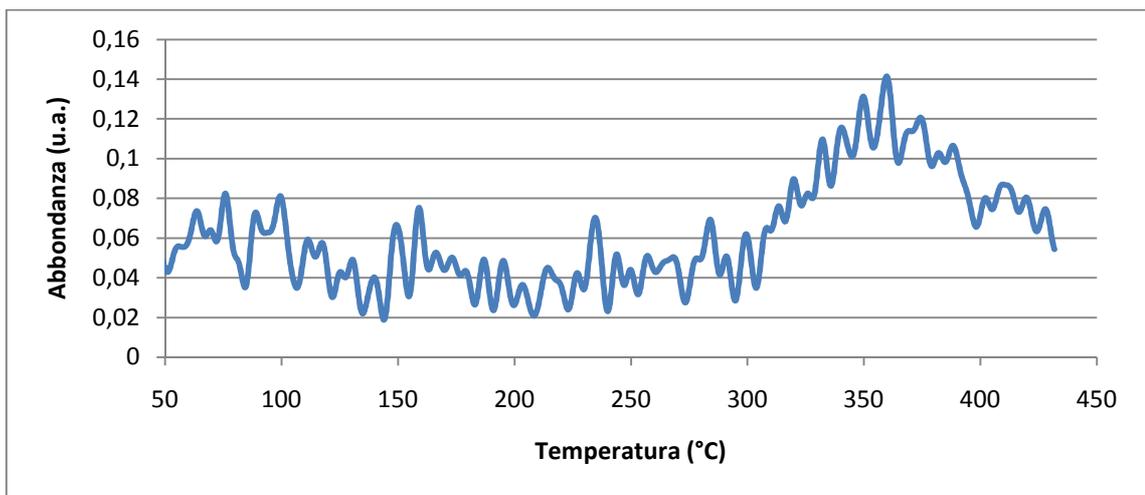


Fig. 8.4 -TPD del campione "HT-like, 50%" -

9 Analisi elementare delle superfici

E' possibile analizzare le concentrazioni degli elementi presenti alla superficie dei catalizzatori tramite XPS. Come descritto al paragrafo 3.2, ciascun elemento presenta una diversa "profondità di penetrazione" della superficie, per cui opportuni fattori di risposta per ciascun elemento devono essere presi in considerazione per lo svolgimento dell'analisi elementare. In questo lavoro sperimentale si è sfruttato il software "CasaXPS 2.3.15" al cui interno sono presenti i fattori di risposta e tutti i parametri fisici necessari ad eseguire un corretto confronto tra le concentrazioni superficiali dei diversi elementi presenti nei catalizzatori. In particolare le analisi sono state effettuate mediante sistema XPS Kratos AXIS HSi, impiegando la radiazione monocromatica di raggi-X Al K α (1486.6 eV). L'accumulo di carica sul campione è stato minimizzato impiegando un sistema di neutralizzazione di carica. Scansioni su tutto lo spettro XPS (energia di legame 0-1200 eV) sono state condotte utilizzando una *pass-energy* pari a 160 eV, mentre scansioni ad alta risoluzione sono state effettuate per O 1s, C 1s, Al 2p e Mg 2s impiegando una *pass-energy* pari a 40 eV.

Si riportano in tabella 9 i risultati dell'analisi elementare XPS per la serie di catalizzatori MgO-like, n%. Vengono riportate sia le concentrazioni in percentuale atomica (% atomica) sia in percentuale m/m (% (m/m)). Infine, per omogeneità con quanto fatto per l'analisi EDX, viene presentato il rapporto Mg/Al utilizzando i valori percentuali m/m.

Campione: "MgO-like, 5%"				Campione: "MgO-like, 20%"			
	% atomica	% (m/m)	Mg/Al (m/m)		% atomica	% (m/m)	Mg/Al (m/m)
O	67.08	55.00		O	65.68	53.77	
Al	29.13	40.27		Al	25.86	35.70	
Mg	3.79	4.73		Mg	8.46	10.53	
Tot.	100.00	100.00	0.11746	Tot.	100.00	100.00	0.29496
Campione: "MgO-like, 10%"				Campione: "MgO-like, 50%"			
	% atomica	% (m/m)	Mg/Al (m/m)		% atomica	% (m/m)	Mg/Al (m/m)
O	66.43	54.40		O	65.92	54.14	
Al	27.98	38.64		Al	24.28	33.63	
Mg	5.59	6.96		Mg	9.80	12.24	
Tot.	100.00	100.00	0.18012	Tot.	100.00	100.01	0.36396

Tab. 9 -Analisi elementare delle superfici dei catalizzatori "MgO-like, n%"

La medesima analisi è stata effettuata sulla serie di catalizzatori “HT-like, n%” e “MOD, n%”. I risultati vengono riportati nelle tabelle 9.1 e 9.2.

Campione: "HT-like, 5%"				Campione: "HT-like, 20%"			
	% atomica	% (m/m)	Mg/Al (m/m)		% atomica	% (m/m)	Mg/Al (m/m)
O	69.80	58.00		O	67.21	55.23	
Al	27.89	39.08		Al	27.88	38.63	
Mg	2.31	2.91		Mg	4.92	6.14	
Tot.	100.00	99.99	0.07446	Tot.	100.01	100.00	0.15894
Campione: "HT-like, 10%"				Campione: "HT-like, 50%"			
	% atomica	% (m/m)	Mg/Al (m/m)		% atomica	% (m/m)	Mg/Al (m/m)
O	68.56	56.65		O	67.95	56.21	
Al	28.09	39.24		Al	25.38	35.41	
Mg	3.35	4.20		Mg	6.66	8.37	
Tot.	100.00	100.09	0.10703	Tot.	99.99	99.99	0.23637

Tab. 9.1 -Analisi elementare delle superfici dei catalizzatori “HT-like, n%”

Campione: "MOD, 5%"				Campione: "MOD, 20%"			
	% atomica	% (m/m)	Mg/Al (m/m)		% atomica	% (m/m)	Mg/Al (m/m)
O	67.78	55.73		O	67.36	55.60	
Al	29.17	40.45		Al	25.24	35.13	
Mg	3.06	3.82		Mg	7.40	9.28	
Tot.	100.01	100.00	0.09444	Tot.	100.00	100.01	0.26416
Campione: "MOD, 10%"				Campione: "MOD, 50%"			
	% atomica	% (m/m)	Mg/Al (m/m)		% atomica	% (m/m)	Mg/Al (m/m)
O	67.52	55.62		O	66.92	55.21	
Al	27.09	37.63		Al	24.09	33.52	
Mg	5.39	6.74		Mg	8.99	11.27	
Tot.	100.00	99.99	0.17911	Tot.	100.00	100.00	0.33622

Tab. 9.2 -Analisi elementare delle superfici dei catalizzatori “MOD, n%”

Noti i rapporti Mg/Al sulla superficie dei catalizzatori (analisi XPS) e nella fase bulk (analisi EDX) è possibile studiare le differenze tra questi valori per capire se la superficie dei catalizzatori è diversa dalla fase bulk e viceversa. In figura 9 si riporta l’andamento dei rapporti Mg/Al superficiali rispetto quelli bulk, per ciascuna serie di catalizzatori. Come accennato in precedenza, si assume che i rapporti bulk siano i medesimi per tutti i catalizzatori, dato che vengono sintetizzati dai medesimi precursori.

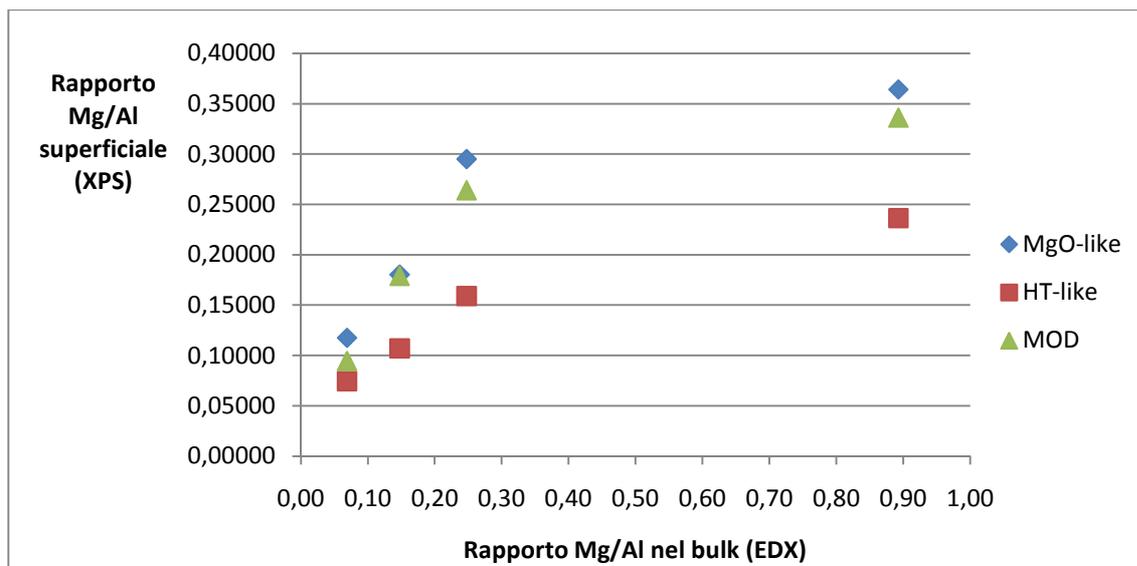


Fig. 9 -Confronto tra i rapporti Mg/Al alla superficie e nel bulk dei catalizzatori-

10 XPS ed XRD: studio delle fasi

Le fasi attive costituenti i catalizzatori vengono studiate tramite diffrazione di raggi-X e spettrometria fotoelettronica a raggi-X. Analisi XPS forniscono informazioni esclusivamente sulla composizione superficiale (fino a pochi nanometri sotto la superficie) mentre quelle XRD su tutte le fasi presenti (bulk e superficiali). Come già menzionato è fondamentale ricordare che nessuna delle due tecniche fornisce dati “certi” ed esaustivi sul tipo di fasi costituenti i catalizzatori.

Dalla figura 10 alla 10.6 si riportano gli spettri XRD di diversi campioni analizzati. Per ciascuna serie di catalizzatori vengono riportati gli spettri dei campioni con concentrazione di magnesio nominale (m/m) 5% e 50%; si riporta inoltre lo spettro di diffrazione per il solo supporto di allumina (dopo calcinazione, metodo “MgO-like”).

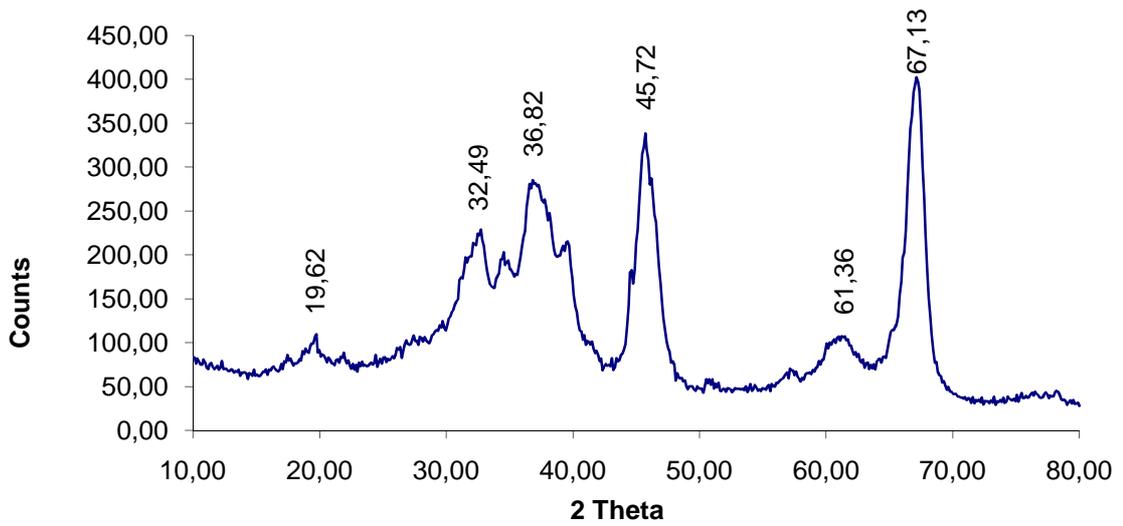


Fig. 10 -Spettro XRD del solo supporto di allumina-

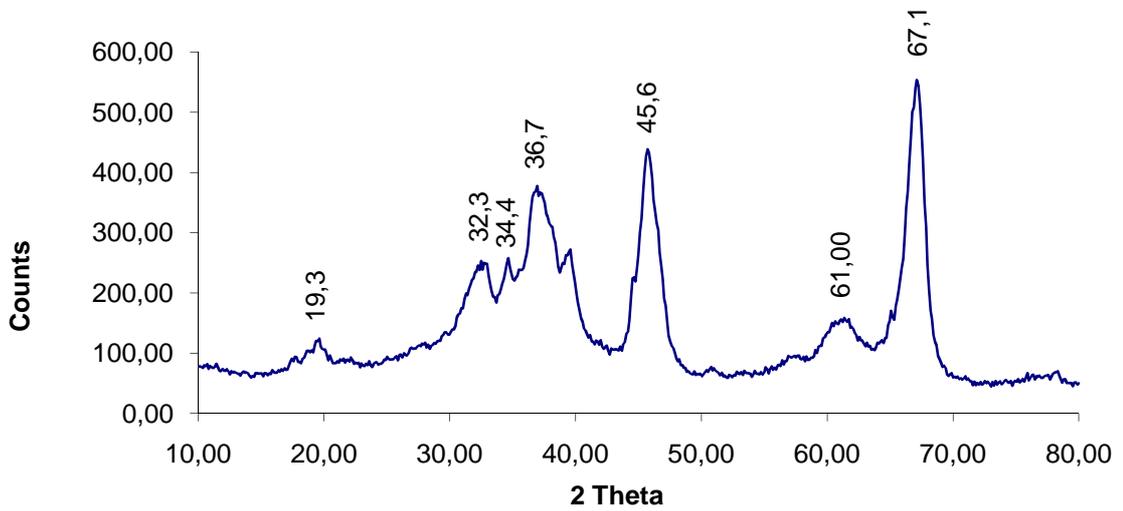


Fig. 10.1 -Spettro XRD del campione MgO-like, 5%-

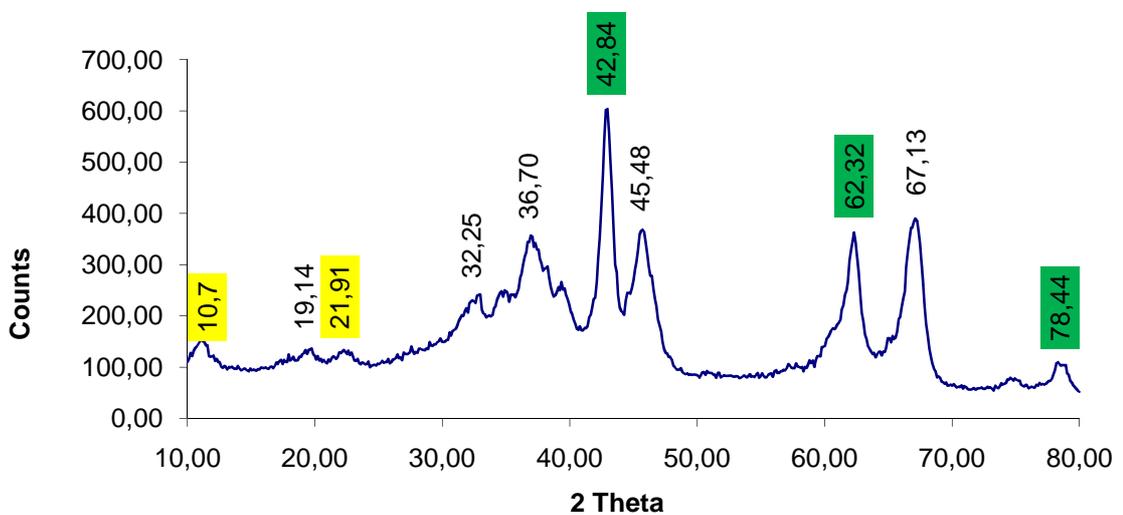


Fig. 10.2 -Spettro XRD del campione MgO-like, 50%-

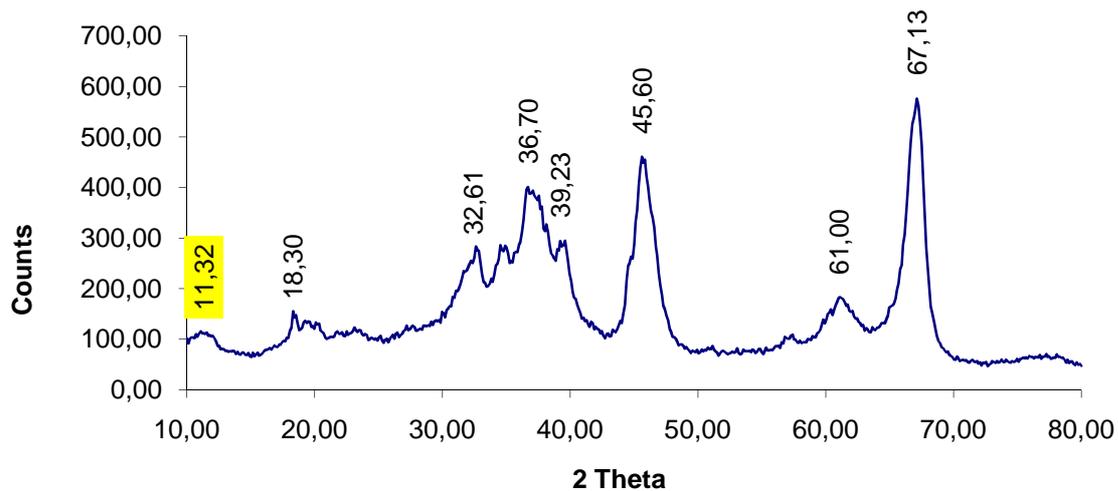


Fig. 10.3 -Spettro XRD del campione HT-like, 5%-

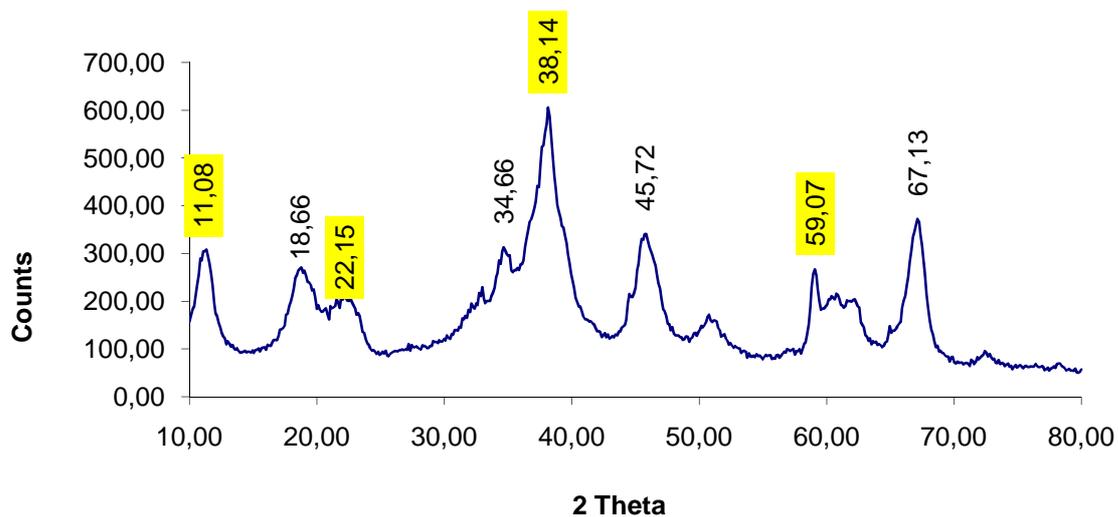


Fig. 10.4 -Spettro XRD del campione HT-like, 50%-

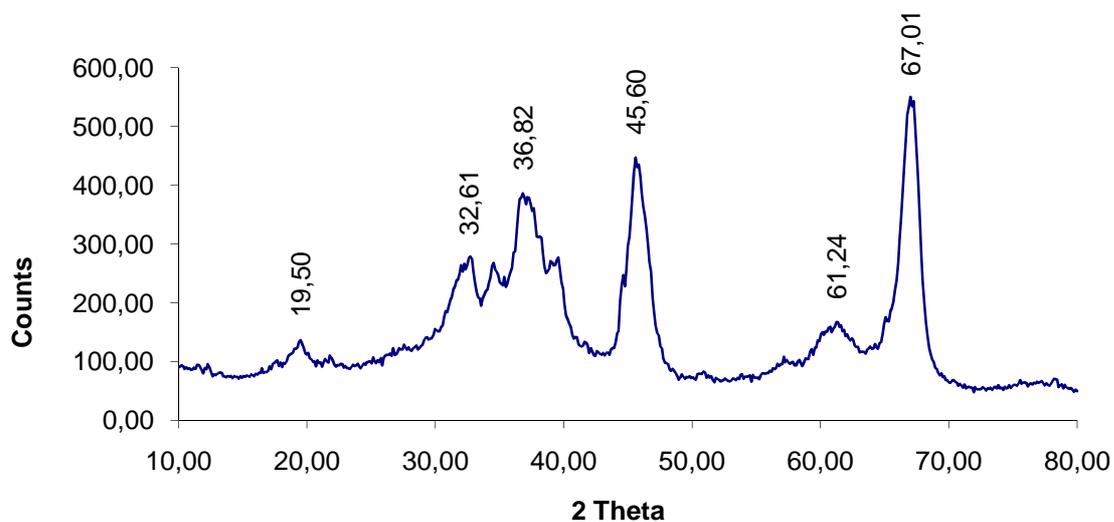


Fig. 10.5 -Spettro XRD del campione MOD, 5%-

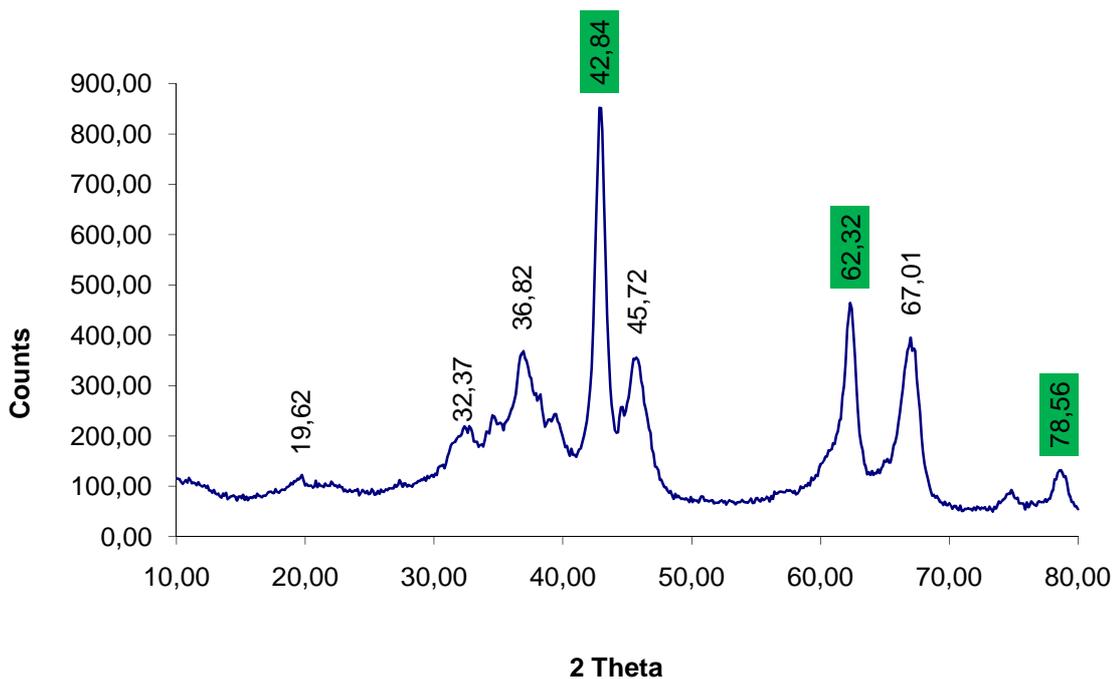


Fig. 10.6 -Spettro XRD del campione MOD, 50%-

Gli studi XPS sulla composizione delle fasi superficiali vengono svolti su ciascun catalizzatore delle tre serie (MgO-like, HT-like e MOD) con concentrazione nominale di magnesio pari al 50% (m/m). Il fitting dei picchi sfrutta campioni standard di magnesio ossido, magnesio carbonato ed idrotalcite. Il magnesio carbonato è “magnesio carbonato basico” ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), Alfa Aesar. Il magnesio ossido è lo stesso catalizzatore utilizzato come materiale di riferimento nelle prove di transesterificazione. L'idrotalcite è invece un catalizzatore bulk preparato dal gruppo di ricerca della Dott.ssa Karen Wilson; nello specifico, si tratta di una idrotalcite convenzionale con un rapporto Mg:Al di 0.44:1, area superficiale di circa $32 \text{ m}^2/\text{g}$, diametro medio dei pori di 9 nm ed un volume totale dei pori di 0.11 cc/g .

Il fitting viene svolto sul picco del magnesio 2s (più facile da analizzare rispetto agli altri elementi) utilizzando rapporti gaussiane-lorenziane (GL) 5:0. Dopo aver allineato gli spettri di ciascun campione con il picco del C 1s a 284 eV, il fitting è stato eseguito mantenendo costante l'altezza a metà altezza (FWHM) e la posizione del massimo del picco del magnesio di ciascun campione di riferimento. In questo modo il profilo dei picchi di riferimento viene mantenuto costante ma si consente al software di modificare le aree di ciascun picco trovando quindi le corrette composizioni

superficiali. I parametri di ottimizzazione del fitting vengono modificati dal programma utilizzando diversi algoritmi utili a minimizzare la differenza (scarto) tra il picco dello spettro in analisi ed i picchi dei campioni di riferimento. In particolare viene minimizzata la radice quadrata media (RMS) degli scarti ed il valore della funzione di χ^2 (chi-quadro) [30]. Nelle figure 10.7, 10.8 e 10.9 si riporta il fitting dei campioni analizzati. I campioni di riferimento utilizzati vengono indicati come: MgCO_3 , magnesio carbonato, MgO , magnesio ossido, HT, idrotalcite. Da notare che quando la percentuale di un componente tende a zero, la sua area si confonde con la linea di base rendendone impossibile la visualizzazione nel grafico.

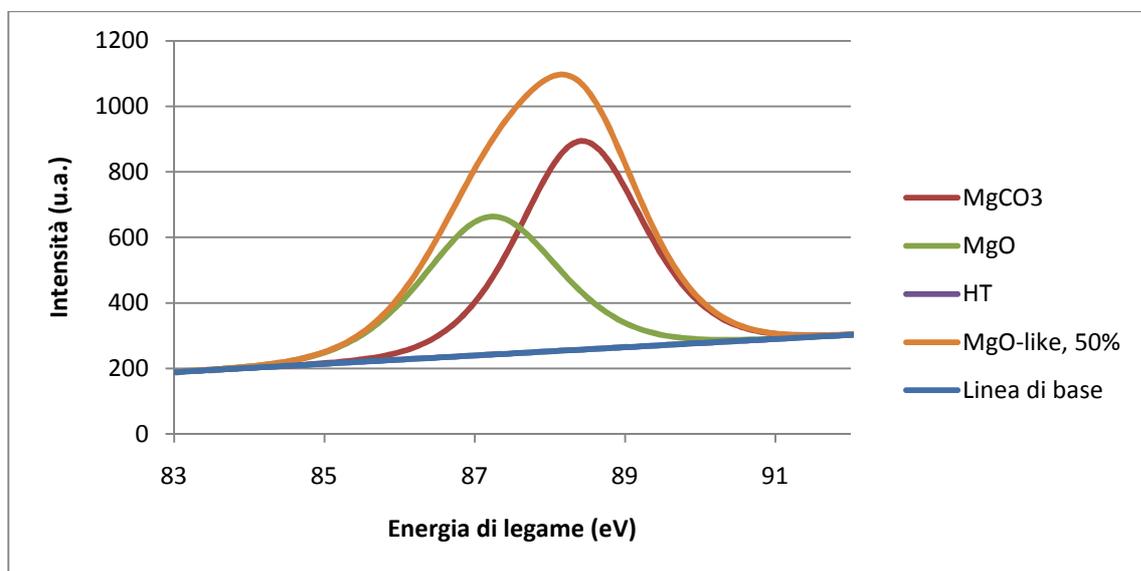


Fig. 10.7 -Fitting del Mg 2s per il campione "MgO-like, 50%"-

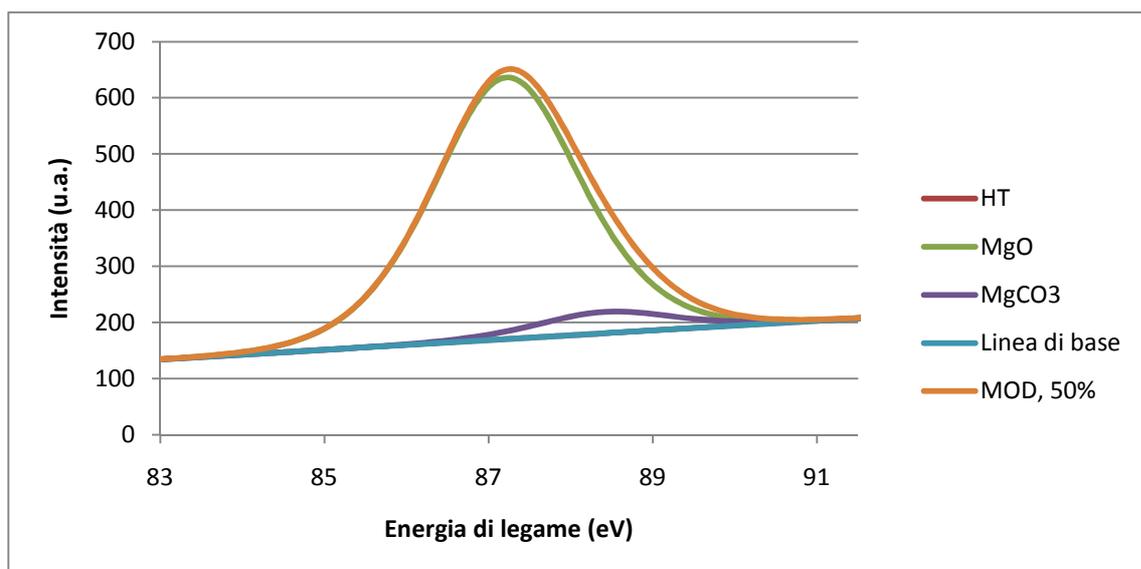


Fig. 10.8 -Fitting del Mg 2s per il campione "MOD, 50%"-

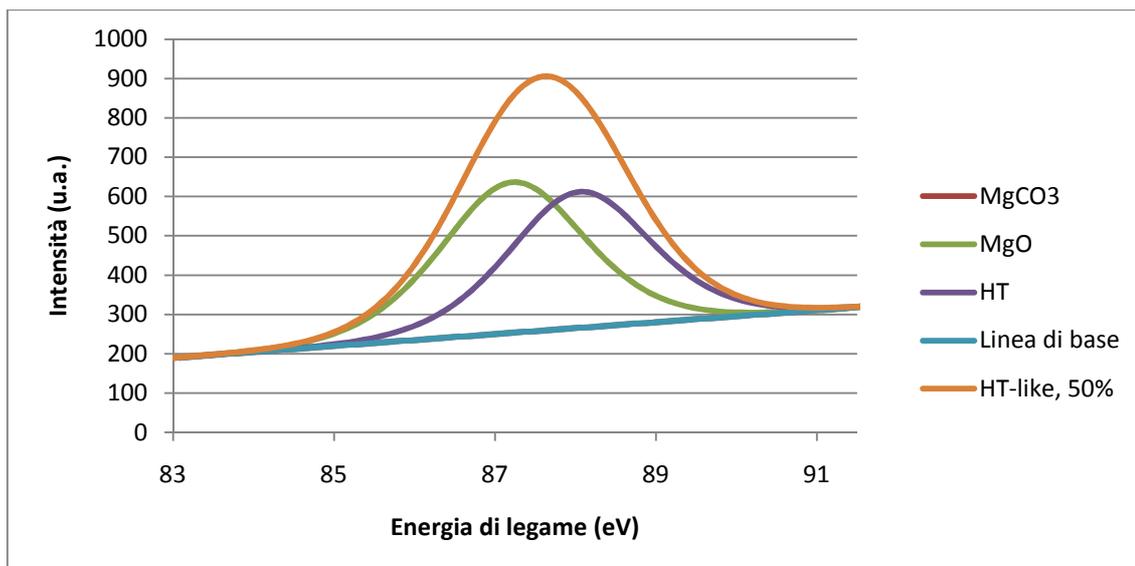


Fig. 10.9 -Fitting del Mg 2s per il campione "HT-like, 50%"-

In tabella 10 si riportano le percentuali di ciascuna fase riscontrata nei grafici sopra.

Campione	MgCO ₃	MgO	HT
MgO-like, 50%	58.08	41.92	0
MOD, 50%	7.01	92.99	0
HT-like, 50%	0	52.88	47.12

Tab. 10 -Percentuali delle fasi superficiali presenti nei catalizzatori 50% (m/m)

11 Selettività, TOF e attività

Dai dati raccolti ed illustrati nei paragrafi precedenti è stato possibile calcolare tre importanti proprietà dei catalizzatori preparati: selettività, turnover frequency e attività. Nelle figure 11, 11.1 e 11.2, vengono presentati i risultati ottenuti per le transesterificazioni del tributirato. Per il "Nano-MgO" di riferimento, la velocità iniziale considerata per i calcoli rappresenta un valore medio tra le 3 velocità ottenute per ciascuna serie di catalizzatori. Nelle figure 11.3, 11.4 e 11.5 vengono riportati gli stessi dati ma per la transesterificazione del triottanoato.

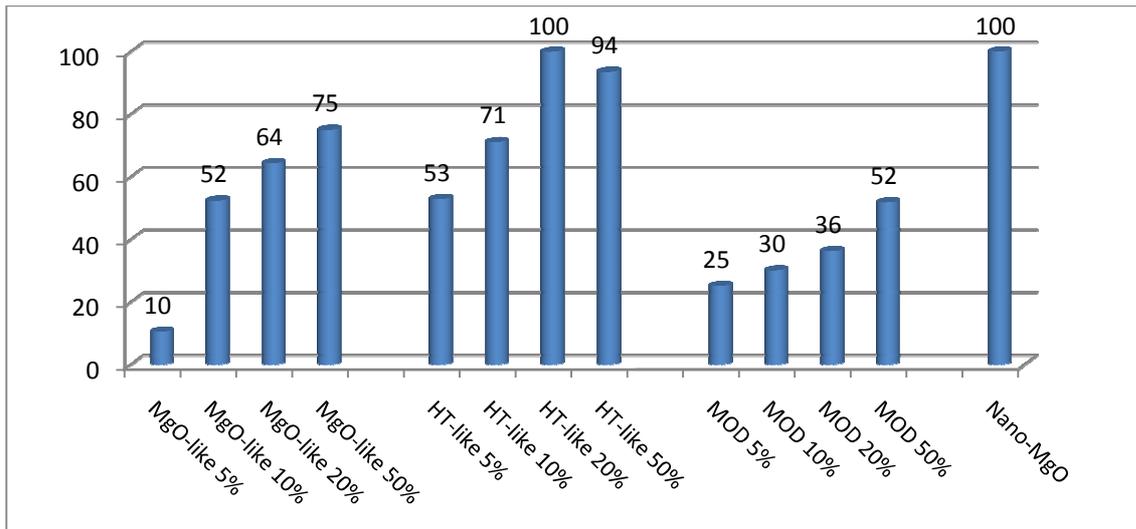


Fig. 11 -Selettività verso il metilbutirrato per la transesterificazione del tributirrato-

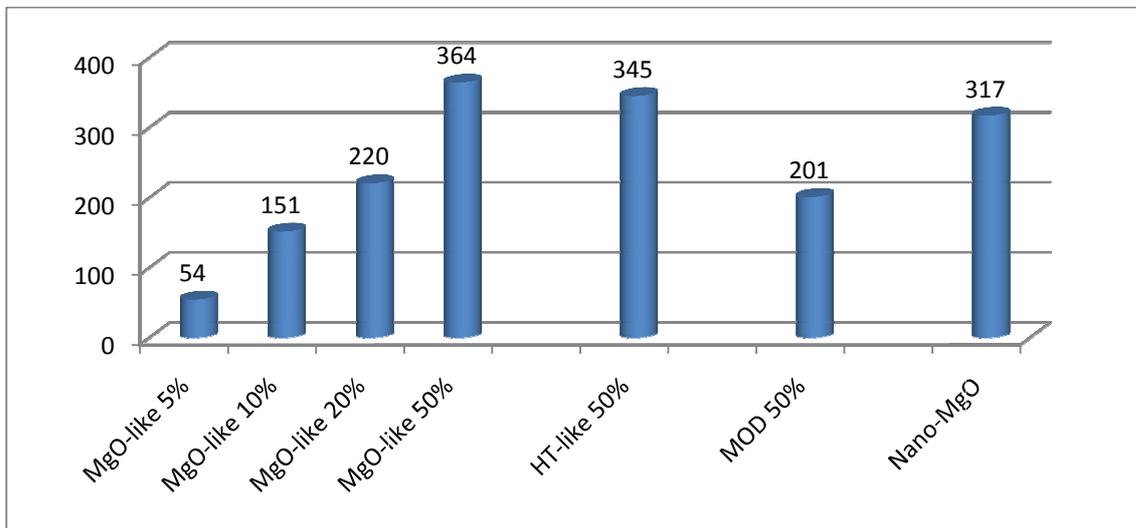


Fig. 11.1 -TOF (h⁻¹) per la transesterificazione del tributirrato-

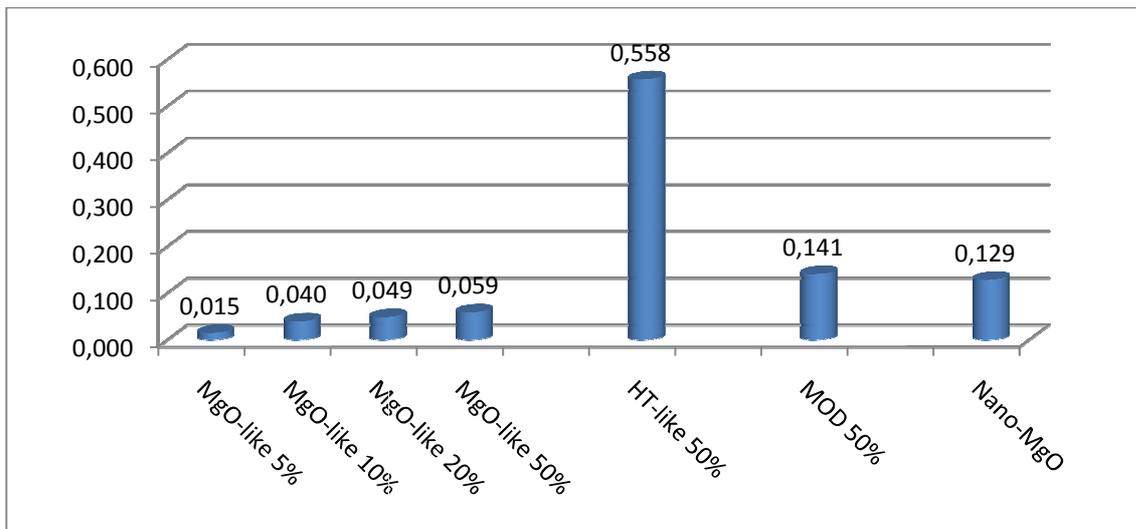


Fig. 11.2 -Attività (mmol/h*m²) per la transesterificazione del tributirrato-

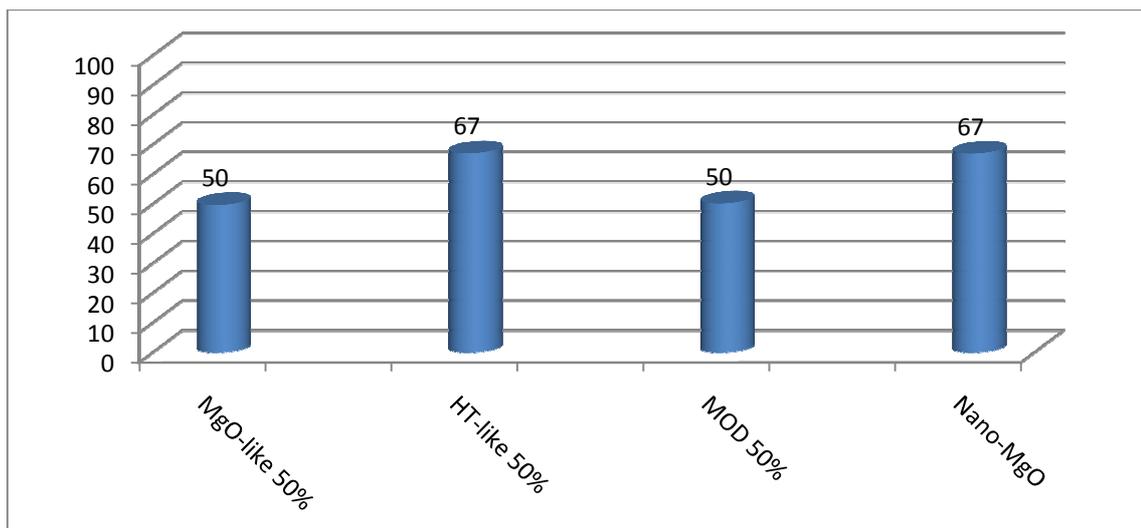


Fig. 11.3 -Selettività verso il metilottanoato per la transesterificazione del triottanoato-

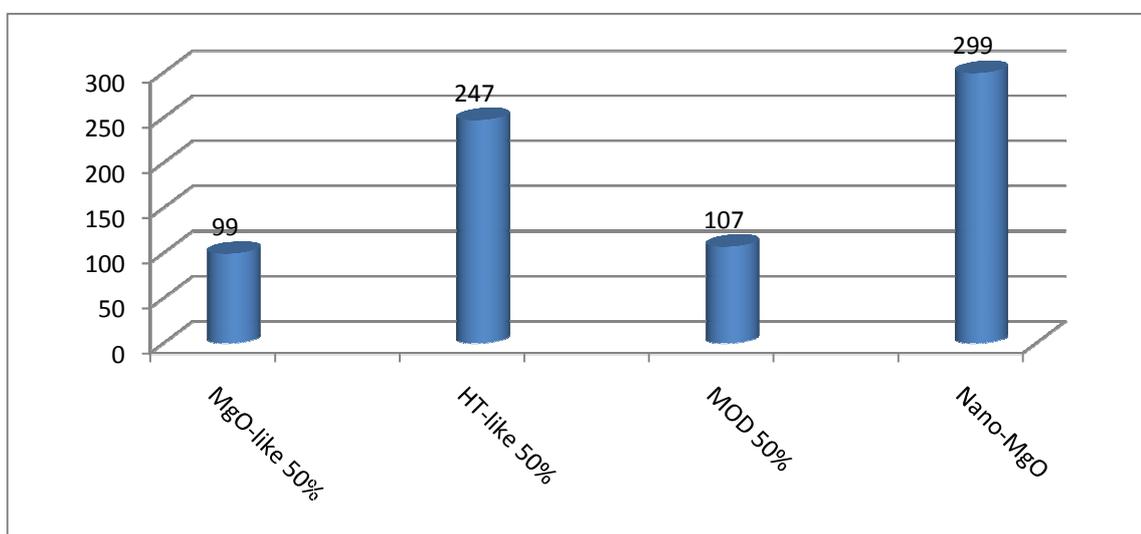


Fig. 11.4 -TOF (h⁻¹) per la transesterificazione del triottanoato-

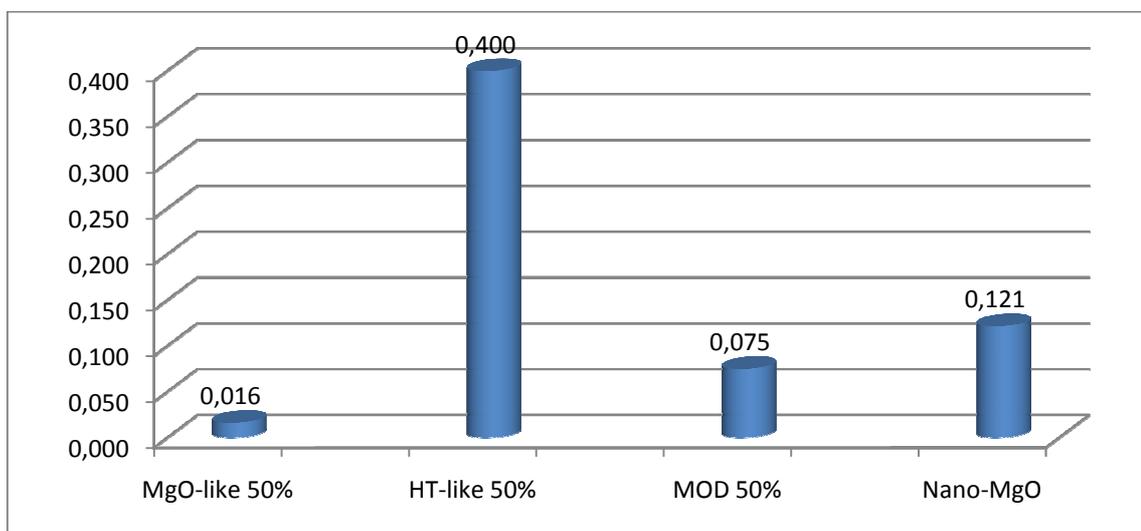


Fig. 11.5 -Attività (mmol/h m²) per la transesterificazione del tributirato-

12 Leaching

Il leaching delle fasi attive è stato studiato secondo la procedura riportata al paragrafo 4.12. Nelle figure seguenti 12, 12.1, 12.2 e 12.3 vengono riportati gli andamenti della conversione del tributirrato per i tests di lisciviazione effettuati e per il bianco di reazione, preparato con 3 ml di tributirrato, 12.5 ml di metanolo fresco e 0.6 ml di diesiletere, senza alcun catalizzatore aggiunto. Per ciascuna serie di catalizzatori sono stati studiati i campioni con concentrazione di magnesio nominale (m/m) 50%.

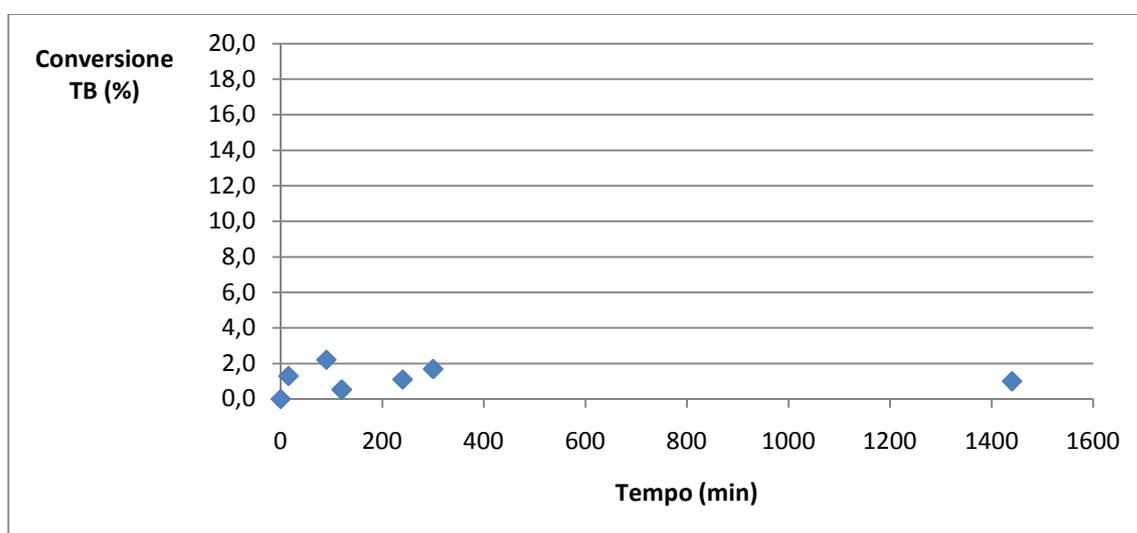


Fig. 12 -Bianco di reazione per la transesterificazione del tributirrato-

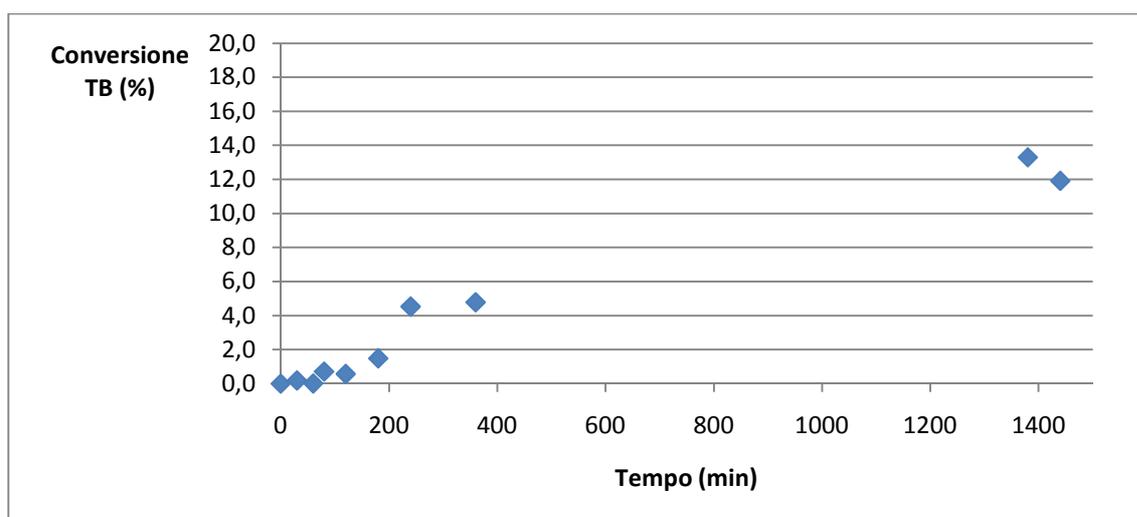


Fig. 12.1 -Studio del leaching per il catalizzatore "MgO-like, 50%"

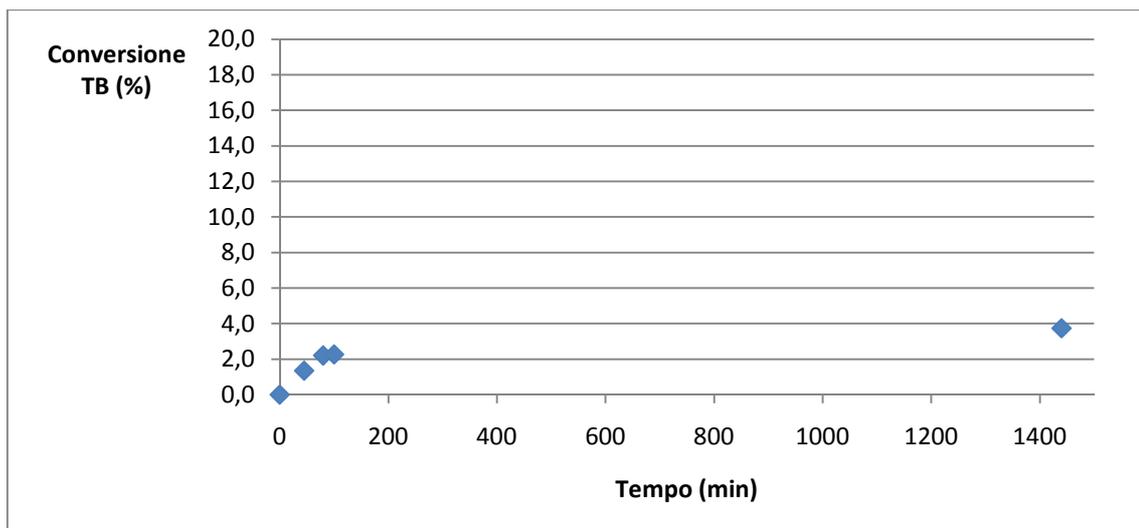


Fig. 12.2 -Studio del leaching per il catalizzatore "HT-like, 50%"

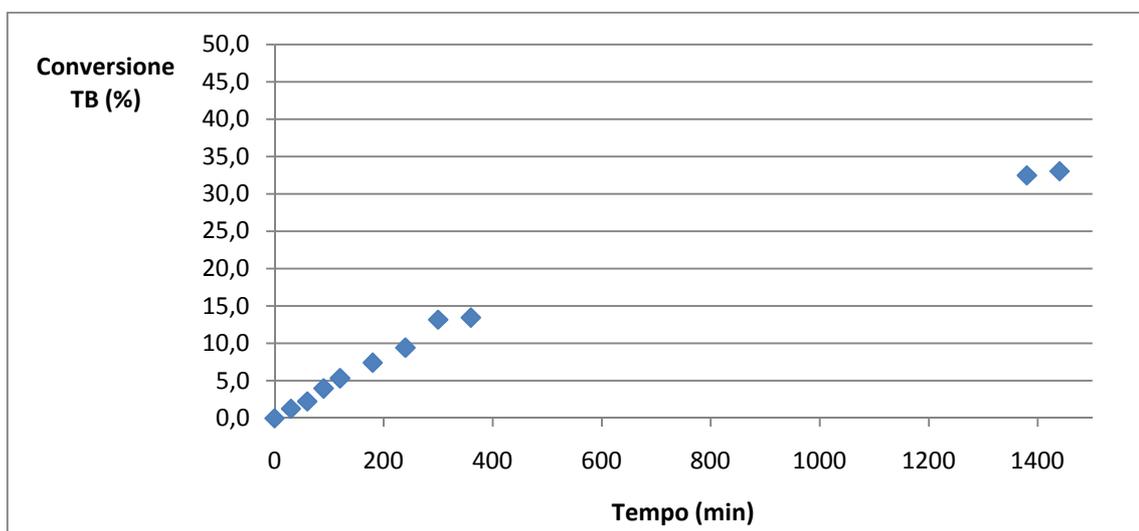


Fig. 12.3 -Studio del leaching per il catalizzatore "MOD, 50%"

I catalizzatori spenti (dopo 24h in metanolo) sono stati analizzati tramite EDX, ed i risultati sono mostrati in tabella 12. Ciascun valore riportato per ogni elemento è il valore medio di tre analisi eseguite su tre porzioni differenti di ciascun catalizzatore. Si ricorda che il rapporto Mg/Al per i catalizzatori 50% (m/m) di ciascuna serie, prima della reazione di transesterificazione, è stato considerato costante e pari al valore riscontrato per il catalizzatore "MgO-like, 50%", cioè 0.89.

*Campione: "MgO-like, 50%, spento"		
Elemento	Valore medio (% m/m)	Rapporto Mg/Al
O	52.00	
Al	31.07	
Mg	16.93	
Totale	100.00	0.54
*Campione: "HT-like, 50%, spento"		
Elemento	Valore medio (% m/m)	Rapporto Mg/Al
O	55.80	
Al	24.58	
Mg	19.62	
Totale	99.99	0.80
*Campione: "MOD, 50%, spento"		
Elemento	Valore medio (% m/m)	Rapporto Mg/Al
O	53.63	
Al	28.76	
Mg	17.60	
Totale	100.00	0.61

Tab. 12 -Analisi EDX sui catalizzatori 50% (m/m), dopo 24h in metanolo (spenti)-

Discussione

13 Caratterizzazione

I catalizzatori di ciascuna serie (MgO-like, MOD e HT-like) sono stati preparati a partire dai medesimi precursori ottenuti tramite wet-impregnation di allumina commerciale con magnesio metossido. Le fasi magnesio ossido e idrotalcite che si vogliono creare alla superficie presentano tuttavia una struttura chimica diversa, quindi nel processo di calcinazione dei precursori dovrà avvenire un cambiamento strutturale tale da trasformare il magnesio metossido rispettivamente in magnesio ossido e idrotalcite, cioè le fasi attive che si vogliono ricreare sulla superficie dell'allumina. Per quanto riguarda la formazione del magnesio ossido, è facile intuire come la sua origine possa avvenire tramite decomposizione a caldo del magnesio metossido a CO_2 ed H_2O . Decisamente più complicata deve invece essere la formazione di una fase idrotalcite a partire da magnesio metossido dato che una idrotalcite prevede nella sua struttura anche ioni $3+$, chiaramente non presenti nel magnesio metossido di partenza. Gli ioni $3+$, nel caso specifico Al^{3+} , dovranno quindi provenire dal supporto di allumina su cui il magnesio metossido è stato depositato. Per far avvenire questa migrazione di ioni alluminio dalla γ -allumina alla fase superficiale si è sfruttato un processo diffusamente impiegato nella sintesi di zeoliti: la dealluminazione via vapor d'acqua. La dealluminazione, processo di rimozione dell'alluminio dalla struttura zeolitica è in generale applicato per stabilizzarne la struttura e la formazione di mesopori [31]. Durante trattamenti idrotermali il legame Al-O può essere rotto consentendo appunto l'allontanamento dello ione Al^{3+} . Nella sintesi dei catalizzatori della serie "HT-like" viene quindi svolto il trattamento con vapore per portare gli ioni Al^{3+} presenti nell'allumina verso la fase di MgO che si dovrebbe essere già formata durante il riscaldamento iniziale a 450°C sotto atmosfera di azoto. L'incontro tra la fase di magnesio ossido e lo ione alluminio dovrebbe infine dare origine ad una struttura idrotalcitica. Quanto finora detto rappresenta una teoria alla base del progetto sperimentale in questione che dovrà quindi essere verificata tramite la caratterizzazione dei catalizzatori.

In primo luogo, tramite lo studio al microscopio elettronico SEM è possibile comprendere se sono avvenute modificazioni superficiali durante le diverse fasi di preparazione dei catalizzatori. Nelle immagini 1 e 2 riportate in fig. 6 sono riportate due immagini del solo supporto di allumina, tal quale come ricevuto dalla casa di produzione (n° 1) e dopo calcinazione secondo il metodo seguito per la serie di catalizzatori "MgO-like" (n° 2). Come si può notare non vi sono particolari differenze tra le due strutture portando alla conclusione che il processo di calcinazione a 450°C sotto flusso di azoto secco non porta alcuna modifica strutturale di rilevanza. Questo dato viene confermato dall'analisi porosimetrica effettuata sui medesimi campioni e riportata al paragrafo 7. Come si può vedere in fig. 7 l'area superficiale dei due campioni rimane praticamente immutata portando nuovamente a concludere che nessuna modifica significativa è avvenuta. Sono invece ben evidenti modifiche superficiali dovute all'impregnazione del supporto con magnesio metossido. Analizzando le immagini dei precursori (fig. 6, n° 3 e 4) e confrontandole con quelle del solo supporto si può notare il passaggio da una struttura "polverosa" dell'allumina ad una struttura più compatta dei precursori. Questo cambiamento è indice del fatto che il processo di impregnazione ha effettivamente creato una nuova superficie sul supporto di allumina. E' tuttavia interessante notare come non vi siano sostanziali differenze tra i precursori (50% (m/m)) nelle due immagini precedentemente considerate ed i catalizzatori finali, indipendentemente dalla percentuale di magnesio ed al tipo di calcinazione eseguita. In figura 6, n°5, è riportata l'immagine del campione "MgO-like, 5%" che infatti non sembra presentare sostanziali differenze dagli altri catalizzatori 50% (m/m) delle tre serie (n° 6, 7 e 8). Si può quindi concludere che il metodo di impregnazione seguito, wet-impregnation, ha permesso una buona dispersione delle fasi attive sul supporto di γ -allumina e che i differenti metodi di calcinazione non sembrano portare modifiche strutturali di rilievo rispetto ai precursori. E' tuttavia importante notare che quanto appena concluso è valido ad un livello di ingrandimento micrometrico. Non è infatti possibile escludere che a livelli di dettaglio maggiori le superfici presentino una differente morfologia.

Dall'analisi porosimetrica sul campione di allumina ed in particolare dallo studio del volume cumulativo dei pori (fig. 7.1) si nota come la distribuzione della porosità del

supporto sia molto ampia con un massimo intorno ai 20 nm di diametro. Come è possibile notare dalle immagini 7.2-7.5, a seguito dell'impregnazione la porzione di pori con diametro inferiore a 3-4 nm viene persa, probabilmente a causa del fatto che la fase introdotta va ad occupare il volume dei pori più piccoli, occludendoli. Tuttavia la distribuzione dei pori con diametro maggiore ai 4 nm viene mantenuta all'incirca costante con un massimo intorno ai 20 nm di diametro. Per quanto riguarda la serie "MgO-like, n%", all'aumentare del contenuto di magnesio aumenta anche l'area superficiale giustificando quindi l'ipotesi che la fase attiva introdotta vada a depositarsi nei mesopori senza occluderli ma aumentando complessivamente la superficie esposta. Per la serie "HT-like" l'area superficiale del campione 50% (m/m) è notevolmente inferiore rispetto a quella del campione "MgO-like, 50%" con una perdita di circa 180 m²/g. Tale perdita viene attribuita al processo di dealluminazione con vapore: se infatti la rottura dei legami Al-O può consentire la formazione della fase idrotalcite d'altro canto può portare ad un collasso della struttura dell'allumina stessa. Se infatti si confronta la distribuzione dei pori del campione "MgO-like, 50%" con quello "HT-like, 50%" (figg. 7.3 e 7.5) si può notare un incremento del volume dei pori di piccolo diametro (circa 4 nm) e un decremento di quelli a diametro maggiore, confermando la teoria di un collasso strutturale del supporto. Proprio questa perdita di porosità è alla base della scelta di sintetizzare la serie di catalizzatori "MOD, n%". Al fine mantenere la porosità inalterata migliorando di conseguenza la catalisi, si è pensato di iniziare la fase di dealluminazione a temperature più basse (120°C) in modo da non danneggiare la struttura del supporto in modo troppo incisivo. Come si può notare dalla figura 7 l'area superficiale del campione "MOD, 50%" è effettivamente maggiore di quella del campione "HT-like, 50%" confermando quindi che fare avvenire la dealluminazione a temperature più basse rende il processo meno invasivo nei confronti dell'allumina.

Lo studio del rapporto Mg/Al superficiale e bulk fornisce importanti informazioni sulla distribuzione delle fasi attive nei catalizzatori. Nel grafico in fig. 9 viene riportato il rapporto Mg/Al superficiale rispetto quello bulk. Se i rapporti sono circa uguali sia alla superficie che nel cuore del catalizzatore vuol dire che la distribuzione degli elementi è la stessa in tutta la massa di catalizzatore, quindi non si tratta di un catalizzatore

supportato ma “bulk”. Se invece i rapporti superficiali sono maggiori di quelli bulk allora vuol dire che c’è più magnesio (o meno alluminio) sulla superficie rispetto al cuore del catalizzatore. In questo caso la dispersione della fase attiva sarebbe effettivamente solo a livello superficiale (< 5 nm) confermando l’ottenimento di una fase attiva dispersa sulla superficie del supporto. Infine, se il rapporto superficiale è minore di quello del bulk allora vorrà dire che ho più fase attiva nel cuore del catalizzatore rispetto alla superficie. Quest’ultimo caso, per esempio, è comune in catalizzatori supportati in cui la fase attiva è un metallo in stato di ossidazione zero. Esponendo questi catalizzatori all’ossigeno atmosferico è possibile che si formi uno strato di ossido alla superficie che di conseguenza fa calare la concentrazione superficiale dell’elemento in stato metallico. Per quanto riguarda le serie “MgO-like” e “MOD” i campioni “5%, 10% e 20%” presentano un rapporto Mg/Al superficiale sempre maggiore di quello bulk confermando quindi che l’impregnazione ha consentito la dispersione della fase attiva sulla superficie dell’allumina. Per i catalizzatori “HT-like, 5%, 10% e 20%” invece, i rapporti Mg/Al superficiali sono inferiori rispetto a quelli bulk; il rapporto Mg/Al superficiale è inoltre sempre minore per la serie “HT-like” rispetto le altre due serie. Questo porta a concludere che o il magnesio è migrato verso il cuore del catalizzatore oppure l’alluminio è migrato verso la superficie. Per quanto detto in precedenza riguardo la dealluminazione probabilmente l’ultimo caso è il più plausibile. Per quanto riguarda i campioni 50% (m/m) di tutte le serie il loro rapporto Mg/Al bulk è sempre molto maggiore di quello superficiale. Considerando inoltre gli andamenti del grafico Mg/Al superficiale e bulk si vede chiaramente come tutte e tre le serie tendono ad un valore limite di rapporto Mg/Al superficiale. Questo fenomeno indica il “superamento del monostrato” di fase attiva sulla superficie. Ciò vuol dire che dopo una certa percentuale di Mg, l’ulteriore quantità di elemento che si va ad impregnare non va a creare nuova fase attiva alla superficie ma va semplicemente a depositarsi sulla fase già presente. La percentuale in cui tutto il magnesio depositato è presente alla superficie (e quindi effettivamente sfruttabile per la catalisi) rappresenta la percentuale utile alla creazione del “monolayer” (strato singolo) e si può calcolare dal rapporto Mg/Al bulk nel punto di flesso della funzione interpolante, rispettivamente, i punti di ciascuna serie di

catalizzatori nel grafico in figura 9. Per le tre serie di catalizzatori il monolayer si raggiunge per concentrazioni di Mg intorno al 35% (m/m).

L'identificazione delle fasi presenti nei catalizzatori delle tre serie preparate è stata effettuata tramite XRD ed XPS. Gli spettri di diffrazione XRD vengono presentati nelle figure 10-10.6. E' possibile fare un confronto degli spettri 5% e 50% di ciascuna serie con lo spettro del solo supporto di allumina e con quelli di fasi bulk di MgO e idrotalcite (figg. 13 e 13.1) ricavati in lavori precedenti del gruppo della Dott.ssa Karen Wilson [21-22]. In figura 13 il materiale di riferimento per la fase di MgO è nominato "NanoMgO-500".

Per quanto riguarda gli spettri di diffrazione dei campioni "5%" di ciascuna serie non è evidenziabile nessun picco che indichi la presenza di ulteriori fasi rispetto il solo supporto di allumina. Unica eccezione è rappresentata da un debole picco a circa 11° (evidenziato in giallo in fig. 10.3) nello spettro del campione "HT-like, 5%" che potrebbe essere attribuito ad una fase idrotalcite. Come già spiegato in precedenza, ciò non vuol dire che in questi campioni non siano presenti altre fasi rispetto al solo supporto di allumina, ma probabilmente a livelli di concentrazione di Mg così bassi non si sono formate particelle di MgO e/o idrotalcite sufficientemente grandi e di struttura regolare da poter essere rilevate tramite diffrazione dei raggi-X.

I campioni "50%" invece presentano ulteriori picchi rispetto a quelli riscontrati per il solo supporto di γ -allumina. Per il campione "MgO-like, 50%" sono visibili picchi a circa 42.8° , 62.3° e 78.4° (evidenziati in verde in fig. 10.2) attribuibili alla presenza di magnesio ossido. Sono inoltre presenti due deboli picchi a 10.7° e 21.9° attribuibili alla presenza di piccole quantità di idrotalcite. Nel campione "MOD, 50%" sono evidenziabili gli stessi picchi di diffrazione presenti nel campione "MgO-like, 50%" ed attribuibili alla fase di MgO. Non sono invece presenti altri picchi imputabili alla presenza di idrotalcite.

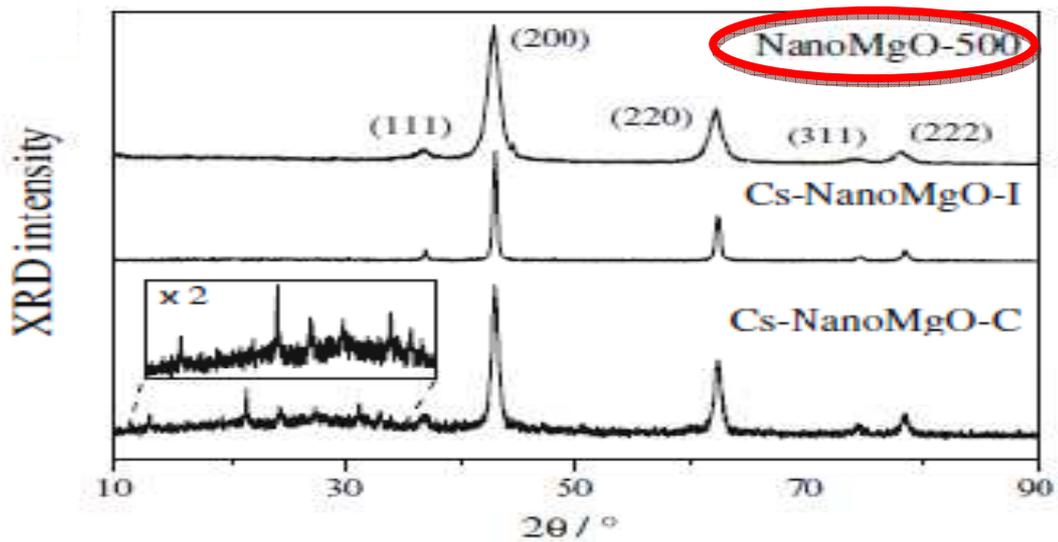


Fig. 13 -Spettro XRD per fasi bulk di Nano-MgO-

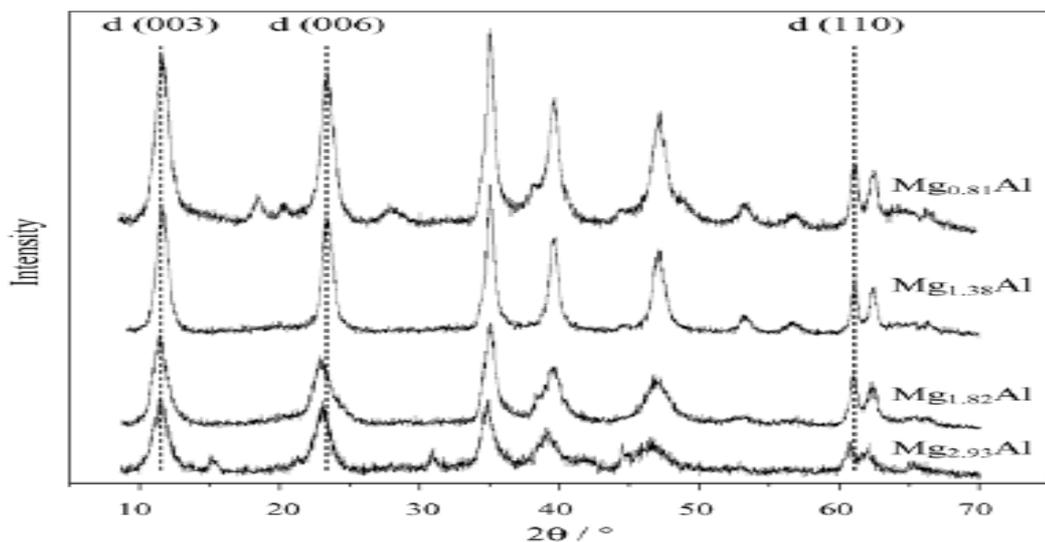


Fig. 13.1 -Spettri XRD per fasi bulk di idrotalcite con diversi rapporti Mg/Al-

E' interessante notare come tutti i picchi attribuibili alla fase di magnesio ossido presentino un'intensità maggiore nel campione "MOD, 50%" rispetto a quelli del campione "MgO-like, 50%. Si ipotizza quindi che con il metodo di calcinazione seguito per la serie "MOD" si sia formata una maggiore quantità di MgO e/o si siano create particelle di magnesio ossido di maggiori dimensioni (meno disperse). Quest'ultima ipotesi è supportata dai dati delle aree superficiali: il campione "MgO-like, 50%" ha un'area doppia rispetto al campione "MOD, 50%" suggerendo che le particelle di magnesio ossido si sono aggregate facendo calare l'area superficiale.

Nel campione “HT-like, 50%”, infine, sono evidenziabili numerosi picchi attribuibili ad una fase idrotalcite mentre non sono evidenziabili picchi imputabili alla presenza di magnesio ossido. Gli stessi campioni “50%” di ciascuna serie di catalizzatori sono stati analizzati tramite spettroscopia fotoelettronica a raggi-X (XPS) (figg. 10.7-10.9). Per il campione “MgO-like, 50%” si è riscontrata una superficie composta da magnesio carbonato (58%) e magnesio ossido (42%). Il contenuto di magnesio carbonato, derivante dalla reazione tra CO₂ atmosferica e siti basici dei catalizzatori, sembra piuttosto elevato. Va comunque notato che il campione di riferimento utilizzato per il MgCO₃ è in realtà un magnesio carbonato basico, in cui la presenza di Mg(OH)₂ potrebbe falsare l’analisi data la sua struttura analoga a quella del magnesio ossido. Il campione “MOD, 50%” presenta invece il 7% di magnesio carbonato e il 93% di MgO. Il campione “HT-like, 50%” presenta invece una composizione superficiale pari al 53% in magnesio ossido e al 47% in idrotalcite.

Riassumendo dai dati ottenuti si può affermare che in tutti i campioni è evidenziabile la presenza della fase di γ -allumina che costituisce il supporto. Inoltre, il campione “MgO-like, 50%” è costituito principalmente da magnesio ossido e piccole percentuali di idrotalcite ed alla superficie sembra esser presente anche una quantità rilevante di magnesio carbonato. Il campione “MOD, 50%” è invece formato da solo magnesio ossido e una piccola quantità di magnesio carbonato alla superficie. Infine, il campione “HT-like, 50%” è costituito principalmente da una fase idrotalcite anche se alla superficie sembrano esser presenti fasi di magnesio ossido e idrotalcite circa al 50%. Dato che nello spettro XRD di quest’ultimo campione non è tuttavia presente alcun picco per il magnesio ossido, bisogna concludere che la fase di magnesio ossido deve essere presente sottoforma di composto amorfo o costituito da particelle estremamente piccole (fortemente disperse).

Lo studio del numero e della forza dei siti basici presenti nei catalizzatori preparati è stato eseguito tramite titolazioni a pulsioni e TPD con biossido di carbonio (figg. 8-8.3 e tabb. 8-8.2). Per la serie “MgO-like” si può concludere che vi è proporzionalità tra la percentuale di magnesio ed il numero dei siti basici per grammo di catalizzatore. Il campione “MOD, 50%” presenta un numero di siti basici molto maggiore del campione “MgO-like, 50%” nonostante le analisi XRD ne rivelino una composizione analoga. Da

notare però che dalle analisi XPS si era notato un forte contenuto di magnesio carbonato nel campione “MgO-like, 50%” che potrebbe aver contribuito al calo del numero di siti basici titolabili. Al momento delle analisi dei siti basici infatti, i campioni “MgO-like” erano stati preparati da circa 2 mesi mentre quelli della serie “MOD”, solo da pochi giorni. Nel lungo periodo di stazionamento dei catalizzatori “MgO-like, n%” nell’essiccatore, una certa quantità di CO₂ atmosferica potrebbe aver reagito con la superficie dei catalizzatori, disattivandone i siti basici. Il campione “HT-like, 50%” infine è quello che presenta la maggior quantità di siti basici. L’alto contenuto di siti basici per le serie di catalizzatori “HT-like” rispetto le altre due serie di catalizzatori può essere attribuito alla diversa struttura della fase attiva: probabilmente la formazione della fase idrotalcite crea un maggior numero di vacanze elettroniche o densità elettroniche diverse (rispetto la fase di magnesio ossido) che favoriscono la catalisi. Per quanto concerne la forza dei siti basici, analizzando i desorbimenti in programmata di temperatura è possibile concludere come i siti di maggiore forza basica siano presenti nel campione “HT-like, 50%”. Nelle figure 13.2 e 13.3 vengono mostrate delle analisi TPD per il nano magnesio ossido utilizzato come riferimento e per alcune idrotalciti studiate dal gruppo della Dott.ssa Karen Wilson.

Confrontando le analisi TPD dei campioni sopra riportati con quelli dei campioni “50%” di ciascuna serie dei catalizzatori preparati è interessante notare la corrispondenza tra le rispettive temperature di desorbimento della CO₂. I campioni “MgO-like, 50%” e “MOD, 50%”, che dalle analisi delle fasi attive sembrano essere costituiti principalmente da MgO, presentano dei picchi di desorbimento tra i 100°C e i 200°C, proprio come il nano-MgO di riferimento.

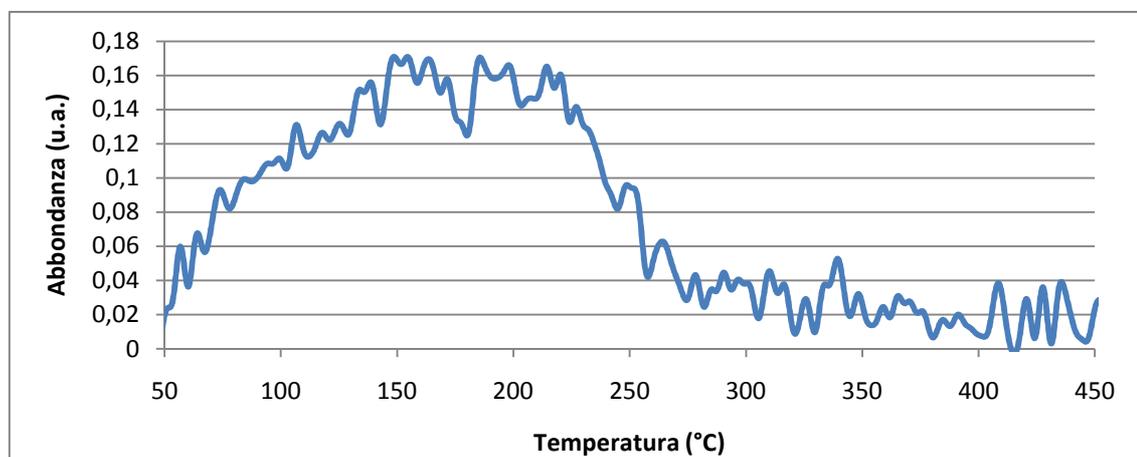


Fig. 13.2 -TPD per il campione Nano-MgO di riferimento-

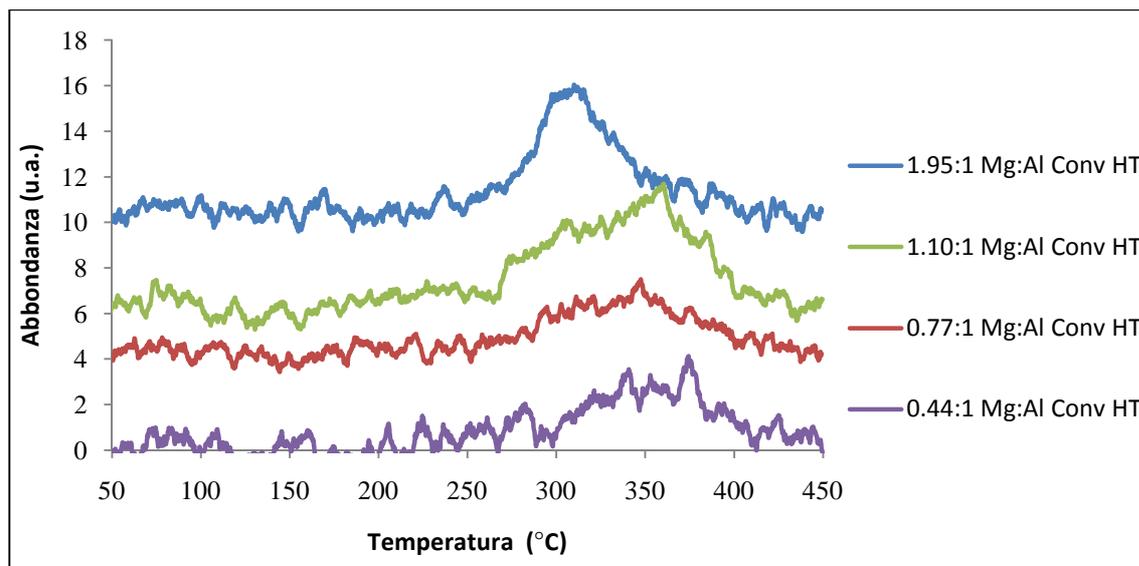


Fig. 13.3 -TPD della CO₂ per diversi campioni di idrotalciti bulk, con diversi rapporti Mg/Al-

Il campione “HT-like, 50%”, che dalle analisi delle fasi attive sembra essere costituito principalmente da una idrotalcite, presenta invece un picco di desorbimento attorno ai 350°C proprio come nel caso delle idrotalciti bulk. Queste ultime osservazioni confermano quindi la presenza rispettiva di fasi magnesio ossido e idrotalcite sulla superficie dei catalizzatori preparati.

14 Reattività

Alla luce di quanto indagato tramite la caratterizzazione dei catalizzatori è possibile chiarire gli andamenti delle reazioni di transesterificazione. I valori di velocità iniziale e conversione alle 24 ore più elevati sono da attribuire alla serie “HT-like” (tab. 5.1.2). Tale serie è infatti quella che presenta il maggior numero di siti basici e di maggiore forza, evidenziando la relazione tra numero di siti basici e capacità catalitica. D’altro canto l’elevata differenza di performance (conversione, TOF e attività -figg. 11-11.5) tra la serie di catalizzatori “HT-like” e le due restanti lascia abbastanza stupiti alla luce del calo di area superficiale imputabile al processo di dealluminazione (fig. 7). Tuttavia i valori di TOF per la serie “HT-like” sono confrontabili con quelli di altre idrotalciti bulk riscontrabili in letteratura [11]. I valori di TOF non sono per di più costanti a parità di serie di catalizzatori, portando a concludere che la capacità catalitica è funzione della morfologia delle particelle di fase attiva disperse sulla superficie dei catalizzatori:

particelle più grandi, ottenibili con percentuali elevate di magnesio, hanno TOF maggiori di particelle più piccole. Analoga conclusione è stata presentata in una pubblicazione precedente della Dott.ssa Karen Wilson [13]. Per quanto riguarda la selettività verso i metilesteri nelle reazioni di transesterificazione del tributirato e del triottanoato si può affermare che c'è una proporzionalità con la percentuale di magnesio presente nei catalizzatori potendo quindi concludere che per ottenere valori di selettività elevati è necessario un alto contenuto di magnesio.

Va notato che il valore della velocità iniziale per il "Nano-MgO" di riferimento nel test di transesterificazione per la serie di catalizzatori "MgO-like" (tab. 5.1.1) è significativamente più basso rispetto a quello delle altre due serie (tab. 5.1.2 e 5.1.3). Anche se si confronta il valore della TOF per i catalizzatori "50 %" di ciascuna serie, per la transesterificazione del tributirato e del triottanoato (figg. 11.1 e 11.4), si nota che il valore della TOF per il catalizzatore "MgO-like, 50%" non presenta un uguale andamento nel caso del tributirato rispetto a quello del triottanoato, mentre lo stesso andamento è verificato per tutti gli altri catalizzatori. Questi due fattori fan pensare che ci possano essere stati problemi di inquinamento dei reagenti e/o di controllo della temperatura e/o agitazione durante il test della serie di catalizzatori "MgO-like". Per motivi di tempo non è però stato possibile ripetere il test in questione.

15 Leaching

La lisciviazione delle fasi attive dalla superficie dei catalizzatori verso la soluzione reagente è stata studiata secondo la procedura riportata al paragrafo 4.12. Tale metodo non è rigoroso dato che dopo la centrifugazione una certa quantità di catalizzatore potrebbe disperdersi nuovamente nel surnatante. Inoltre, il test di leaching viene svolto impiegando un volume di 20 ml di metanolo, quantità maggiore di quella utilizzata nei test di transesterificazione con catalizzatori e questo potrebbe portare ad una diluizione della quantità di fase attiva persa dalla superficie dei catalizzatori. D'altro canto, l'impiego di 20 ml di metanolo è necessario per evitare il prelievo del catalizzatore insieme alla soluzione surnatante. Una analisi più rigorosa sarebbe effettuabile tramite assorbimento atomico, non disponibile al momento

dell'analisi. Ad ogni modo, dagli andamenti ottenuti per i test sul leaching (figg. 12.1-12.3) e dalle analisi EDX sui catalizzatori spenti (tab. 12) si può certamente concludere che le fasi depositate sui catalizzatori "MgO-like, 50%" e "MOD, 50%" hanno gravi problemi di lisciviazione, mentre le fasi presenti sul catalizzatore "HT-like, 50%" danno problemi di leaching di importanza molto inferiore. Dai dati ottenuti dalla caratterizzazione dei catalizzatori si può inoltre ipotizzare che la fase di magnesio ossido presente nei catalizzatori "MgO-like" e "MOD" dia luogo ad un leaching più importante nel caso della serie "MOD" perché il magnesio ossido è meno disperso sulla superficie e di conseguenza presenta un'interazione meno efficace col supporto. Il minor leaching della fase idrotalcite, invece, può essere imputato ad un più intimo contatto della fase dispersa con l'allumina costituente il supporto, probabilmente proprio a causa del processo di dealluminazione che consente una "fusione" della fase impregnata con la superficie della γ -allumina.

Conclusioni

L'obiettivo di questa tesi sperimentale è la sintesi di fasi magnesio ossido e idrotalcite supportate su allumina, quali nuovi catalizzatori per la sintesi di biodiesel. La domanda energetica mondiale richiede infatti nuovi combustibili provenienti da fonti rinnovabili ed alternativi al petrolio per far fronte al suo progressivo esaurimento ed alle problematiche ambientali ad esso correlate. I catalizzatori sono indispensabili a rendere la sintesi economicamente realizzabile consentendo di mantenere il prezzo del combustibile finale attorno a valori comparabili con quelli dei carburanti derivati dal petrolio.

Tutti i catalizzatori sono stati preparati a partire dai medesimi precursori, a loro volta ottenuti tramite wet-impregnation di allumina commerciale. Successivamente, sfruttando diverse tecniche di calcinazione dei precursori, si è cercato di generare le fasi attive volute. In particolare per la preparazione della fase idrotalcite si è sfruttato un processo comunemente impiegato per la sintesi delle zeoliti: la dealluminazione via vapor d'acqua. I catalizzatori preparati sono stati caratterizzati con molteplici tecniche analitiche che hanno permesso di chiarirne la morfologia e la composizione delle fasi attive. Dai dati raccolti è possibile concludere che i diversi processi di calcinazione dei precursori hanno effettivamente consentito la sintesi delle fasi attive ricercate.

Tra i catalizzatori sintetizzati, la fase idrotalcite su allumina presenta le migliori performance catalitiche, con valori di velocità iniziale di reazione, conversione, selettività, TOF ed attività confrontabili (e talvolta migliori) col catalizzatore commerciale di magnesio ossido usato come riferimento. Le migliori performances dei catalizzatori "HT-like" rispetto a quelli delle altre due serie di catalizzatori e' probabilmente da imputare alla diversa morfologia delle fasi attive ed alla creazione di particolari densita' elettroniche nella fase idrotalcite in grado di favorire la catalisi.

Lo studio della lisciviazione delle fasi attive ha portato a concludere che le fasi di magnesio ossido presentano una importante perdita di fase attiva dal catalizzatore, rendendo questi sistemi meno interessanti per ulteriori applicazioni. La fase idrotalcite non presenta invece importanti fenomeni di leaching, probabilmente grazie al processo di dealluminazione che ha consentito una migliore "fusione" della fase attiva con il supporto di allumina.

All'interno del gruppo di ricerca della Dott.ssa Karen Wilson e del prof. Adam Lee, sono attualmente in corso ulteriori analisi sui catalizzatori preparati in questo progetto sperimentale al fine di chiarirne ulteriormente la composizione.

Bibliografia

- [1] Energy Conversion and Management 51 (2010) 1412–1421
- [2] Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2010) 200–216
- [3] Bioresource Technology 102 (2011) 2151–2161
- [4] Energy Policy 37 (2009) 4251–4258
- [5] Bioresource Technology 100 (2009) 2828–2831
- [6] Sharma YC et al. Eco friendly synthesis of biodiesel: A review. Fuel (2010)
- [7] O. Levenspiel, Chemical reaction engineering, 3rd edition, J. Wiley & Sons, 1999
- [8] Energy & Fuels 2008, 22, 207–217
- [9] Chimica inorganica, seconda edizione, J.E. Huheey et al., Piccin ed., 1999
- [10] Applied Catalysis A: General 287 (2005) 183–190
- [11] Journal of Catalysis 254 (2008) 190–197
- [12] E. Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 3009–3014
- [13] Green Chem., 2009, 11, 265–268
- [14] Watkins RS, Lee AF, Wilson K (2004) Green Chem 6:335
- [15] Cantrell DG, Gillie LJ, Lee AF, Wilson K (2005) Appl Catal A 287:183
- [16] Applied Catalysis A: General 339 (2008) 45–52
- [17] Applied Catalysis B: Environmental 61 (2006) 35–45
- [18] Analisi chimica strumentale e tecnica, Amandola G., Terreni V., Edizioni Zanichelli, 1999
- [19] Chemical Engineering Journal 145 (2009) 468–474
- [20] Chemical Engineering Journal 168 (2011) 333–340
- [21] Top Catal (2010) 53:737–745
- [22] Applied Catalysis A: General 287 (2005) 183–190
- [23] Chimica analitica strumentale, K. A. Rubinson, Ed. Zanichelli, 2002
- [24] Spectroscopy in Catalysis, 3rd edition, J.W. Niemantsverdriet, Willy-VCH, 2007
- [25] Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 104 (1999) 1–29

- [26] Quantachrome corporation, gas sorption analyzer, user manual (ver. 3.11)
- [27] E.P. Barrett, L.G. Joyner and P.P. Halenda, J. Amer. Chem. Soc., 73, 373 (1951)
- [28] Phys. Chem. Chem. Phys., B. Moulin et al., (2011) DOI: 10.1039/c0cp02767g
- [29] G. Zhang, H. Hattori and K. Tanabe, Appl. Catal., A, 1988, 36, 189.
- [30] Casa XPS Manual 2.3.15, rev. 1.3, Orange book (CasaXPS software ltd.)
- [31] Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry, Volume III, applications
- [32] European Commission, Directive 2003/30/EC of the European Parliament and the Council on the Promotion of the use of Biofuels or other Renewable Fuels for Transport - <http://ec.europa.eu>-
- [33] European Commission, Report on the Progress made in the use of Biofuels and other renewable Fuels in the Member States of the European Union - <http://ec.europa.eu>-
- [34] E. Lotero, Y. Liu, D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce and J. G. Goodwin, Jr., Industrial and Engineering Chemistry Reviews, 2005, 44, 5353-5363.
- [35] U. Schuchdardt, R. Serchelt and R. M. Vargas, Journal of the Brazilian Chemical Society, 1998, 9, 199-210.
- [36] K. Narasimaharao, A. F. Lee and K. Wilson, Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 2007, 1, 19-30.
- [37] S. Fernando, K. P, R. Hernandez and S. J. Jha, Energy, 2007, 32, 844-851.